

京都大学	博士 (理 学)	氏名	森山 隼人
論文題目	Ligand Design and Exploration of Electronic Properties Based on Dinuclear Platinum Complexes (白金二核錯体を基盤とした配位子設計と電子物性の探索)		
(論文内容の要旨)			
<p>多核金属錯体は適切な配位子設計を行うことで構造・物性の精密制御が可能であり金属間相互作用などに由来する特異な電子・磁気物性を発現することから、機能性材料開発の研究が精力的になされてきた。中でもジチオカルボン酸配位子を有する白金二核(ダイマー)錯体は、電気伝導性を示す混合原子価一次元鎖錯体(MMX-chain)の構成ユニットとして知られている。本研究では、置換基が導入されたジチオカルボン酸配位子を有する白金ダイマー錯体群の新規合成、さらに置換基導入に起因する新規な構造および電子物性の開拓を目的とした。置換基由来の多点相互作用が生じることで、MMX-chainが高次の構造へ拡張され、それによる新規の電子状態の発現が期待できる。</p>			
<u>(1)異なる配位能を有するジチオカルボン酸の合成</u>			
<p>末端にメチルエステル基やカルボキシ基を有する脂肪族ジチオカルボン酸の合理的な合成法を開発した。Lawesson試薬のエステルおよびチオエステルに対する反応性の違いを利用することで、末端メチルエステル基を有するチオエステルから、対応するジチオエステルが得られ、その後の加水分解により目的のジチオカルボン酸が得られる。本手法により、8種類の新規ジチオカルボン酸の系統的合成に成功した。このような配位能の異なる置換基をジチオカルボン酸に導入することで、異なる金属イオンへの選択的な配位が可能となり、高次の構造を有する金属錯体の実現が期待される。</p>			
<u>(2)置換基が付与されたジチオカルボン酸配位子を有する白金ダイマー錯体の合成</u>			
<p>溶媒熱合成法や電解合成法を用いることで、シアノ基が付与されたジチオカルボン酸配位子を有する白金二価および三価ダイマー錯体を新規に合成し、単結晶X線構造解析からそれらの構造を明らかにした。結晶中において、導入されたシアノ基は新たなπ-π相互作用や水素結合を生み出し、多孔構造やレイヤー構造の構築に大きく寄与していることが明らかになった。Ramanおよび電子吸収スペクトル測定、密度汎関数法(DFT)を用いた理論計算から、白金ダイマー構造に由来する特徴的な振動モードおよび電子吸収帯を観測した。</p>			
<u>(3)一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX-chain)の電子状態に対する配位子効果</u>			
<p>末端メチルエステル基が付与された嵩高いジチオカルボン酸配位子を有する MMX-chain を新規に合成し、単結晶 X 線構造解析からその一次元鎖構造を明らかにした。温度可変の電気伝導度および磁化率測定から、従来の MMX-chain と比較して非常に低い電気伝導性と非磁性であることが観測された。これらの結果から、電子状態は交互電荷分極 (ACP) 相 ($-\text{Pt}^{2+}-\text{Pt}^{3+}-\text{I}^{-}-\text{Pt}^{3+}-\text{Pt}^{2+}-\text{I}^{-}$) に帰属され、室温での純粋な ACP 相が初めて確認された。嵩高い置換基による立体障害は、その一次元鎖内に歪みを誘発して鎖内の白金ダイマー間の白金-白金間距離を伸長させ、その結果、白金ダイマーの d_{σ} 軌道とヨウ素の p_z 軌道の重なりが減少し、電気伝導性が大幅に低下したと考えられる。この歪みの効果は、従来の MMX-chain の数倍大きい線熱膨張係数からも確認された。このような配位子設計は、低次元物質において構造歪みを伴った新たな電子状態を開拓する指針となると期待される。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、金属間相互作用に由来して特異な物性を発現する多核金属錯体に注目し、遷移金属錯体としては例外的に高い電気伝導性を示すジチオカルボン酸配位子を有する白金ダイマー錯体群に関する研究を行っている。ジチオカルボン酸配位子に様々な置換基を導入する白金ダイマー錯体群の新規合成法を確立し、それらの構造と電子物性に対する置換基の効果を明らかにしている。

まず、申請者は末端にメチルエステル基やカルボキシ基を有する脂肪族ジチオカルボン酸の合理的な新規合成法を開発している。従来のジチオカルボン酸の合成法では自己反応を起こすため、このような置換基を導入することは困難であった。本研究では、片方のカルボキシ基がメチルエステルで保護されたジカルボン酸を出発物質としてもう片方のカルボキシ基をチオエステル化し、Lawesson試薬のエステルおよびチオエステルに対する反応性の違いを利用することで、末端メチルエステル基を有するジチオエステルを合成し、さらに水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムによる選択的な加水分解を通して目的のジチオカルボン酸を合成することに成功している。このように異なる配位能を有するジチオカルボン酸の合理的な合成法を初めて確立したことにより、異なる金属イオンとの選択的配位を通じた高次の構造を有する金属錯体への展開が可能になった点で大変意義深い。

続いて、申請者は溶媒熱合成法や電解合成法などを駆使しつつ、シアノ基が付与されたジチオカルボン酸配位子を有する新規白金二価および三価ダイマー錯体を合成し、単結晶X線回折測定からそれらの構造を明らかにしている。導入されたシアノ基が効果的に多点相互作用を生み出すことで、白金二価ダイマー錯体においては多孔構造、白金三価ダイマー錯体においてはレイヤー構造が形成されていることを見出している。白金ダイマー構造に特徴的な振動モードや電子吸収帯は、Ramanおよび電子吸収スペクトル測定、DFT計算の結果から確認されている。

さらに、申請者は末端に嵩高いメチルエステル基が付与されたジチオカルボン酸配位子を有する白金ダイマー錯体がヨウ素によって架橋された新規一次元鎖錯体(MM X-chain)を合成している。鎖方向の電気伝導度が従来の置換基のないMMX-chainと比較して非常に低いこと、非磁性であること、そして鎖内の白金の価数配列を考慮すると、得られたMMX-chainの電子状態は交互電荷分極(ACP)相に帰属されている。ACP相はスピンパイエルス状態の一種で一般に低温で観測されるが、これは室温付近において純粋なACP相が観測された初の例である。構造歪みを伴うACP相の安定化には、導入した嵩高い置換基の立体障害によって鎖内に歪みが誘発されることが起因することを見出している。また、歪みの効果は従来の置換基のないMMX-chainよりも数倍大きな線熱膨張係数からも確認された。本研究は、MMX-chainの電子状態に対する配位子効果の知見を深めるうえでインパクトの大きな成果であると言える。

以上、申請者は種々の置換基が導入されたジチオカルボン酸配位子を有する白金ダイマー錯体群を合成し、新規の構造や電子状態の探索を行った。置換基が導入されたジチオカルボン酸の合理的な新規合成戦略を確立し、白金ダイマー錯体およびMMX-chainの詳細な構造、電子状態と配位子効果を明らかにした。これらの知見は、金属錯体を基盤とする材料科学の分野において、置換基修飾による物性変化や新規物性発現等の新たな指針を切り拓くものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降