

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	Liang Hao
論文題目	Studies on the Dimensional Extension of Halogen-Bridged Transition-Metal Chain: Nanotube and Three-Dimensional Network (ハロゲン架橋遷移金属鎖の次元拡張に関する研究：ナノチューブと三次元ネットワーク)		
(論文内容の要旨)			
<p>一次元ハロゲン架橋混合原子価遷移金属錯体(MX-chain)は、金属イオンのd_{z^2}軌道とハロゲン化物イオンのp_z軌道からなる一次元電子系を有しており、金属イオンや有機配位子、対アニオン等の構成要素を置換することにより電子状態を系統的に制御可能であることから、長年盛んに研究が行われてきた化合物群である。近年、次元交差領域における物性開拓の観点から、MX-chainを拡張して複数の一次元鎖を結合した二本鎖ladder型(MX-ladder)やあみだくじ状の無限鎖二次元シート(MX-ghost-leg)、そして四本鎖四角柱ナノチューブ型(MX-tube)等の多彩な次元拡張型のMX錯体が合成され、鎖の本数に依存した特異な電子状態や、内空間における特異な水分子クラスターの形成に起因する超プロトン伝導性が見出され注目が集まっている。本研究では、低次元電子系を舞台とする次元拡張による新電子相の開拓の観点から、長鎖アルキル基を有するカウンターアニオンを用いた可溶性の四本鎖ナノチューブ(MX-tube)の合成と物性探索、及び前例の無い三次元ネットワーク構造を持つ新規の次元拡張型MX錯体の合成と配位子修飾による物性探索を行った。</p> <p>申請者はまず、長鎖アルキル基を有するカウンターアニオンを用いた可溶性四本鎖MX-tubeの合成に取り組み、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン(dbs⁻: C₁₈H₂₉SO₃⁻)を対アニオンに有する新規の四本鎖MX-tube錯体、[Pt(en)(bpy)X]₄(dbs)₈·nH₂O (en = ethylene diamine; bpy = 4,4'-bipyridine; X = Br, I)の合成に成功した。得られた粉末試料の放射光X線粉末回折リートベルト解析から、ナノチューブ骨格の周りをdbs⁻アニオンが取り囲んだ特異なバンドル状の結晶構造を有していることが確認され、得られた試料はクロロホルムに対して高い溶解性を示した。溶液のUV-visスペクトルにおいてはPt²⁺→Pt⁴⁺の原子価間電荷移動遷移(IVCT)の吸収帯が観測され、ナノチューブ構造が保持されていることを明らかにした。さらには透過型電子顕微鏡観察により、ナノチューブのバンドル構造を明瞭に観測することにも成功した。</p> <p>続いて、申請者は三次元的に次元拡張された新規のMX型錯体の合成に取り組み、サイズ的に小さな環状白金錯体をヨウ素により酸化的高分子化することで、三次元ネットワーク型次元拡張MX錯体、[Pt(en)(dppe)I]₂(NO₃)₄·3H₂O (dppe = 1,2-Di(4-pyridyl)ethane)の合成に成功した。この化合物では環状錯体がキラルならせん構造を形成し高分子化することで三次元ネットワーク構造を形成していることが明らかになり、X線散漫散乱解析と紫外可視分光、Raman分光測定から、隣接するMX鎖同士で二価四価のPtイオンの価数が逆位相的に並んだ特徴的な電荷配列状態となっていることが明らかになった。さらに、申請者はヒドロキシ基を導入した配位子から同様の三次元ネットワーク型次元拡張錯体[Pt(en)(mdpyg)]₂(NO₃)₄·3H₂O (mdpyg = meso-α, β-Di(4-pyridyl)Glycol)の合成にも成功し、これらが同型構造を有すること、またヒドロキシ基の導入により高いプロトン伝導性を示すこと明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本研究で申請者は、低次元電子系を舞台とする次元拡張による新電子相の開拓の観点から、長鎖アルキル基を持つアニオンを用いた可溶性の四本鎖ナノチューブ(MX-tube)の合成と薄膜化、及びこれまでに報告例の無い三次元ネットワーク構造を持つ次元拡張型MX錯体の合成と物性探索に取り組んだ。

