

博士（地球環境科学） 下 神 耕 造

学 位 論 文 題 名

クラウン型包接化合物と組み合わせた金属錯体結晶の
作製とその構造—物性相関に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、エレクトロニクスデバイスの分野では、無機物半導体が多く恩恵をもたらしている。その一方で、巨大な設備投資、希少金属や砒素などの有害物質を用いるという、デメリットを併せもつ。有機電子材料は大きな設備投資を必要とせず、希少金属などを用いない点で、低環境負荷に貢献できることから近年注目を集めている。また環境モニタリングの観点に限ってみても、物質包接能をもつ機能性物質が、センシングに応用できるなど環境技術の側面から有機分子を用いたエレクトロニクスへの期待は大きい。しかしながら、有機分子に基づくエレクトロニクス、特に分子エレクトロニクス等の分野は、まだ発展途上にあり、環境科学/環境技術への応用研究はまだ緒についたばかりである。そこで、応用技術開発の基盤となる基礎研究が重要となってくる。

本論文においては、環境モニタリング応用に向け、超分子化学的なアプローチから分子性物質の導電性、磁性を制御する可能性について検討を行った。具体的には、イオン包接に連動した電気伝導制御、分子の動的挙動に基づくスイッチング、弱い相互作用に基づく結晶内の分子配列制御について研究を進めた。アルカリ金属イオンと 18-crown-6 誘導体からなる超分子カチオン (SC^+) と $[\text{M}(\text{dmit})_2]$ を組み合わせた錯体を研究材料とし、結晶構造と、電気的ならびに磁気的物性の相関の詳細を明らかにした。

本論文は 8 章からなり、第 1 章で本研究の目的、研究の背景を述べたのち、第 2 章では有機伝導体の電子物性における、対イオンの役割を明らかにするために、 $\text{Cs}_x(18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶における電子物性に関する議論を展開した。詳細に電子構造を検討し、結晶内での Cs^+ の不規則な配列がパイエルス転移による絶縁化を緩和させることを見出した。また、イオン包接に伴う電気伝導変化を目指し、チャンネル構造内の Cs^+ 数の制御によるバンドフィーリング制御を行った。

第 3 章では $\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶の構造と磁性について述べた。 Cs^+ と 18-crown-6 分子からなる、運動状態にある SC^+ 構造を構築し、さらに $S=1/2$ のスピンを持つ $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ と組み合わせ、分子の動的過程による磁性制御を目指した。錯体の磁化率には、 SC^+ 構造の動的な振る舞いが反映されており、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 二量体内のトランスファーは磁化率と良く対応した。さらに、195K 以下で SC^+ 構造の回転運動が停止することが判明し、磁化率の挙動と連動していた。以上の結果、分子の回転運動に伴う磁気相転移を初めて見出し、磁気物性制御のために分子の動的効果を取り入れることの有効性を示した。

第4章では、3章の結果に基づき、分子運動の自由度を減らすために、分子点群が低く嵩高い、Benzo-18-crown-6 および Dibenzo-18-crown-6 分子を、 $[Ni(dmit)_2]$ と組み合わせて錯体結晶を得た。予想通りそれらの結晶構造と磁性には分子の動的な振る舞いは見られず、分子の低い対称性と嵩高さが分子構造の乱れを抑えることを示した。

第5および6章では、 Na^+ , K^+ , Rb^+ を Dibenzo-18-crown-6 分子中心に包接させた SC^+ 構造に、 $[M(dmit)_2]^-$ 分子(M : Ni, Pd, Pt, Au)を組み合わせ、 SC^+ 構造間の CH-π及びπ-π、さらに中性配位子間の双極子-双極子相互作用による超分子構造の構築と、アニオン配列制御を行った。 $K(Dibenzo-18-crown-6)[M(dmit)_2](CH_3CN)_2$ 錯体結晶内では溶媒分子間の双極子-双極子相互作用とフェニレン同士の CH-π相互作用により、 SC^+ 間のネットワーク形成が見られ、物性制御を考える上で非共有結合の重要性が見出された。電子構造の異なる $[M(dmit)_2]^-$ を用いたにも関わらず同形結晶が得られ、嵩高い SC^+ 構造が $[M(dmit)_2]^-$ の電子構造の特性を抑制することを示した。

