

論文の内容の要旨

論文題目 長鎖アルキル基の導入によるハロゲン架橋一次元
混合原子価白金錯体の構造制御と新規物性

氏名 平 理子

金属錯体分子を集積させた集積型金属錯体は、分子単独では実現できなかった、新しい物性、反応性、機能を発現すると期待される。典型的な集積型金属錯体の一つであるハロゲン架橋一次元混合原子価白金錯体は、錯体分子間の白金間距離に混合原子価状態が依存する特徴をもつ。この特徴を応答性に生かすことを念頭に、本研究では、長鎖アルキル基の導入により、分子ファスナー効果で締めつけ、集積度を上げた一次元混合原子価錯体の構築を目指した。また、長鎖アルキル基の導入により、有機分子の構造柔軟性等の付与も期待できる。その一つとして、長鎖アルキル基で逆二分子膜型構造を構築し、イオン性である本錯体系でのサーモトロピック液晶性発現も目的として研究を行った。

本研究で対象としたハロゲン架橋一次元混合原子価白金錯体は、原子価の異なる白金錯体分子が、電荷移動相互作用、ならびに対イオンとの水素結合によって交互に一次元に並んだ集積構造を形成した化合物群である。これまで、対イオンに長鎖アルキル基を持った塩の系統的な結晶構造と混合原子価状態の研

究はなされていなかった。

第2章「塩素架橋錯体アルカンスルホン酸塩の構造」においては、アルカンスルホン酸イオン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SO}_3^-$ を対イオンとして、新しく11種類の塩素架橋一次元混合原子価白金錯体アルカンスルホン酸塩を合成し、結晶構造および原子価間電荷移動 (IVCT) 吸収帯の比較から、集積構造や混合原子価状態に対する分子ファスナー効果を検討した。

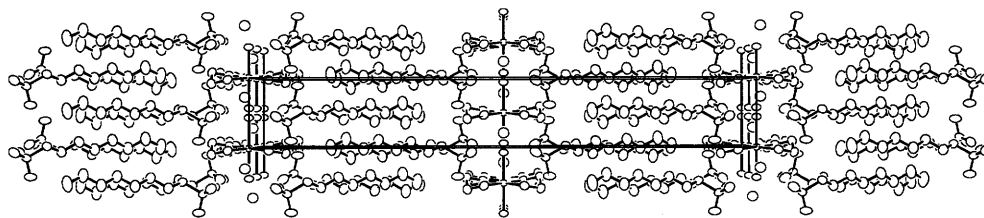


図1 Cl-8の結晶構造

合成の結果、炭素数6~16のアルカンスルホン酸塩

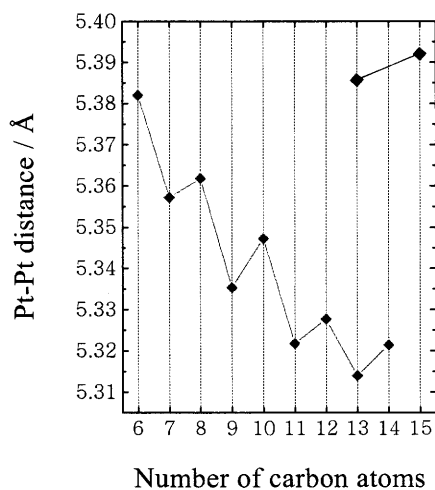
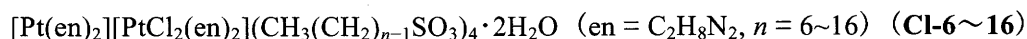


図2 Cl-6~14の白金間距離

が得られ、Cl-6~15の結晶化に成功した。これらは、かさ高いアルキル基を持つイオンを対イオンとした、最初のハロゲン架橋一次元混合原子価白金錯体である。構造解析の結果、Cl-6~14の9つは同形構造であることがわかった。代表としてCl-8を図1に示すように、その集積構造は白金鎖に対して垂直方向に伸びた長鎖アルキル基が集積した有機層と、白金鎖と対イオンの SO_3 部位で作られる白金錯体層が交互

