

氏 名	かね 子 わ か こ 兼 子 和 佳 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2898 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Multi-functionalization of Coordination Polymer Magnets (錯体磁性体の多重機能化に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 杉 野 目 道 紀 教 授 田 中 勝 久
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

近年、金属イオンと有機配位子を配位結合により多次元に規則正しく配列させた錯体集積体に関し、その構造柔軟性、設計性、規則性、多様性に加えて、多孔構造構築によるガス吸蔵能や触媒能などの機能が注目を集めている。本論文は、錯体集積体を多重機能性の舞台と捉え、錯体分子を構築素として用いた骨格構造の合理的構築、その骨格構造への磁気特性の導入、並びに外場応答性や骨格修飾による多機能化について研究した成果をまとめたものであり、序論及び本論（三部八章）から構成される。

序論は、磁気に関する基礎的な導入から始まり、広範な磁気材料における錯体磁性体の位置づけを明確にしている。また、錯体集積体の歴史的背景や特徴を紹介し、これを基盤として磁性や伝導性などのバルク物性を発現させる意義と手法、並びに今後の展望を簡潔に述べている。

第一章では、六方向に架橋可能なヘキサシアノクロム酸イオンと種々のマンガン錯体から、二次元及び三次元構造を有するシアノ架橋 Mn(II) Cr(III) フェリ磁性体を系統的に合成した。マンガン錯体の補助配位子として、系統的に置換基を導入したエチレンジアミン誘導体を用いることで、その対称性・サイズ・立体的高張りが構造に与える影響を考察し、高次元構造を構築するための設計指針を得た。また一連の化合物が、シアノ基を介したマンガン及びクロムイオン間に働く反強磁性的相互作用により、フェリ磁性を示すことを確認した。

第二章では、マンガンイオンと安定な五員環キレートを形成し、また金属周りに三方向の配位可能部位を提供して、対称性が高い構造を与えうるジエチレントリアミンを補助配位子とし、より合理的な三次元構造の構築を目指した。得られた Mn(II) M(III) (M=Cr, Mn) 集積体は、完全な格子状骨格を基盤とする高対称の三次元構造を形成していた。また、両化合物についてフェリ磁性の発現、並びに、磁気相転移に伴うファラデー楕円率の増加を確認した。

第三章では、構成要素である金属イオンの電子配置の適切な設定によるバルク磁気特性の制御を目的に、ジプロピレントリアミンを用いた三次元構造を有する Ni(II) Cr(III) 集積体の合成に成功した。各種磁気測定から、軌道の厳密直交によりニッケル及びクロムイオン間に強磁性的相互作用が働き、42Kで強磁性秩序が発現することを確認した。強磁性的相互作用のみから構成される完全な強磁性体は稀であり、中でもこの化合物は、結晶性錯体強磁性体における最も高い磁気相転移温度 (T_C) を実現した。

第四章では、柔軟な骨格構造と内部空間を有する相互貫入型三次元フェリ磁性体について、物理的刺激である静水圧に対する磁氣的応答性を調べた。 π 共役部位をもつ嵩高い補助配位子を導入し、分子内 $\pi \cdots \pi$ 及び $\text{CH} \cdots \pi$ 相互作用により骨格構造を安定化し、加圧に伴う分子間の磁化の相殺を防いだ。得られたフェリ磁性体の T_C は 1 GPa までの加圧で 2.5 倍上昇し、減圧により初期状態へと完全に戻ることも確認され、外圧による可逆的な磁気特性変換に成功した。

第五章では、より高圧下における骨格構造と磁気挙動をより詳細に調べるため、最大 19.8 GPa までの高圧下で種々の三次元強磁性体およびフェリ磁性体の粉末 X 線回折及び磁気測定を行った。ピラードレイヤー型三次元構造の磁性体は、等方

的圧力に対してピラー部分の構造が脆く、1 GPaの加圧で構造は不可逆に変化した。一方、格子状骨格を基盤とする三次元構造体では、より高圧においても可逆な構造変化が確認され、等方的な骨格構造は圧力に対して強く維持されることが示された。さらに、加圧による結合の収縮や歪みに伴う磁気軌道の重なり積分の増加は、反強磁性的寄与を強めるため、フェリ磁性体では T_C の上昇を、強磁性体では常磁性体への変化をもたらすことを見出した。

第六章では、錯体磁性体の化学的刺激に対する応答として、ゲスト分子による磁気特性変換を報告した。容易に脱離可能な水分子を配位子として導入した二次元レイヤー型フェリ磁性体を合成し、脱水に伴い生じる配位可能サイトを介し、レイヤー間が直接結合したピラードレイヤー型三次元構造への変換に成功した。この過程は結晶性を保持したまま可逆に進行し、構造変換に伴い磁気挙動も変化した。また、脱水後の三次元構造体の吸着測定から、この吸着過程は化学吸着と物理吸着を含み、ゲストサイズ選択的であることを確認した。

第七章では、光学活性な補助配位子の導入により構造的なキラリティを付与し、大きな磁気異方性を有する金属イオンを用いてスピン構造への「転写」を検討した。ヘキサシアノマンガニオンとキラルまたはラセミ補助配位子を用いたマンガニ錯体から、同一構造を有するキラル及びラセミ磁性体を系統的に作り分けた。これらの化合物では、交流磁気応答において T_C 近傍で周波数に依存した異常な応答、及び非線形交流磁気応答における三次応答の発現が観測され、キラルスピン秩序と異方的な磁気ドメイン構造の形成が示唆された。

第八章では、錯体磁性体の構造を保ったまま金属イオンのみを目的に応じて自在に置換し、合成面からの電子構造の精密調整及び物性の制御に成功した。骨格構造内の電子配置、不対電子数、磁気異方性、光学特性を系統的に変えることで、磁気特性、磁気構造並びに磁気光学特性の詳細な比較を可能とした。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、錯体集積体を多重機能性の舞台と捉え、その骨格構造への磁気特性の導入、並びに外場応答性や骨格修飾による多機能化について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 錯体集積体の骨格を用いて磁気秩序化を達成するために、2種類の常磁性金属錯体分子を交互集積させることで、構造と磁氣的相互作用を系統的に変化させた錯体磁性体を得る合成手法を確立した。またこれらの磁気特性が、金属イオンの組み合わせによる磁氣的相互作用の設計及び次元構造の設計により自在に制御可能であることを示した。

(2) 錯体磁性体の外場応答性の評価として、物理的刺激である静水圧を用いた磁気特性変換に成功し、圧力による結晶－アモルファス転移、強磁性－常磁性変換を見出した。特に、19.8 GPaという超高压下での構造と磁性の評価は、錯体磁性体では初の報告例である。化学的刺激としては、水の吸脱着に着目し、錯体磁性体の骨格内に脱離可能な水分子を配位子として組み込むことで、水の吸脱着に同期した構造変化、及びそれに伴う磁気特性変換を達成し、非水ゲスト吸着ではゲストサイズ選択性も見出された。

(3) 錯体磁性体の骨格構造の修飾による機能化では、構成金属イオンの磁気異方性と光学特性を考慮した設計により、磁気構造の制御、並びに有色透明磁石としての磁気光学特性、特に磁気秩序化に伴う強いファラデー効果の発現に成功した。また、光学活性な補助配位子の導入による光学活性な骨格構造の構築により、構造的キラリティの磁気構造への転写を検討し、キラルスピン構造構築による非線形磁気応答の発現など新しい機能化の手法を提案した。

以上本論文は、錯体集積体の合理的合成手法と外場応答性や骨格修飾による多重機能化について体系的に論じており、その成果は今後の材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、実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20年1月30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。