第7章では、5、6章で論じた双極子-双極子相互作用の一般性を検証した。溶媒としてアセトニトリルよりも極性の低いアセトンを用いても、溶媒分子間の双極子-双極子相互作用が確認され、結晶溶媒が超分子構造形成のための有用なビルディングブロックとなることを示した。

第8章では、本研究で得られた主要な成果をまとめて結論とした。

以上のように、本研究は超分子化学的なアプローチにより、分子性物質の導電性、磁性を制御する新しい方法論を提出し、その可能性を実証したものである。これらの知見をもとに、新たな環境モニタリングセンサー等の設計が可能になると期待できる。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。

学位論文審査の要旨

主査教授 中村貴義

副査教授 田中俊逸

副査教授 中村博

副査教授 稲辺保(北海道大学大学院理学研究科)

学位論文題名

クラウン型包接化合物と組み合わせた金属錯体結晶の 作製とその構造—物性相関に関する研究

現在、エレクトロニクスデバイスの分野において実用に供されている物質は、無機物半導体の独壇場であり、多くの恩恵をもたらしている。その一方で、巨大な設備投資、レアメタルや砒素などの有害物質を用いるという、デメリットを併せもつ。有機物に基づくエレクトロニクスは大きな設備投資を必要とせず、レアメタルなどを用いない点で、低環境負荷に貢献できることから近年注目を集めている。また環境モニタリングの観点に限ってみても、物質包接能をもつ機能性物質が、センシングに応用できるなど環境技術の側面から有機分子を用いたエレクトロニクスへの期待は大きい。しかしながら、有機分子に基づくエレクトロニクス、特に分子エレクトロニクス等の分野は、まだ発展途上にあり、環境科学/環境技術への応用研究はまだ緒についたばかりである。そこで、応用技術開発の基礎となる基礎研究が重要となってくる。

本論文においては、環境モニタリング応用に向け、その基盤となる基礎科学的な知見を得るために、イオン包接に連動した電子伝導制御、分子の動的挙動に基づくスイッチング、弱い相互作用を利用した結晶内の分子配列制御について研究を行った。18-crown-6 誘導体、 $[M(dmit)_2]$ からなる錯体を研究材料とし、結晶構造と、電気的ならびに磁気的物性の相関に関する研究を行った。特に以下の 5 点に注目し、超分子カチオン (SC^+) のアプローチによる、 $[M(dmit)_2]$ 分子が発現する電子および磁気的機能の制御を目指した。

1. 錯体単結晶の作製
2. 錯体結晶の電気的物性と $2k_F$ 電荷密度波状態の相関の解明
3. 動的状態にある SC^+ 構造作製と磁性における分子の動的効果の解明
4. 非共有結合による SC^+ のネットワーク構造作製と結晶内における分子配列制御
5. 結晶内に働く弱い相互作用（双極子-双極子、CH-π、π-π）の解明

本論文は全 8 章からなり、各章で取り上げた内容は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の目的、研究の背景を述べた。

第 2 章では有機伝導体の電子物性における、対イオンの役割を明らかにするために、

$Cs_x(18\text{-crown}\text{-}6)[Ni(dmit)_2]_2$ 錯体結晶における電子物性に関する議論を、 $2k_F$ 電荷密度波状態による構造相転移を中心に行なった。結晶の電子構造の詳細を検討し、チャンネル構造内の Cs^+ の不規則な配列がパイエルス転移による絶縁化を緩和させることを見出した。また、イオン認識に伴う電気伝導変化を発現する系の構築を目指し、チャンネル構造内の Cs^+ 数の制御によるバンドフィーリング制御を行った。