に積層するラメラ構造をとっていた。図2に見られるように、**CI-6~14**の白金間距離はアルキル基の炭素数の増加に伴って短縮し、さらに、明らかな炭素数についての偶奇効果を示した。同形構造であり、アルキル基の炭素数以外に構成要素に差異がない構造において、白金間距離にアルキル基の炭素数依存性が見られたのは、分子ファスナー効果がこのアルカンスルホン酸塩の結晶の集積構造に働いているからであると結論できる。これは、一次元金属錯体系において、分子ファスナー効果により金属原子間距離が短縮することを示した初めての例である。

CI-6~14の混合原子価状態について、構造パラメータ δ ($= \text{Pt}^{\text{IV}}-\text{X} / \text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{X}$)と単結晶偏光吸収スペクトルを比較検討した。図3に示した**CI-6, 8, 10, 12, 14**のIVCT吸収帯の低エネルギー側の吸収端は、炭素数の増加に伴い、低エネルギー側にシフトしていた。この結果は、炭素数の増加に伴い白金間の相互作用が強くなっていることを示している。これは、分子ファスナー効果により、白金間距離の変化を通して、混合原子価状態を制御できたことを表している。

炭素数13と15のアルカンスルホン酸塩は、**CI-6~14**と異なる集積構造であった。**CI-13**は多形があり、*をつけて区別した。**CI-13***と**CI-15**は同形である。図2に示すように、赤で示した**CI-13*, 15**の白金間距離は、**CI-6~14**の中で最も長い**CI-6**の白金間距離よりも長い。アルキル鎖の集積構造は類似していたが、白金鎖との幾何学的配置が異なっていた。その差異が分子ファスナー効果の違いに現れると考えられる。

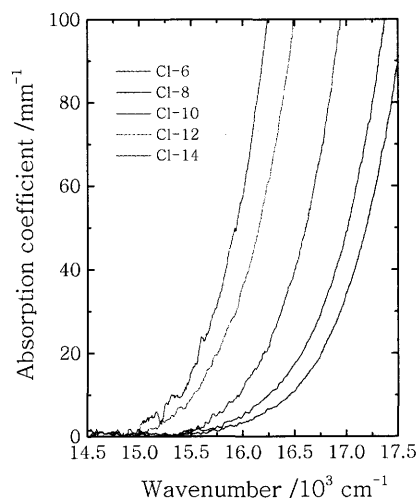


図3 **CI-6, 8, 10, 12, 14**の単結晶偏光吸収スペクトル

第3章「臭素架橋錯体アルカンスルホン酸塩の構造」においては、架橋ハロゲンを臭素に変え、合成と構造解析を行ない、混合原子価状態と分子ファスナー効果を検討した。加えて塩素架橋錯体との比較も行った。

合成、結晶化の結果、炭素数 6~11 のアルカンスルホン酸塩 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6\sim 11$) (**Br-6~11**) の単結晶が得られた。構造解析の結果、アルキル基の炭素数が偶数 (**Br-6, 8, 10**) と奇数 (**Br-7, 9, 11**) で、異なる結晶構造をとっていることがわかった。**Br-6, 8, 10** は **Cl-6~14** と同形で、図4に示すように、炭素数の増加に伴って白金間距離は短縮した。

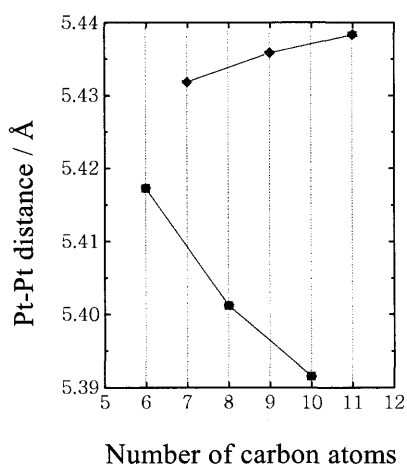


図4 **Br-6~16** の白金間距離

また、混合原子価状態も白金間の相互作用が強まる傾向を示した。一方、**Br-7, 9, 11** の白金間距離は、**Br-6, 8, 10** に比べて長く、炭素数の増加に伴い長くなっていた。これは、**Cl-13*, 15** と同様の炭素数依存性である。**Br-7, 9, 11** のアルキル鎖と白金鎖の幾何学的配置が、**Cl-13*, 15** に類似していた。これらの結果は、一次元混合原子価白金錯体の白金間距離は、アルキル基の集積構造、ならびに、その白金鎖との幾何学的配置の関係に支配されていることを示している。

