

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	市橋 克哉
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Physical Properties of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts Controlled by Utilizing Ion Channels (結晶中のイオンチャネルを利用した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 塩の物性制御)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	西原 禎文	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	中村 貴義(北海道大学電子科学研究所)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>イオンチャネルは生体機能の維持に欠かせない膜貫通タンパク質の一種であり、細胞の制御や細胞間の情報伝達に重要な役割を果たしている。これらの高度な機能は、イオンチャネルを通じた細胞内外への選択的なイオン輸送・イオン交換によって実現している。一方、これらイオンチャネルの機能を人工的に再現しようとする試みが近年盛んに行われている。実際、ゼオライトや超分子集合体、多孔性配位高分子などの分野では、これまでに多くの人工的なチャネル構造が報告されてきた。しかし、これらの物質の殆どは、チャネル内の輸送・交換は水分子や中性の有機分子に限られており、結晶状態で選択的なイオン輸送・交換を実現した例はない。この様な背景の中、本論文ではアルカリ金属イオンとクラウンエーテルからなる超分子カチオンを用いてチャネル構造を設計し、生態イオンチャネル特有の機能である選択的イオン輸送・交換を目的として行われた成果について述べられている。また、カウンターアニオンとして用いた $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta^-$ ($\text{dmit}^{2-} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate}$) を結晶内に導入することで、イオン交換機能を利用した物性制御についても記載されている。なお、$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta^-$ 錯体は、$\delta = 1$ のときは $S = 1/2$ スピンに由来する磁性を示し、$0 < \delta < 1$ の部分酸化された状態では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や導電体のビルディングブロックとして広く知られている分子である。</p> <p>本論文は7章から構成されており、序章では本論文の背景と学術的な位置づけが述べられている。続く2章から6章では結晶内のイオンチャネル構造を利用した物性制御について、それぞれ実験、結果、考察、結論が記載されており、終章では全体の要約と本論文における結論が示されている。</p> <p>2章では、結晶内での Li^+ イオン伝導の評価と制御について記載されている。具体的に</p>			

は、Li⁺イオンとクラウンエーテルからなる超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]⁻錯体を組み合わせることで、Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (1)と Li₂([15]crown-5)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₂ (2)に着目し、種々の測定によってLi⁺イオン伝導の評価と制御を行っている。単結晶X線構造解析の結果から、(1)、(2)塩は同形の構造を有していることを明らかにしている。両塩共に結晶内で、クラウンエーテルが一次元に配列してチャンネル構造を形成しており、チャンネル内にはLi⁺イオンと水分子が存在していた。そこで、インピーダンススペクトルや固体⁷Li-NMR測定を用いてチャンネル内のLi⁺イオン輸送を評価した結果、(1)、(2)塩共にLi⁺イオン伝導が観測されている。また、Li⁺イオン伝導度はチャンネル内に存在する結晶水の脱離によって上昇することを明らかにしている。(1)と(2)塩のイオン伝導度を比較することで、イオン伝導経路の歪みを抑制することがLi⁺イオン伝導度の向上に効果的であると結論付けている。

3章では結晶状態での選択的イオン交換について述べられている。(1)塩の単結晶をK⁺イオンを含んだ水溶液に浸すことで、結晶内のLi⁺イオンが全てK⁺イオンに交換されることを明らかにしている。さらに、K⁺イオンの他にNa⁺イオンやLi⁺イオンを含んだ水溶液であっても、(1)塩中のLi⁺イオンが水溶液中のK⁺イオンのみと完全に交換されていた。これらの結果、(1)塩がK⁺イオンに対して高い選択性を有することが明らかにされた。また、イオン交換に伴って[Ni(dmit)₂]⁻錯体間の反強磁性相互作用が弱まり、磁気挙動が顕著に変化することも示されていた。

4章では固相イオン交換機能を用いたスピンラダーへのキャリアドーピングについて述べられている。具体的には、(1)塩の固相イオン交換機能を用いて、[Ni(dmit)₂]⁻スピンラダーへのキャリアドーピングを試みている。実験は、結晶中のLi⁺イオンを水溶液中のCu²⁺イオンと交換した試料を用いて行われた。Cu²⁺イオンとの交換によって、[Ni(dmit)₂]⁻錯体からCu²⁺イオンへの電子移動による[Ni(dmit)₂]⁻錯体の酸化が期待される。実際、UV-vis及びIRスペクトルを測定したところ、(1)塩ではUV-vis領域に観測された[Ni(dmit)₂]⁻錯体間の電荷移動に由来するCTバンドが、1-Cu塩ではIR領域に観測されていた。この結果より、イオン交換によってCTバンドがUV-vis領域からIR領域にシフトしたものと論じられている。また、温度依存直流比抵抗の測定結果から、室温での比抵抗が(1)塩と比較して6桁低下していることが確認されている。Cu²⁺イオンの導入による[Ni(dmit)₂]⁻錯体の酸化は、磁気測定やXPS測定の結果からも確認されていた。