第3章では、 $Cs_2(18\text{-crown}\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2$ 錯体の結晶構造と磁性について述べた。 $[Ni(dmit)_2]^-$ モノバレント塩は電気的に絶縁体であるが、 $[Ni(dmit)_2]^-$ が $S = 1/2$ のスピニンを有するために、分子磁性体として振舞う。18-crown-6 分子（空孔半径 1.25 Å）と Cs^+ （イオン半径 1.67 Å）を用い、 Cs^+ とクラウン酸素間の相互作用が弱く、動的状態にある SC^+ 構造を構築し、 $[Ni(dmit)_2]^-$ と組み合わせることにより、分子の動的過程による磁性制御を目指した。錯体の磁化率には、 $Cs^+_{(18\text{-crown}\text{-}6)}_2$ SC^+ 構造の動的な振る舞いが反映されていた。錯体の低温結晶構造を詳細に検討し、磁気相転移温度で SC^+ 構造の回転に基づく秩序-無秩序化が起こることを示した。分子軌道計算に基づく $[Ni(dmit)_2]^-$ 分子間の相互作用解析も、磁化率をうまく説明した。以上の結果、分子の回転相転移に伴う磁気相転移を初めて見出し、磁気物性制御のために分子の動的効果を取り入れることの有効性を示した。

第4章では、3章の結果に基づき、クラウンエーテル分子の運動の自由度を減らすため、クラウンエーテルとして、分子点群が低く嵩高い、フェニレン置換した Benzo-18-crown-6 および Dibenzo-18-crown-6 分子を用い、 $[Ni(dmit)_2]^-$ と組み合わせ錯体結晶を作製した。錯体の組成は、 $Cs_2(Benzo-18\text{-crown}\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2$ および $Cs_2(Dibenzo-18\text{-crown}\text{-}6)_2[Ni(dmit)_2]$ であり、それらの結晶構造は、 $Cs_2(18\text{-crown}\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2$ 錯体と比して大きく変化し、予想したように、クラウンエーテルに動的な振る舞いは見られず、対称性の低い分子を用いることにより分子構造の乱れが抑えられることを示した。

第5および6章では、 Na^+ , K^+ , Rb^+ を Dibenzo-18-crown-6 分子中心に包接させた SC^+ 構造に、 $[M(dmit)_2]^-$ 分子 (M : Ni, Pd, Pt, Au) を組み合わせ、 SC^+ 構造間に $CH\text{-}\pi$ 及び $\pi\text{-}\pi$ 、さらに中性配位子間の双極子-双極子相互作用によるネットワーク構造の作製を目指し、アニオン配列制御を行った。 $K(Dibenzo-18\text{-crown}\text{-}6)[M(dmit)_2](CH_3CN)_2$ 錯体結晶内では結晶溶媒分子間の双極子-双極子相互作用とフェニレン同士の $CH\text{-}\pi$ 相互作用により、 SC^+ 間のネットワーク形成が見られ、物性制御を考える上で非共有結合の重要性が見出された。電子構造の異なる $[M(dmit)_2]^-$ 錯体を組み合わせても同形構造が得られ、嵩高いカチオン構造がアニオンの電子構造の特性を抑制することを示した。クラウンエーテルの 6 酸素原子からなる平面の重心と、アルカリ金属イオン間の距離には、明確なイオン半径依存性が見られ、イオン半径が大きくなるほどその距離は増大した。4章で示したように、 Cs^+ を用いると結晶構造は大きく変化し、イオンとクラウンエーテル間の距離が結晶構造を形成する際の重要なパラメータの一つであることを示した。

第7章では、5および6章で得られた $K(Dibenzo-18\text{-crown}\text{-}6)[M(dmit)_2](CH_3CN)_2$ 錯体に見られた、双極子-双極子同士の相互作用様式に、一般性があることを検証するため、結晶成長溶媒を、アセトニトリルよりも極性の低いアセトンを用いた。錯体の組成は $K(Dibenzo-18\text{-crown}\text{-}6)[Ni(dmit)_2](CH_3)_2CO$ であり、結晶内で溶媒のカルボニル基同士の双極子-双極子相互作用が確認され、従来医薬品製造などでは不要なものと見なされてきた結晶溶媒が、超分子構造形成のための有用なビルディングブロックとなることを示した。また、クラウンエーテル間には face-to-face の $\pi\text{-}\pi$ 相互作用が見られ、非共有結合相互作用が結晶構造の安定化に寄与

することを示した。

第8章では、本研究で得られた主要な成果をまとめて結論とした。

以上、本学位論文において超分子カチオンのアプローチが、 $[M(dmit)_2]$ 分子が発現する電子および磁気的機能の制御に有効であることを示した。