

(論文内容の要旨)

本論文は、多孔性配位高分子を多重機能発現のための舞台ととらえ、錯体分子を構築素子として用いた多孔性骨格構造の合理的構築、骨格構造への磁気特性の導入、並びにゲスト分子吸脱着に対する応答性や配位子選択による機能化に関する研究成果をまとめたものであり、序論、及び本論（六章）から構成される。序論は、導入部分において、これまでの多孔性配位高分子に関する研究について俯瞰し、ホスト骨格の機能化の流れを磁気特性の導入を中心に記述した。さらに、本研究が目的とするゲスト吸着と磁気特性の相関について、分子設計、及び期待される機能性について詳述した。

第一章では、*syn-anti* 型のカルボン酸架橋からなる三次元多孔性骨格構造を有する配位高分子について述べる。カルボン酸は様々な架橋様式で配位高分子を形成することが知られており、特に、*syn-anti* 型の架橋様式では、磁気軌道の直交化により隣接金属間に強磁性的な相互作用が働くことが期待される。ここでは、ジカルボン酸である *E,E*-*muconic acid* 基に構造を設計した。得られた錯体は、設計通りに *syn-anti* 型のカルボン酸架橋による二次元シートが連結した、一次元細孔を有する三次元構造を構築していた。また、ニッケル錯体では、1.7 K 以下で強磁性的相互作用により、強磁性秩序を示すことを確認した。

第二章では、銅三核から構成されるユニットを錯体配位子として用いて、多孔性構造の構築と磁気秩序の達成を報告する。錯体配位子である銅三核ユニット内では、反強磁性的相互作用が働き、ユニットあたり $S = 1/2$ のスピンを有する。この錯体配位子から、補助配位子の有無により二種類の異なる集積構造を導き、それらの集積構造と磁気特性の相関について明らかにした。特に補助配位子を用いずに得られた二次元の配位高分子は、三核ユニットの残留スピンの *syn-anti* 型のカルボン酸架橋を介して強磁性的に相互作用した結果、珍しい同種金属によるフェリ磁性を示した。

第三章では、秩序磁性と比較してより高温部で磁性の変化が期待されるスピン転移現象に着目し、配位高分子中へのスピン転移サイトの組み込みについて述べる。まずは、先駆錯体として二核鉄(II)錯体を合成した。この二核錯体は、緩やかなスピン転移を示した。さらに、この前駆錯体を 4,4'-*bipyridine* で連結することで、一次元鉄(II)配位高分子を得た。前駆錯体を連結して協同性を強めることで、スピン転移はより急峻になり、転移温度も上昇した。また、4,4'-*bipyridine* に変えて、4-*Phenylpyridine* を用いた二核錯体では、協同性が変化して、一旦格子内の半分の二核ユニットがスピン転移した後、プラトー領域を経て、残りの二核ユニットが転移する二段階のスピン転移が観測された。

各スピン状態における結晶構造解析、および理論化学計算により、集積構造とスピン転移の協同性の相関を考察した。

第四章では、ヘキサシアノ鉄酸イオンを錯体配位子として用いた多孔性配位高分子における、ゲスト分子による磁気特性変換を報告する。シアノ架橋 Ni(II)Fe(III) 配位高分子は、3次元多孔性構造を有しており、8.5 K で強磁性を示した。細孔中の水は脱着可能であり、水の吸脱着を厳密に制御することで含水量に応じた異なる準安定相を見出した。合成直後の相から組成当たり10分子の水を抜いて部分脱水するとアモルファス化して、常磁性のまま磁気秩序を示さない相へと変化した。このアモルファス相に水を再吸着させると、結晶性および強磁性を回復した。シアノ架橋による柔軟な骨格と磁氣的相互作用を利用して、水分子の吸脱着による可逆的な結晶 - アモルファス相変換、及び強磁性 - 常磁性変換に成功した。

第五章では、シアノ架橋 Fe(II)Pt(II) 多孔性配位高分子の構造と、室温における磁氣的双安定性、および磁気特性の可逆的な化学的変換に関して記述する。テトラシアノ白金酸イオンを錯体配位子に用いて得た配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)₄]} (pz = pyrazine) は、シアノと pz 架橋による3次元多孔構造を構築しており、室温付近で約 25 K のヒステリシスを伴うスピン転移を示した。各スピン状態での結晶構造解析から、スピン転移に伴い鉄-配位子間距離は低スピン状態から約 12% 伸び、格子体積も約 14% 増加することを明らかにした。磁氣的に双安定な温度領域において、この化合物に様々なゲスト分子を導入し、ゲスト吸着能ならびにゲスト分子のスピン状態への影響を検討した。ベンゼンなどの多くのゲストは、吸着に伴って低スピン相から高スピン相への転移を誘起した。これは、ゲスト吸着に伴うホスト骨格の膨張によって説明できた。これに対し、二硫化炭素を吸着させた場合のみ、低スピン相が安定化された。二硫化炭素包接体の構造解析結果と量子化学計算により、二硫化炭素とホスト骨格との特異な相互作用を明らかにした。室温でガス分子によるスピン状態の可逆的かつ双方向の変換に初めて成功した。

第六章では、これまでの研究のまとめとして、シアノ架橋による多孔性磁性体の最近の研究を総括した。秩序磁性を示す多孔性磁性体は、その転移温度が欠点となるものの、配位高分子の特徴である柔軟な骨格を活かして、ゲスト分子への化学的応答による構造と磁気特性の可逆的変換を実現した。またスピントクロスオーバー部位を導入した多孔性配位高分子では、室温においてゲスト吸着と連動した双方向かつ可逆的なスピン状態変換が可能となり、ゲスト分子の出し入れによるスピン状態の記録、書き換えが実現された。

氏 名	米田 宏
-----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、多孔性配位高分子の骨格構造への磁気特性の導入、並びにゲスト分子の出し入れによる化学的刺激を利用した骨格の磁気特性の可逆的変換を目指した研究の成果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

- (1) 多孔構造構築と秩序磁性発現のために、多架橋性の金属錯体を基に骨格構造を設計して、種々の配位高分子を合成した。常磁性の錯体分子を錯体配位子として用いることで、金属イオン間の磁氣的相互作用を強く保ったままで、多次元多孔性骨格の構築を進めた。シアノ架橋多孔性強磁性体においては、多孔構造による水の吸脱着能と柔軟な骨格構造により、水の出し入れによる可逆的な構造変化およびそれに伴う強磁性／常磁性変換を達成した。
- (2) 多孔性骨格構造へのスピנקロスオーバー部位を導入し、スピン双安定性を示す多孔性配位高分子を合成した。Fe(II)Pt(II)多孔性配位高分子では、室温付近で大きなヒステリシスを伴うスピン転移が起こり、構造解析によりスピン状態に応じて細孔サイズが大きく変化することを明らかにした。このスピン双安定性領域において様々なゲスト分子を吸着させると、ゲストに応じたスピン状態の変化が観測された。ほとんどのゲストが低スピン相から高スピン相を誘起するのに対し、二硫化炭素のみが低スピン相を安定化することを見出した。この双方向のスピン状態の化学的変換を、ゲスト包接体の構造およびゲストと骨格構造間の相互作用の量子化学計算を基に議論した。このようなスピン状態の双方向かつ可逆的な化学的変換は、初めての報告例である。

以上本論文は、多孔性配位高分子の合理的合成手法と化学的刺激に対する物性応答について体系的に論じており、その成果は今後の環境応答型材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。