第4章「塩素架橋および臭素架橋錯体アルカンスルホン酸塩の物性」においては、塩素架橋及び臭素架橋一次元混合原子価白金錯体のアルカンスルホン酸塩の熱応答について調べた。また、新たに発見した力学的応答現象について記述した。

熱測定、粉末 X 線回折の結果から、アルカンスルホン酸塩は、加熱による結晶水の脱離により混合原子価状態がクラス II からクラス I へ変化し、室温に戻すと、混合原子価状態が再構築することがわかった。この熱応答性は、長鎖ア

ルキル基の集積構造導入により、構造の還元性が得られたことを示唆している。また、粉末試料を一方向に擦りつけると、単結晶に類似した光学的異方性を獲得することを発見した。図 5(a)では IVCT 吸収帯に起因する濃青色が見られ、(b)では見られず、二色性を示した。このことは、擦りつけたことにより、その方向と垂直な方向に白金鎖が配向したことを示している。その他、摩擦によって色が消失する現象も発見した。これらは、これまで結晶性固体では知られていない新規な力学的応答性である。これらの現象も長鎖アルキル基の導入によって得た応答性と考えられる。

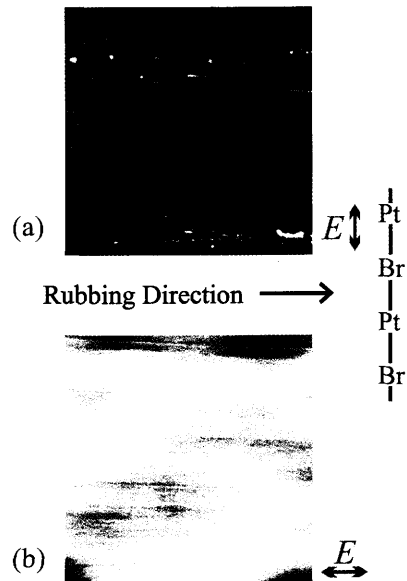


図 5 Br-8 粉末の偏光顕微鏡写真
擦りつけた方向と偏光の電場ベクトル(E)が垂直な場合(a)と平行な場合(b)

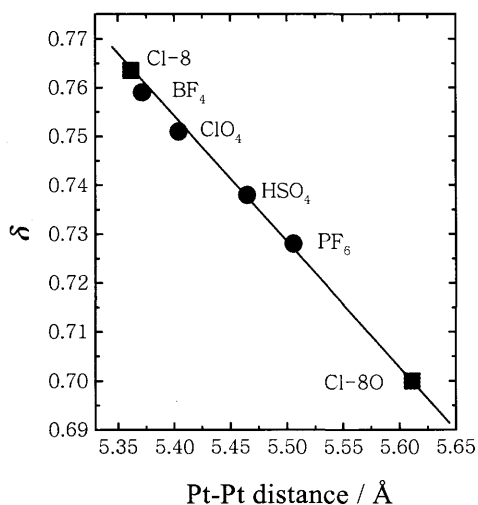


図 6 Cl-80, Cl-8 および無機酸塩の白金間距離と混合原子価状態の関係

第 5 章「塩素架橋錯体アルキル硫酸塩の構造と物性」においては、長鎖アルキル基と SO_3 部位の間に、可動部となる O 原子を挿入したアルキル硫酸イオンを対イオンとした塩素架橋一次元混合原子価白金錯体を研究対象とした。

結晶化に成功したオクチル硫酸塩 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cl-80) の構造解析の結果、図 6 に示すように、白金間距離は同じ

炭素数 8 の **CI-8** よりもかなり長く、また、構造パラメータ δ も小さく、混合原子価状態の白金間相互作用が弱くなっていた。**CI-80** のアルキル基の集積構造は、アルカンスルホン酸塩との類似性が見られたが、白金錯体層への SO_3 部位の幾何学的配置が異なっていた。**CI-80** において白金間距離が長くなっていたのは、O 原子がちょうどいい役割を果たし、アルキル鎖層と白金鎖がそれぞれ独立に集積した結果、分子ファスナー効果が働かなかつたためと考えられる。

