

論文内容の要旨

※ 論文内容の要旨を以下確認する。

論文審査会委員会

主査 酒井 陽一

専攻長
(博士後期課程) 徳納 一成

委員 棚橋 秀行

堀内 将人

光田 恵

北澤 孝史

申請者	小木曾 了 印		
最終学歴	名古屋大学大学院 博士後期課程退学		
現職	非常勤講師		
世話指導専攻	材料・環境工学専攻	世話指導教授	酒井 陽一 教授
論文題目：混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体の原子価揺動の			
^{57}Fe メスバウアー分光法による研究			

要旨

混合原子価化合物は、原子価(酸化数)の異なる複数の同種金属イオンが同一物質内に共存する化合物である。我々の生活環境においてその存在範囲は広く鉱物、生体関連物質、機能性材料など多岐に渡っている。金属イオンと有機配位子からなる混合原子価錯体には金属イオンの数により、二つの二核錯体や三つの三核錯体または四つの四核錯体などがある。混合原子価錯体中では金属イオンの電子数が異なるため過剰な電子が存在することになり、結晶状態により異なる原子価間で過剰電子の電子移動が可能となる場合がある。この現象が原子価揺動現象である。この場合、中心原子間の相互作用が強く、電子は複数のサイトに非局在化している。その際の酸化数は平均酸化数となり一般的に非整数値となる。原子価揺動現象は大変興味深く、これまで多くの研究対象とされてきた。しかし、部分的原子価揺動や結晶溶媒和分子の有無による価数変動、結晶構造などが原子価状態に与える影響のメカニズムについて検討すべき未開拓の課題は多い。そこで本研究は、新たな混合原子価錯体として、カルボン酸配位子をフッ素置換安息香酸、単座配位子をピリジンとしたものに注目した。この系を選択した理由は、合成の困難さから安息香酸錯体およびフッ素置換安息香酸三核鉄錯体の論文は、メスバウアー分光による研究に関するものはもとより、合成法および化学的性質についてもほとんど報告されていないためである。このような錯体の化学式は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_{5-m}\text{H}_m\text{COO})_6(\text{py})_3]$ と表すことができる($m=0$ の場合もある)。フッ素置換安息香酸は、カルボン酸のなかでも嵩高いものであり、形成される混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体の結晶はこれまでにない特徴的な結晶構造をもつであろうと予測した。さらに、

鉄原子間の原子価揺動現象に関する新たな知見が得られることを期待した。メスバウアー分光法は鉄の状態を調べるのに最適な観測手段である。そこで、配位子としてフッ素置換安息香酸を用いた錯体の合成し、メスバウアー分光法により鉄イオンの状態を調べ原子価揺動現象の追究を目的とした。

研究成果として、ペンタフルオロ安息香酸を配位子とする三核鉄錯体では、結晶化条件を制御することによって hexagonal 錯体(六方晶系型)と orthorhombic 錯体(斜方晶系型)を作り分けられることを明らかにした。この2つは、組成は同じ化合物であるが、メスバウアースペクトルにおいて顕著な違いを示す。hexagonal 錯体は、低温では価電子デトラップ状態で観測される。しかし、室温では原子価揺動現象が起き価電子デトラップ状態となる。その際の鉄原子の酸化数は平均酸化数となり $(2+3+3)/3=2.7$ 価となる。一方、orthorhombic 錯体のメスバウアースペクトルでは、低温から室温の温度範囲において原子価揺動は起こらず価電子トラップ(電子捕獲)状態となる。両錯体における原子価変動挙動の違いの要因は、結晶中での分子構造と結晶構造の違いにある。X線構造解析により、この三核鉄錯体の構造を明らかにした。また、配位子であるペンタフルオロ安息香酸のF原子を1つH原子に置き換えたテトラフルオロ安息香酸で合成を行い、2種のF4錯体の合成に成功した。このF4錯体は、フルオロ安息香酸配位子のF原子が1つ減ると結晶溶媒分子が付かないという置換基効果を示した。また、F4錯体と結晶溶媒分子を抜いた hexagonal 脱気錯体ではメスバウアースペクトルにおいて原子価変動が起きない。つまり結晶溶媒分子の有無が原子価揺動に大きな影響を与える要因であることを明らかにした。また、hexagonal 脱気錯体の結晶溶媒分子が抜けた空のチャンネルの結晶構造について明らかにした。hexagonal 脱気錯体はあるサイズの有機蒸気分子を取り込み、空のチャンネル構造が、充填されたチャンネル構造となる性質を示した。その有機蒸気分子は hexagonal 脱気錯体の空のチャンネル構造内に保持される。その結果、結晶構造は膨らみ変形が生じる。それは3つの鉄イオンの電子がホッピングするのに最適な位置関係となる。その結果、室温で原子価揺動を起こす。再び有機蒸気分子を抜くと、チャンネル内に保持されていた空間は空のチャンネル空間となり変形する。それにより結晶構造もずれが生じる。この場合は、電子のホッピングは起こらず、電子的影響を与えないことを明らかにした。また、骨格となる3つの鉄イオンの1つをクロム原子に置き換えた混合原子価異種金属錯体の合成に成功した。hexagonal 錯体の鉄原子は平均酸化数が2.7価なのに対し、この異種金属錯体は2.5価となる。それは3つの金属イオンの中で2つの鉄イオンの間だけで電子の移動が起きており、クロムイオンはその電子移動に関わらないためである。このように、非常に稀な部分的原子価揺動現象の例を見出した。

本研究における混合原子価三核鉄錯体は、 ^{57}Fe メスバウアー分光においてとても興味深い観測結果を数多くもたらした。特に、原子価揺動現象が結晶溶媒の有無に強く影響されること、また、結晶溶媒の有無で三核鉄骨格の構造が変形することがその要因であることを解明した。また、副次的な成果として、原子価揺動現象をメスバウアースペクトルで観測することで、錯体の結晶に取り込んだ溶媒分子の種類を区別できる可能性も見出した。