



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超分子カチオンの導入による[MnCr(oxalate) ₃]-錯体結晶の複合物性開拓 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	吉竹, 理
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12229号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62113
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Masashi_Yoshitake_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 吉竹 理

審査委員	主査	教 授	中村 貴義
	副査	教 授	小西 克明
	副査	准教授	野呂 真一郎
	副査	教 授	武田 定 (大学院理学研究院)

学 位 論 文 題 名

超分子カチオンの導入による[MnCr(oxalate)₃]⁻錯体結晶の複合物性開拓
(Investigation of multifunctionality in [MnCr(oxalate)₃]⁻ crystals by introducing
supramolecular cations)

局在スピンと伝導電子が相互作用することにより発現する磁気抵抗効果や、強誘電性、強磁性、強弾性などの「強」的な物性が相互に影響し合うことにより発現するマルチフェロイクスのように、一つの物質が複数の機能を発現し、さらにそれらが相互作用し合うことにより既存の材料では見られなかった新たな物性を発現することがある。このような複合機能を持つ材料が注目を集めており、無機物を中心に幅広く研究開発が行われている。分子性物質には、設計性、加工性に優れるという無機物にはない利点がある。その利点を生かすことにより、複数の機能を複合した新たな物質系の開発が期待できる。

[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]⁻錯体においては多くの場合、2種類のイオン各々にオキザレート配位子が4、4の幾何配置をもって結合し、二次元ハニカム構造が形成される。高スピン状態Mn^{II}(*S* = 5/2)、Cr^{III}(*S* = 3/2)のイオン間には強磁性的な相互作用が働き、5 K付近で強磁性転移を示す。この二次元構造の層間には種々のカチオンが導入でき、カチオンの設計により導電性やイオン伝導性を付与した例が報告されている。本研究では、アンモニウム誘導体とクラウンエーテルからなる超分子カチオン構造を[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]⁻に導入し、強磁性と共存する種々の複合物性の開拓を行った。また、超分子カチオンによる構造制御に基づき、[MnCr(oxalate)₃]⁻の新たなネットワーク構造の構築と磁性開拓を試みた。

分子回転に伴う結晶の分極変化を目指し、(*m*-fluoroanilinium⁺)(*tst*DCH[18]crown-6)(*tst*DCH[18]crown-6=*trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6)超分子カチオンを[MnCr(oxalate)₃]⁻アニオンの二次元ハニカム層間に導入し、(*m*-fluoroanilinium⁺)(*tst*DCH[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃]⁻(**1**)を合成した。一般に、[MnCr(oxalate)₃]⁻二次元ハニカムの空孔には溶媒分子が挿入され、得られる結晶は不安定になることが多い。今回、平面的なコンフォメーションを採る *tst*DCH[18]crown-6 を設計し用いたところ、シクロヘキサン部位がアニオン構造の空隙に挿入され、安定な結晶が得られた。結晶中で2種類存在する超分子カチオンの1つがF原子にディスオーダーを示した。このディスオーダーが結晶の誘電性に大きな影響を与える動的なものであるかを確認するため、誘電率の温度依存性測定を行った。誘電率の絶対値はあまり大きくないものの、温度上昇に伴って150 K付近から ϵ' が急激に増加した。一方、 ϵ'' は複雑な挙動を示し、降温、

昇温における ϵ' の温度依存性において極めて大きな温度幅を持つヒステリシスが見られた。このヒステリシス曲線の中心位置は周波数の増加とともに低温側へとシフトしていた。これらの変化は、結晶中の分子運動、揺らぎによる誘電損失であると考えられる。特に大きな周波数依存性は、この応答が、分子のような大きなものの運動に起因することを示唆していた。そのため、この特異な誘電現象と相転移の相関を検討した。DSC測定を行ったところ、254 K付近にベースラインの変化が見られ、この温度は1 Hzの交流電場下での誘電率測定において ϵ' が急激に上昇しはじめる温度と一致していた。そこで、相転移に伴う対称性の変化を直接観察するため結晶**1**のSHG(Second-Harmonic Generation)測定を行ったところ、260 K付近でピークを示した。従って温度付近でなんらかの対称性変化が起こっており、それが結晶の分極率変化と相関していることが示唆された。結晶**1**は交流磁化率測定において5.2 Kで強磁性転移を起こすことを確認した。また、ZFCにおける各軸の磁化率測定から磁気異方性が見られ、キラル磁性挙動の発現が期待された。

結晶**1**の磁性測定結果は $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ がキラル磁性体開拓に好適なプラットフォームであることを示している。そこで、キラルな $(\text{RHPA}^+)(\text{cscDCH}[18]\text{crown-6})(\text{RHPA}^+=(\text{R})\text{-2-hydroxypropan-1-aminium}^+$ 、 $\text{cscDCH}[18]\text{crown-6}=\text{cis-syn-cis-dicyclohexano}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンを $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ 二次元ハニカム構造層間に導入し、積極的にキラリティを導入した $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ 錯体結晶の合成を行った。得られた $(\text{RHPA}^+)(\text{cscDCH}[18]\text{crown-6})[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^- (\text{CH}_3\text{CN})$ (**2**)はキラルなカチオンの導入により、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ におけるMn周りの配位子がすべて Δ 、Cr周りはすべて Λ の立体配置を持ち、キラルな空間群 $P1$ を持つ結晶となった。結晶**2**は交流磁化率測定から5.1 Kにおいて強磁性転移することを確認した。ZFCにおける各軸の磁化率の温度依存性、磁化曲線、交流磁化率から磁気異方性が見られ、結晶**2**は c 軸方向に磁化容易軸、 a - b 面に磁化困難軸を持つ強磁性体であることが示唆された。構造と照らし合わせると、高スピンを持つ $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ の二次元ハニカム構造が広がる方向が磁化困難軸、層の積層方向が磁化容易軸であり、これらの結果は結晶**2**が a - b 面にらせん磁性の回転方向、 c 軸方向に伝搬ベクトルを持つキラル磁性体であることを示唆した。

カチオン種の変化によって $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ のアニオン構造を制御し、特異な磁性などの物性を示す結晶を作製することを目的として、超分子ジカチオン $(\text{DAT-2H}^{2+})(\text{cscDCH}[18]\text{crown-6})_2$ ($\text{DAT} = 2, 5\text{-diaminotoluene}$)および円形のDABCO ($\text{DABCO}=1, 4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$)カチオンを用いて、 $(\text{DAT-2H}^{2+})(\text{cscDCH}[18]\text{crown-6})_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]_2(\text{CH}_3\text{OH})_4$ (**3**)、 $(\text{DABCO-H}^+)_2(\text{DABCO-2H}^{2+})[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl}^-)\text{Cr}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (**4**)を合成した。結晶**3**においては $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ の典型的な二次元ハニカム構造とは異なる、巨大な空隙を持つ $[\text{Mn}^{\text{II}}(\Lambda)(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cr}^{\text{III}}(\Lambda)(\text{oxalate})_3]^-$ 二次元構造が形成した。また、結晶は傾角反強磁性挙動を示した。結晶**4**では円形のDABCOカチオンが $[\text{Mn}(\Lambda)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl}^-)\text{Cr}(\Lambda)(\text{oxalate})_3]^{2-}$ の新規一次元構造を誘導した。

これらの成果は $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]^-$ に基づく新規複合物性材料開拓に有用な指針を示したものと考えられる。審査委員一同は、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、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(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。