

超分子カチオンを利用した 分子性スピンラダーの作製と物性

学位論文内容の要旨

近年、無機半導体に基づくエレクトロニクスデバイスは長足の進歩を遂げ、我々の生活に欠くべからざる存在になっている。しかし、無機デバイス作製には希少金属の使用や大規模な設備投資など、環境面でのデメリットが多くある。一方、有機デバイス作製においては希少金属などを用いず、また、分子の自己組織化等の手法を用いるため、大規模な設備投資を必要としない。加えて、イオン包接能やキラリティーなど、有機物特有の機能は、デバイスの微小化の観点から躍進を続けているナノテクノロジーへの応用を通じて環境面に貢献できると考えられる。ナノ領域での有機デバイス作製を目的としたとき、最も重要なことは精密な分子の配列制御を達成し、それに伴った機能を発現させることである。機能を開拓し、系内の空間や自由度を制御することで、分子レベルのデバイスを実現することができると考えられる。これらの背景から、本研究では超分子化学的手法を用いて分子配列制御と、それに伴う機能の発現を目標にした。本論文ではそのターゲットマテリアルとして、近年、高温超伝導開発のみならず物性科学の分野で広く注目を集めているスピンラダーを選択した。スピンラダー構造を作製し、物性を評価するとともに超伝導転移が期待できるキャリアドーピングを試みた。また、結晶内における分子の自由度を制御することで、分子デバイスとしての展開についても検討した。

本研究室ではこれまでに金属イオン($M = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)クラウンエーテルからなる超分子カチオンを用いて $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の配列、及び磁性の制御に関する報告を行ってきた。本論文では、金属イオンに代えてアリールアンモニウムカチオンを用いることでクラウンエーテルとからなる籠型の超分子カチオンを設計し、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の配列制御を行い、スピンラダー構造を作製した。作製した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ スピンラダー構造の磁気・電気的性質を精密に評価した。また、分子デバイスの具体的な系として、分子ローターを取り上げ、結晶内での超分子カチオンの動的物性を評価した。特に以下の4点に注目し、研究を進めた。

1. 超分子カチオンを利用した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ スピンラダー構造の作製と物性評価
2. 分子性スピンラダー構造を有する $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18crown-6}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩へのホールドーピング
3. 分子性スピンラダー $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18crown-6}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の磁気希釈

4. 固相分子ローターとして機能する超分子カチオンの物性評価

本論文は全6章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章ではアリールアンモニウムカチオンと[18]crown-6 からなる鼓型超分子カチオンを利用してスピラダーを構築した。アリールアンモニウムカチオンとして[*p*-Ph(NH₃)₂], [Ph(NH₃)], [*p*-PhF(NH₃)], [*p*-PhMe(NH₃)]を用い、鼓型超分子カチオンの形態を調整することで、スピラダー構造を形成することが可能となった。得られた[Ph(NH₃)]([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]塩は、X線構造解析、拡張ヒュッケル法を用いたトランスファー積分の計算から、スピラダー構造を有していることが示唆された。磁化率測定、電気伝導度測定、¹H-NMR、及びμSRを用いてこの塩の物性評価を行い、スピラダーとしての物性を明らかにした。

第3章では、2章で得られた[Ph(NH₃)]([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]スピラダー構造に超分子カチオン構造を利用してキャリアドーピングを行った。同一の形態を有する{[Ph(NH₃)]([18]crown-6)}⁺と中性の{[Ph(NH₂)]([18]crown-6)}を塩内に混入させることでホールドーピングを実現した。得られた塩の伝導度はドーピング前の塩と比べて5桁以上小さな値を示した。

第4章では、2章で得られた[Ph(NH₃)]([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]スピラダーの一部を非磁性の[Au(dmit)₂]⁻で置換し、磁気希釈を行った。塩の磁化率測定やμSR測定を行うことでスピラダーの磁気構造を評価した。また、混入した[Au(dmit)₂]⁻の量は、IR測定・磁化率測定などから見積もり、得られた全ての塩のX線構造解析を行うことで、構造の変化と磁化率挙動の相関を明らかにした。

第5章では、超分子カチオンが分子ローターとして機能する事を示した。超分子カチオンは分子回転基となるフェニル基をクラウンエーテルで挟み込むことで結晶内に回転可能な空間を実現した。分子回転は²H-NMRを用いて確認し、分子ローターとしての有効性について検討した。

第6章では本論文のまとめを示した。

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、[Ni(dmit)₂]分子配列制御に有効であり、またその結果得られた系は、分子デバイスへの応用に向けて有力な材料であることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義

副 査 教 授 中 村 博

副 査 助教授 芥 川 智 行

副 査 教 授 武 田 定

(北海道大学大学院理学研究科)

