HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大振幅分子運動を示す超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)2]塩の構造と誘電性 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	厳, 寅男
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11359号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55555
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yinnan_Yan_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

環境物質科学専攻　博士（環境科学）　　氏　名　巌　寅男

審査委員　主査　　教　授　　中村　貴義
副査　　特任教授　中村　博
副査　　准教授　　叶　深
副査　　准教授　　野呂　真一郎

学 位 論 文 題 名

大振幅分子運動を示す超分子カチオンを導入した$[Ni(dmit)_2]$塩の構造と誘電性
(Structure and dielectric properties of $[Ni(dmit)_2]$ salts with supramolecular cations showing large amplitude molecular motion)

誘電体は半導体・導体と並んでナノデバイス構築の基本要素である。電子機器にも多数の誘電体が用いられており、強誘電体はコンデンサーや不揮発性メモリーの構成要素として重要である。現在実用化されている強誘電性材料でも最も広く用いられているのはチタン酸ジルコン酸鉛（$Pb(Zr,Ti)O_3$, PZT）やその固溶体である。しかしながら、PZTには強い毒性を示す鉛が含まれていることから、非鉛系の新規材料の開発が急務であり、これらの問題の克服に向けて、低分子系も含めた有機強誘電体の幅広い物質設計・材料基盤の充実が望まれている。

これまでに、クラウンエーテル–有機アンモニウムからなる超分子カチオンにおける分子回転を利用した新規誘電体の開拓が進められ、例えば (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ ($dmit^{2-}$ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)結晶は、*m*-fluoroaniliniumのflip-flop運動に基づく双極子モーメントの反転を示し、348 Kで強誘電体に転移する。一般にフェニル基を骨格とする回転子では分子　平面に隣接分子が接近し、結晶内の回転が阻害されやすい。そこで、本論文では超分子ローターを利用した新たなアプローチとして、回転障壁が低く回転が容易なアダマンタン誘導体に着目した。アダマンタン骨格は球状であるため、隣接分子が接近し難く、アダマンタン部位が回転するための空間を確保することができる。

また、最密充填される結晶内で分子回転のための大きな空間を確保するには、上記のような綿密な分子設計を要する。そこで、分子設計の多様化を図るため、結晶内でより実現が容易な振り子運動に注目した。典型的な例として、結晶内での回転が困難なナフタレン環を有するnaphthalene-1-aminium($1NA^+$)を採用した。1NA分子が傾くことによる双極子モーメントの変化が、大きな誘電応答を実現するのに有効であると考えられる。この分子設計の利点はナフタレン環に置換基を導入することで、応答の変化を設計できるのみならず、無置換の1NAも利用可能な点である。

まず、回転軸に対して垂直な方向に双極子モーメントを導入した3-fluoro-1-adamantylammonium (F-AD-NH_3^+)を合成した。F-AD-NH_3^+–クラウンエーテル誘導体超分子

カチオンを含む塩として(F-AD-NH_3^+)([18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$(**1a**, **1b**)、(F-AD-NH_3^+)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**2**)および(F-AD-NH_3^+)(dicyclohexano [18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**3**)を合成し、結晶内に超分子ローターを形成させて新規誘電体の開拓を目指した。結晶**1a**, **1b**は空間群$P\bar{1}$をもつ多形であり、温度変化による空間群の変化を伴う相転移は示さなかった。結晶**1b**では、300 K以上でF-AD-NH_3^+上にフッ素原子のディスオーダーが確認され、その位置は回転ポテンシャル計算での極小値の位置と一致した。回転障壁は60 kJ mol^{-1}であり、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$の回転障壁の計算値の250 kJ mol^{-1}より充分に低く、室温でF-AD部位は回転していると予想される。実際に、*a*軸方向と*c*軸方向に大きな誘電応答が見られ、低周波数での応答がより大きいという周波数依存性から、この応答は分子回転由来であると結論づけられ、予想通りに分子回転に基づく大きな誘電応答を示した。

次に1NA^+ −クラウンエーテル誘導体超分子カチオンを含む塩として(1NA^+)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**4a**)、(1NA^+)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (CH_3CN) (**4b**)、(1NA^+)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**5**)および(1NA^+)(dicyclohexano [18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**6a**, **6b**)を合成し、結晶構造と物性の評価を行った。結晶**5**の空間群は173 Kで中心対称性をもたない$P2_1$であるのに対して、300 Kでは1NA分子上にミラー面が出現して$P2_1/m$に変化し相転移を起こしていることが確認された。ポテンシャル計算から、面外方向と面内方向への振り子運動ポテンシャルは小さく、振り子運動を起こしていることが示唆された。実際にX線構造解析において、異方性温度因子は面外方向と面内方向に広がっていた。誘電率測定において、いずれの結晶軸方向においても、大きな誘電応答が見られた。低周波数での応答がより大きいことから分子運動由来の誘電応答であることを確認した。とりわけ、1NA分子の面内方向の振り子運動に対応する*a*軸と*c*軸方向に電場を印加した場合の誘電応答が大きく、さらに、tanδにリラクサー誘電体的な誘電緩和が観測された。

以上、結晶内での容易なアダマンタン誘導体の分子回転およびナフタレン誘導体の振り子運動を利用し、大きな誘電応答を示す分子性結晶の設計・合成および機能開拓を行った。特に後者ではリラクサー誘電体的な応答が得られた。これらの結果は分子性誘電体開拓に向けた基盤形成に資すると考えられる。

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。