

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（理学）	氏名	眞邊 潤
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目 Development of Molecular Crystal Systems with Structural and Physical Response to External Conditions (外部環境によって構造・物性応答する分子性結晶システムの構築)			
論文審査担当者 主査 教授 西原 禎文 審査委員 教授 井上 克也 審査委員 特任教授 中村 貴義（北海道大学）			
〔論文審査の要旨〕 本論文は、分子性結晶をバイオミメティクス研究に展開することで、外部環境に応じた巨視的な機能や物性の変換を目的とし、その手法や結果について記載されたものである。本論文は6章から構成されており、序章(第1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5章では結晶内の外部環境応答性を利用した物性制御について、実験、結果、考察、結論が記載されており、終章(第6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。 第2章では、炭酸架橋銅(II)ラダー錯体 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ 塩 (1)における磁気特性と粉末X線回折の経時変化を評価することで、(1)中の一部の NH_3 が空気中の H_2O と置換され、歪んだラダー構造を有する $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})$ 塩 (2)に変化することが記載されていた。この結果に基づき、 NH_3 または H_2O 雰囲気暴露することで、(1)と(2)の構造・物性が可逆的にスイッチングすることが示された。 第3章では 9-triptycylammonium 及びクラウンエーテルからなる超分子カチオンと、磁性・導電性を担う $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体とを組み合わせ、 $[(9\text{-triptycylammonium})([18]\text{crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩 (3)と $[(9\text{-triptycylammonium})([15]\text{crown-5})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩 (4)の構造と物性について述べられていた。(3)と(4)の誘電率測定を行ったところ、前者のみで誘電異常が観測された。更に、DSC 測定と単結晶X線構造解析より、(3)は不可逆な相転移を示すことが示された。この相転移に伴って生じた $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の再配列によって、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の磁気交換相互作用が変化し、室温比抵抗も4桁減少していた。 第4章は Li^+ イオン、 $[18]\text{crown-6}$ 、結晶水からなる超分子カチオンと、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体からなる単結晶、 $\text{Li}_2([18]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 塩 (5)のイオン交換反応を利用することで、伸縮を伴			

った化学的な論理ゲートと成り得ることが記載されていた。本結晶を Ca^{2+} を含む水溶液中に浸すと、結晶中の Li^+ イオンが水溶液中の Ca^{2+} イオンと単結晶性を維持したまま交換された。また、Ca に交換した塩を、 Li^+ イオンと[18]crown-6 の両方を含む水溶液に浸すことで、[18]crown-6 と H_2O を取り込みながら結晶内の Ca^{2+} イオンが水溶液中の Li^+ イオンと交換され、再び元の結晶に戻ることが示された。この反応は、 Li^+ イオンと[18]crown-6 の両方が水溶液に含まれている場合のみ進行するため、AND ゲートで表現できる。

第5章では $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 結晶内の一部を別のクラウンエーテルに置き換える手法とそれによる物性変化について記載されていた。

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り、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られる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。