第 6 章「塩素架橋錯体スルホコハク酸ジアルキル塩の構造と物性」においては、逆二分子膜型構造の形成を期待して、対イオンに 2 本の長鎖アルキル基を持つスルホコハク酸ジアルキルイオンを導入した塩素架橋錯体について、その結晶構造と液晶性を検討した。

スルホコハク酸ジオクチル塩

$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2\text{CH}_2\text{CHSO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CI-2C8**) の結晶化に成功した。その構造解析の結果、図 7 に示すような、逆二分子膜型構造をとっていることがわかった。結晶は金色に近い金属光沢を示した。白金間距離

$[5.2723(7) \text{ \AA}]$ は **CI-8** $[5.3619(1) \text{ \AA}]$ に比べて大幅に短縮し、IVCT 吸収端も 3000 cm^{-1} 低エネルギー側にシフトしていた。これは、白金間の相互作用が非常に強いことを示している。対イオンが 1 本鎖のアルカンスルホン酸イオンから 2 本鎖のスルホコハク酸ジアルキルイオンになったことにより、有機層の幅が 2 倍になったことが、分子ファスナー効果をより強くしたためと解釈できる。

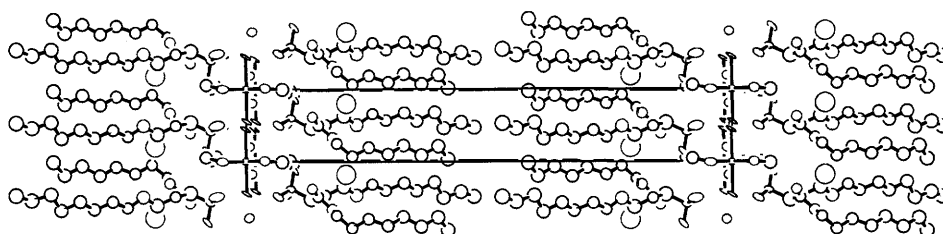


図 7 **CI-2C8** の結晶構造

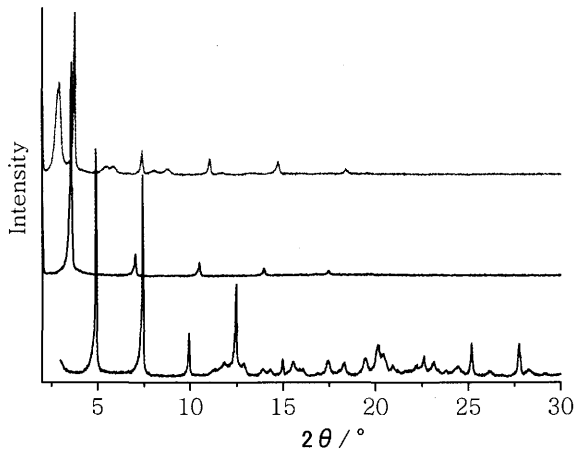


図 8 Cl-2C8 の加熱前の室温, 150 °C, 室温に戻した直後の X 線回折パターン

る大変珍しい例である。対イオンに 2 本の長鎖アルキル基を持つスルホコハク酸ジアルキルイオンを導入した結果、期待通りの逆二分子膜型構造を構築でき、液晶性を発現させることができた。

以上、本研究では、対イオンに長鎖アルキル基を導入して、単結晶化に成功した 19 種類のハロゲン架橋一次元混合原子価白金錯体について、系統的に結晶構造と混合原子価状態を調べた。その結果、分子ファスナー効果が白金錯体間を締めつけ、混合原子価状態を系統的に変化させている系を構築できることを明らかにした。また、長鎖アルキル基の逆二分子膜型構造の形成によって、イオン性の金属錯体をサーモトロピック液晶にすることにも成功した。

加熱偏光顕微鏡観察、熱測定 (TG, DSC)、ならびに、図 8 に示す、加熱 X 線回折測定の結果から、Cl-2C8 が 120 °C 以上の相において、液晶となること、すなわち、サーモトロピック液晶となることが明らかになった。イオン性でありながら、サーモトロピック液晶とな