HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Multifunctional systems based on supramolecular motions in [Ni(dmit)2]- magnetic crystals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 思敏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14344号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82041
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Li_Simin_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名 LI SIMIN

審査委員　主査　教 授　中村 貴義
副査　教 授　小西 克明
副査　教 授　野呂 真一郎
副査　教 授　久木 一朗
（大阪大学大学院基礎工学研究科）

学 位 論 文 題 名

Multifunctional systems based on supramolecular motions in $[Ni(dmit)_2]^-$ magnetic crystals
（$[Ni(dmit)_2]^-$磁性結晶における超分子運動に基づく複合機能系）

超分子は、構成する分子の機能に加えて、分子単独では実現できない機能を発現することが可能であり、複合機能開拓の上でこの上ないプラットホームを与える。申請者は、電子的に活性な開殻分子である$[Ni(dmit)_2]^-$ ($dmit^{2-}$ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) とカチオン性の超分子との組み合わせから種々の単結晶を合成し、結晶内での$[Ni(dmit)_2]^-$ 配列に対応した多様な磁気挙動や超分子カチオンの大振幅運動に基づく誘電応答などを精査するとともに、カチオンの動的過程と磁性との結合に基づく機能協働を実現することを通じて、超分子アプローチによる複合機能系の開拓を進めた。

まず、2箇所にプロトン受容位置をもつDABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)に着目した。DABCO、モノプロトン化体 ($HDABCO^+$)およびジプロトン化体 (H_2DABCO^{2+})を対カチオンとして結晶を合成すると、プロトン化度および結晶溶媒等に依存して多形が得られ、構造がある程度判明したものだけでも7種に及んだ。その中で、$(HDABCO^+)_9(DABCO)[Ni(dmit)_2]_9 \cdot 6CH_3CN$ (**1**)は極めて興味深い構造を与えた。結晶**1**は空間群*R*-3に属し、結晶内で$[Ni(dmit)_2]^-$はedge-onの相互作用を通じて六弁の花のような配列をとり、その中央にチャンネル構造を有していた。チャンネル内にはDABCOとCH_3CNからなる一次元鎖が形成し、配列の繰り返し周期は150 Åと極めて長かった。一方、$[Ni(dmit)_2]^-$は2種類の6量体を形成し、それらが1：2で集合した18量体構造が見られた。磁気測定から、6量体内には反強磁性的な、6量体間には強磁性的な相互作用が働いているものと推測された。柔軟な構造をもつDABCO/CH_3CN一次元鎖は、200 K以上で誘電緩和を示した。

比較的大きな空孔を持つ[24]crown-8は、ヘテロ環カチオンをそのまま包接することが可能である。4-$ApyH^+$ (monoprotonated 4-aminopyridinium) を用いて合成した$(4\text{-}ApyH^+)$(dibenzo[24]crown-8)$[Ni(dmit)_2]^-(H_2O)$ (**2**·H_2O)結晶においては、dibenzo[24]crown-8がπ-π相互作用を通じて1次元チャンネル構造を形成し、チャンネル内には4-$ApyH^+$と水分子が交互に配列した。一方、$[Ni(dmit)_2]^-$は2次元層を形成し、1次元チャンネル構造からなる2次元層

と交互に配列していた。結晶**2**·H_2OはMOF等とは異なり強固な骨組みを持たないが、加熱により結晶構造を保ったまま70%の水分子を脱着できることが判明した。得られた、**2**·0.3H_2Oは空気中に放置することで水分子を再吸着し結晶**2**·H_2Oに戻る。吸脱着の過程でdibenzo[24]crown-8カラムが僅かに膨張収縮する以外、結晶構造に大きな変化は見られなかった。Dibenzo[24]crown-8カラム構造が保たれるため、チャンネル内で4-ApyH^+が回転することで水分子の逐次輸送を実現していた。結晶**2**·H_2Oにおいて、4-ApyH^+カチオンはオーダーしているが、水分子が脱着すると水分子が占めていた空間を埋めるための回転運動が、X線構造解析でディスオーダーとして観察される。吸着過程においては、水分子は4-ApyH^+回転にアシストされて、1次元構造内を輸送され、水分子が結晶空間を満たすと4-ApyH^+分子がオーダーして観察されることが判明した。特異な輸送メカニズムを反映して、H_2OとD_2Oの吸着ダイナミクスには大きな差異が見られた。また、水分子の脱着に伴い分子間コンタクトが増した結果、**2**·0.3H_2O 結晶内の$[Ni(dmit)_2]^-$間にはより強い反強磁性的相互作用が働いた。

[24]crown-8より空孔の小さい[18]crown-6誘導体と、ApyH^+誘導体との組み合わせから、(3-ApyH^+)(benzo[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**3**), (4-ApyH^+)(benzo[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**4**), (3-ApyH^+)([18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**5**) , (4-ApyH^+)([18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**6**)を得た。いずれの結晶中にも、クラウンエーテルとApyH^+ カチオンからなる1次元超分子構造が形成していた。結晶**3**は半導体的な電気伝導を示し、一方、結晶**4**では240 K以上で誘電緩和が見られた。結晶**5**, **6**は類似の構造を持ち、カチオンの回転に起因して、$[Ni(dmit)_2]^-$ ダイマーは2サイト間でディスオーダーしていた。

キラル構造を持つdiaminopropaneのジプロトン化体(DAP^{2+})をカチオンとして用いた(*R*)- あるいは((*S*)-DAP^{2+})([18]crown-6)$_2$超分子構造を$[Ni(dmit)_2]^-$ 結晶内に導入した。結晶化溶媒により、 $(DAP^{2+})_3$([18]crown-6)$_6[Ni(dmit)_2]^-_6(CH_2Cl_2)_2$ (**7**), (DAP^{2+}) ([18]crown-6)$_2[Ni(dmit)_2]^-_4(CH_3CN)$ (**8**)が得られた。結晶**7**においては、 $[Ni(dmit)_2]^-$のキラル配列が実現していたのに対し、結晶**8**には、$[Ni(dmit)_2]^-$ および 部分酸化された$[Ni(dmit)_2]_3^-$からなる2種類のカラム構造が存在した。

以上、結晶内に機能性超分子構造導入するとともに、電子活性アニオンである$[Ni(dmit)_2]$の特異な配列を発現させ、超分子構造に基づく複合機能性開拓を達成した。中でも、一次元カラム内で分子回転と協働した特異な水分子輸送を実現したことは特筆すべきものである。これらの成果は、超分子アプローチによる複合機能材料の開拓の有用性を明確に示すものであり、また、次世代の分子性材料として期待される分子性マシンを固相内で実現するための有用な設計指針を与える。本研究は、動的構造に基づく新たな機能を創成するための基盤となるものと考えられる。

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充分な資格を有するものと判定した。