学 位 論 文 題 名

超分子カチオンを利用した 分子性スピンラダーの作製と物性

近年、無機半導体に基づくエレクトロニクスデバイスは長足の進歩を遂げ、我々の生活に欠くべからざる存在になっている。しかし、無機デバイス作製には希少金属の使用や大規模な設備投資など、環境面でのデメリットが多くある。一方、有機デバイス作製においては希少金属などを用いず、また、大規模な設備投資を必要としないため、環境面で熱い期待が寄せられている。最近になって、有機デバイスに関して単分子磁石や超伝導体、単分子トランジスタ、液晶等の報告が数多くなされる様になり、有機デバイスの実用化に向けて精力的に研究が行われ、また、一部は実用に供されている。中でも超伝導体は電力システムや超伝導マグネットへの利用が可能であることから、環境面で大いに貢献できると考えられる。そこで、申請者は有機物超伝導体構築を目指して、超伝導体のキーマテリアルとされるスピンラダーをターゲットとし、有機物特有の自己組織化、超分子化学的手法を用いて有機物スピンラダーの作製を行い、キャリアドーピングなどの機能付加について検討した。

申請者はこれまでに金属イオン($M = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)クラウンエーテルからなる超分子カチオンを用いて $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の配列、及び磁性の制御に関する報告を行ってきた。本研究においては、まず、金属イオンに代えてアリールアンモニウムカチオンを用いることでクラウンエーテルとからなる鼓型の超分子カチオンをデザインし、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の配列制御を行うことで、スピンラダー構造を作製し、その磁気・電氣的性質を精密に評価している。さらに、分子デバイスの具体的な系として、分子ローターを取り上げ、結晶内での超分子カチオンの動的特性について検討している。

スピンラダー構造の作製に関しては、アリールアンモニウムカチオンと[18]crown-6 からなる鼓型超分子カチオンをデザインし、これがスピンラダーの構築に有用であることを示

している。アリールアンモニウムカチオンとして $[p\text{-Ph}(\text{NH}_3)_2]$ 、 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ 、 $[p\text{-PhF}(\text{NH}_3)]$ 、 $[p\text{-PhMe}(\text{NH}_3)]$ を選択し、鼓型超分子カチオンの形態を調整することで、スピンラダー構造を形成することが可能であり、得られた $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ ($[18]\text{crown-6}$) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩は、X 線構造解析、拡張ヒュッケル法を用いたトランスファー積分の計算から、スピンラダー構造を有していることを明らかにした。また、磁化率測定からは、この塩の磁性がスピンラダー的な振る舞いを示すことを明らかにし、スピングャップ (Δ) の値として 190 K を得ている。さらに、申請者は $^1\text{H-NMR}$ 、及び μSR 測定を行うことで、この塩の詳細な磁気構造を評価すると共に、電気伝導度測定から電気的な特性についても評価している。有機物スピンラダーにおいて、このように詳細な物性評価を行った例はなく、申請者の業績は高く評価される。

次に、 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ ($[18]\text{crown-6}$) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ スピンラダー構造に超分子カチオン構造を利用したキャリアドーピングを試みている。同一の形態を有する $\{[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ ($[18]\text{crown-6})\}^+$ と中性の $\{[\text{Ph}(\text{NH}_2)]$ ($[18]\text{crown-6})\}$ を塩内に混入させることで格子歪を最小限に抑え、バンド構造を維持した状態でのホールドーピングを行った結果、得られた塩の伝導度はドーピング前の塩と比べて 5 桁以上小さな値を示し、その温度依存性が半導体的挙動であることを明らかにした。

また、 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ ($[18]\text{crown-6}$) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ スピンラダーの一部を非磁性の $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ で置換して磁気希釈を試みている。X 線構造解析から格子を維持した状態での $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の注入を確認するとともに、 $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ の量を IR・ラマン測定、及び磁化率測定から評価している。磁化率測定や μSR 測定から、本系においては一定の $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ 濃度以上の塩から、その磁性がスピンラダーから孤立したダイマーを反映し、その原因が格子定数の僅かな違いによるものであるという興味深い結果を得ている。

最後に、申請者は超分子カチオン構造において、分子回転基となるフェニル基をクラウンエーテルで挟み込むことで結晶内に回転可能な空間を実現することで、超分子カチオンが分子ローターとして機能する事を示している。分子回転は $^2\text{H-NMR}$ を用いて確認し、分子ローターとしての有効性について議論している。

以上、申請者は本学位論文において超分子カチオンのアプローチが、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子配列制御に有効であり、またその結果得られた系は、分子デバイスへの応用に向けて有力な材料であることを示した。その結果、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単位取得なども併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。