5章では、上記のイオン交換機構を利用し、イオンの繰り返し導入を用いた新規分子トランジスタ開発を試みた結果が述べられている。また、6章ではチャンネル構造を通じた結晶溶媒の吸脱着によって磁性、イオン伝導性がスイッチする系について記載されており、7章には、本論文の結論が示されている。

これらの結果は超分子化学、物性化学、物性物理、錯体化学分野において重要な知見を与えるものである。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Optimizing Lithium Ion Conduction through Crown Ether-Based Cylindrical Channels in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts
Katsuya Ichihashi, Daisuke Konno, Takuya Date, Takumi Nishimura, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Toshimi Nakaya, Kazuhiro Toyoda, Yoko Tatewaki, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Sadafumi Nishihara
Chem. Mater. **2018**, *30*, 7130–7138.
2. Magnetic Switching by Desorption/Adsorption of Organic Solvent Molecule from/on $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salt
Katsuya Ichihashi, Takumi Nishimura, Daisuke Konno, Katsuya Inoue, Toshimi Nakaya, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Sadafumi Nishihara
Chem. Lett. Accepted. (DOI: 10.1246/cl.181031)
3. Selective Ion Exchange in Supramolecular Channels in the Crystalline State
Katsuya Ichihashi, Daisuke Konno, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Kazuhiro Toyoda, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Yoko Tatewaki, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, and Sadafumi Nishihara
Angew. Chem., Int. Ed. Accepted. (Front Cover) (DOI: 10.1002/anie.201813709)

参考論文

1. Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by π -Molecules
Ryo Tsunashima, Yoshifumi Iwamoto, Yusuke Baba, Chisato Kato, Katsuya Ichihashi, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Katsuya Ishiguro, Yu-Fei, Song, and Tomoyuki Akutagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11228–11231.
2. Multiple structural transformations coupled with switchable magnetic and dielectric responses in an amphidynamic crystal of 4'-*tert*-butylbenzyl-pyridinium bis(maleonitriledithiolate)nickelate
Wei-Hua Ning, Lu Zhai, Jian-Lan Liu, Xiao-Ming Ren, Katsuya Ichihashi, Sadafumi Nishihara, and Katsuya Inoue, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7906–7915.
3. Two New Sandwich-Type Manganese $\{\text{Mn}_5\}$ -Substituted Polyoxotungstates: Syntheses, Crystal Structures, Electrochemistry, and Magnetic Properties
Rakesh Gupta, Imran Khan, Firasat Hussain, A. Martin Bossoh, Israël M. Mbomekallé, Pedro de Oliveira, Masahiro Sadakane, Chisato Kato, Katsuya Ichihashi, Katsuya Inoue, and Sadafumi Nishihara, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8759–8767.
4. Preparation of Preyssler-type Phosphotungstate with One Central Potassium Cation and Potassium Cation Migration into the Preyssler Molecule to form Di-Potassium-Encapsulated Derivative

Akio Hayashi, Muh. Nur Khoiru Wihadi, Hiromi Ota, Xavier López, Katsuya Ichihashi, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, and Masahiro Sadakane, *ACS Omega* **2018**, *3*, 2363–2373.

5. Structural, Optical, Magnetic, and Dielectric Properties in Hybrid Solid Solutions of $Zn_{\alpha}Ni_{1-\alpha}(en)_3Ag_2I_4$ ($0 < \alpha < 1$) by Varying the Relative Zn/Ni Content
Chen Xue, Yang Zou, Jin Zhang, Xiao-Ming Ren, Katsuya Ichihashi, Rio Maruyama, and Sadafumi Nishihara, *ACS Omega* **2018**, *3*, 10725–10732.
6. A Sandwich Complex of Bismuth Cation and Mono-Lacunary α -Keggin-Type Phosphotungstate: Preparation and Structural Characterisation
Muh Nur Khoiru Wihadi, Akio Hayashi, Katsuya Ichihashi, Hiromi Ota, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, and Masahiro Sadakane, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 357–362.
7. A Self-Assembled Heterometallic $\{Co_7-Ho_1\}$ Nanocluster: *3d-4f* Trimeric Keggin-Type Silicotungstate $[HoCo_7Si_3W_{29}O_{108}(OH)_5(H_2O)_4]^{18-}$ and its Catalytic and Magnetic Applications
Vivek Das, Imran Khan, Firasat Hussain, Masahiro Sadakane, Kazuki Hageo, Katsuya Ichihashi, Katsuya Inoue, and Sadafumi Nishihara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 430–436.
8. Structural Phase Transition Behavior Observed for a Single Crystal of the Tetrabutylammonium Salt of a Mo₁₈ Polyoxometalate
Hirofumi Oki, Misaki Shiga, Ippei Nakamura, Kazuki Nishida, Katsuya Ichihashi, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, and Ryo Tsunashima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 492–495.