申請者はまず、長鎖アルキル基を有する界面活性剤系のアニオンであるドデシルベンゼンスルホン酸イオン($\text{dbs}^-: \text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$)を対アニオンに有する新規の四本鎖MX-tube錯体、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{X}]_4(\text{dbs})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (en = ethylenediamine; bpy = 4,4'-bipyridine; X = Br, I)の合成に成功した。得られた粉末試料の放射光粉末X線回折測定によるリートベルト解析から、ナノチューブ骨格の周りを dbs^- アニオンが取り囲んだ特異なバンドル状の結晶構造を有していることが確認された。次に得られた粉末試料の溶解性を検討したところ、各種の有機溶媒に対して溶解性を示し、特にクロロホルムに対して高い溶解性を示した。溶液のUV-visスペクトルにおいては $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$ の原子価間電荷移動遷移(IVCT)に帰属される明瞭な吸収帯が観測されたことから、クロロホルム中においてもナノチューブ構造が保持されていることが確認された。クロロホルム溶液を滴下したグリッドを用いた透過型電子顕微鏡観察においてはナノチューブのバンドル構造が観測され、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)像においては、1本の長さが50~100 nm程度のほとんど孤立したナノチューブ構造を直接観察することにも成功した。これは、電子顕微鏡によりバンドル構造や孤立したチューブ構造が観測された金属-有機ナノチューブの初の例である。さらにはキャスト法により、Si基板上に錯体ナノチューブ薄膜を得ることに成功し、キャストする溶液の濃度により薄膜の厚みがバンドル1層分/2層分と変化していることも明らかになった。

次に、申請者は三次元的に次元拡張された新規のMX型錯体の合成に取り組んだ。銅酸化物ラダー化合物系においては構成する一次元鎖の本数により物性が変化することが報告されているものの、構造的に剛直な酸化物系の化合物は、高温・高压等を必要とする合成条件の厳しさにより、自在に一次元→二次元→三次元と構造の次元性を変化させることが困難である。本研究で申請者は、これまでの類似の研究で用いられているものよりサイズの小さな環状白金錯体を用いてこれをヨウ素で酸化的高分子化することにより、三次元ネットワーク型次元拡張MX錯体、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{dppe})]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (dppe = 1,2-Di(4-pyridyl)ethane)を合成することに成功した。単結晶X線結晶構造解析から、この錯体では白金環状錯体がらせん構造を作りながら高分子化することで三次元ネットワークを構築した特異な結晶構造を有することが明らかとなった。これは、三次元的に次元拡張されたMX錯体の初の例である。また、X線散漫散乱解析と分光測定を併用することにより、構成する一本のMX鎖内は電荷密度波状態(CDW: $\cdots \text{Pt}^{2+} \cdots \text{I} - \text{Pt}^{4+} - \text{I} \cdots$)であり、結晶内においては隣接するMX鎖同士でこれらが逆位相的に配列した特異な電荷配列状態となっていることを明らかにした。

さらに、申請者は、先の三次元ネットワーク型MX錯体の dppe 配位子にヒドロキシ基(-OH)を導入した新規錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{mdpyg})]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mdpyg = meso- α, β -Di(4-pyridyl)Glycol)を合成することに成功した。粉末X線回折パターンを用いたリートベルト解析から、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{dppe})]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同型の結晶構造を有している事が明らかになった。また、交流インピーダンス法によりプロトン伝導性について検討したところ、45 °C、相対湿度95%において、 $2.33 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という高いプロトン伝導性を示した。これは、ヒドロキシ基を持たない同型の三次元ネットワーク錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{dppe})]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の伝導性より一桁ほど高く、導入されたヒドロキシ基が効果的なプロトンソースとして働いていることを示唆している。

以上のことから、本研究では多彩な次元拡張型MX型化合物の合成に成功し、その結晶構造だけでなく、電子状態や特異な物性を見出すことで低次元電子系における新たな研究分野を切り拓くことに成功している。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。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7月10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