HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	動的構造を有する超分子結晶のデザインと物性［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	大島, 雄
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12682号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65316
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yu_Oshima_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

博士（環境科学）　　氏 名 大島 雄

審査委員　主査　教 授　中村 貴義
副査　教 授　小西 克明
副査　准教授　野呂 真一郎
副査　教 授　武田 定　（大学院理学研究院）

学 位 論 文 題 名

動的構造を有する超分子結晶のデザインと物性
(Design and physical properties of supramolecular crystals with dynamic structure)

有機分子の組み合わせにより構築される「分子性マシン」は、外部刺激に応答して分子運動を起こす機構を持つ。個々の分子だけでは達成しえない分子運動に由来する機能を発現しうるため、次世代の分子性材料として期待されている。本研究は、新たな機能開拓の場として、向きの揃った高密度な分子運動を実現できる結晶場における分子運動に着目し、結晶内での超分子構造制御と結晶内分子運動に基づく機能発現を目指した。これまでに、(*m*-FAni$^+$)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (*m*-FAni$^+$ = *m*-fluoroanilinium$^+$, DB = dibenzo, dmit^{2-} = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) 結晶における強誘電性発現が報告されている。結晶中で、*m*-FAni$^+$とDB[18]crown-6は窒素原子と酸素原子間の水素結合により超分子カチオンを形成する。超分子カチオンはDB[18]crown-6のベンゼン環の分子間CH–π相互作用を介して分子回転軸を揃える形で2次元層状に配列し、形成された結晶内空間において*m*-FAni$^+$はC-N結合を軸とした分子回転を示す。結晶内における分子性マシンの運動を制御するためには、最密充填した結晶内での空間を確保することが必須であり、構成成分である超分子構造のデザインが不可欠となる。本研究では、結晶内配列制御のための超分子デザイン手法を確立するため、クラウンエーテルおよび回転子である有機アンモニウムカチオンを設計し、結晶内での超分子配列制御を行うとともに、結晶内空間における分子運動とそれに起因する物性開拓を行った。

まず、超分子配列をデザインする手法として、クラウンエーテルのコンホメーションに着目した。dicyclohexano[18]crown-6には4つの不斉炭素があり、光学異性を含め7種類の立体異性体が存在する。そのうち*tst*-DCH[18]crown-6 (*tst*-DCH = *trans-syn-trans*-dicyclohexano) はシクロヘキサン環に対して酸素原子がエクアトリアル位から置換しているために平面的な構造をとり、C_{2h}点群に属する反転対称構造を有する。従って、分子の上下が同一の環境にあるため、anilinium$^+$ (Ani$^+$) 等と組み合わせることで1次元的な超分子配列を与える可能性がある。実際に(Ani$^+$)(*tst*-DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**1**) 結晶では、*tst*-DCH[18]crown-6は予想通り平面的なコンホメーションをとり、*P*-1に属する結晶の反転対称心と*tst*-DCH[18]crown-6の反転対称心が一致して、結晶学的に同一の環境が分子の上下に形成された。その結果、*tst*-DCH[18]crown-6分子の上下からAni$^+$との水素結合が可能となり、Ani$^+$と*tst*-DCH[18]crown-6との積層による[-(Ani$^+$)-(*tst*-DCH[18]crown-6)-]$_\infty$で表される1次元超分子カラム構造が形成した。

tst-DCH[18]crown-6に挟まれたAni^+は結晶の反転対称性に伴い180°反転したディスオーダーを示した。*tst*-DCH[18]crown-6の平面性および2方向への水素結合形成能により、1次元カラムというDB[18]crown-6とは異なった超分子配列の形成に成功した。同様の結晶構造は(*m*-$FAni^+$)(*tst*-DCH[18]crown-6)[$Ni(dmit)_2$]$^-$ (**2**) でも形成された。*tst*-DCH[18]crown-6の平面的な構造により結晶内に大きな空間が形成し、そこに*m*-$FAni^+$が位置していたが、さらに対アニオンである[$Ni(dmit)_2$]$^-$もその空間に入り込んだため、*m*-$FAni^+$の回転は見られなかった。

結晶内での分子運動を実現するため、球形のアダマンタン骨格を有する3-fluoroadamantylammonium$^+$ (FAd^+) を用いて(FAd^+)(DB[18]crown-6)[$Ni(dmit)_2$]$^-$ (**3**) 、(FAd^+)(*tst*-DCH[18]crown-6)[$Ni(dmit)_2$]$^-$(CH_3CN) (**4**) を構築した。*m*-$FAni^+$のような平面形のカチオンでは、カチオン周りに対アニオンが入り込むことで分子回転を阻害してしまう。そこで、球形のカチオンを用いてアニオンの侵入を防ぎ、回転ポテンシャル障壁を大幅に低下させることを試みた。DB[18]crown-6を用いた結晶**3**は、93 Kから173 Kにかけて晶系と空間群の変化を伴う構造相転移を示し、高温ではFAd^+のフッ素基の分子運動が起こるとともに、それを避けるように、フッ素基に接触しているDB[18]crown-6のベンゼン環がディスオーダーを示した。フッ素基とベンゼン環の接触は、CH-π相互作用を介したDB[18]crown-6の2次元的な超分子配列に誘起されたものであり、その結果、FAd^+とベンゼン環との協同的分子運動が達成された。FAd^+の結晶内分子運動は誘電応答および固体^{19}F-NMRスペクトルから確認している。結晶**4**では、平面的な*tst*-DCH[18]crown-6とFAd^+の交互積層による1次元カラム構造が形成した。平面的な構造により形成されたFAd^+周りの空間には結晶溶媒であるアセトニトリルが取り込まれたが、昇温に伴いFAd^+のフッ素基はディスオーダーを示すと共に、分子回転方向に伸びた異方性温度因子を示した。

tst-DCH[18]crown-6の2方向への水素結合能を利用し、プロトン受容性の置換基が向かい合い、一つのプロトンを共有した超分子構造を構築した。

(p-Ph)$_2$(H^+)$_3$(*tst*-DCH[18]crown-6)$_3$[$Ni(dmit)_2$]$^-_3$ (**6**) (p-Ph = p-phenylenediamine)では2分子のp-Phと3分子の*tst*-DCH[18]crown-6からなるトリプルデッカー型超分子カチオンが形成した。*tst*-DCH[18]crown-6にはディスオーダーが見られ、それぞれ対応するコンホメーションにおいて、酸素原子はプロトンを結合していると考えられるアミノ基により近接していた。従って、2つのコンホメーション間での分子運動が、*tst*-DCH[18]crown-6分子の上下で隣接しているアミノ基間のプロトン移動と連動している可能性がある。

以上の結果から、クラウンエーテルのコンホメーションと結晶の対称性に基づくデザインにより、結晶内で1次元カラム等の超分子構造を構築することに成功した。回転ポテンシャル制御のために導入した球形のカチオンにより、*tst*-DCH[18]crown-6の1次元カラム構造における分子回転、およびDB[18]crown-6の2次元層状構造におけるベンゼン環との協同的分子運動を達成した。また、*tst*-DCH[18]crown-6の2方向への水素結合能を利用して、分子運動とプロトン移動の連動が示唆される系を構築した。これらの成果は、次世代の分子性材料として期待される分子性マシンを固相内で実現するための有用な設計指針を与えるものであり、動的構造に基づく新たな機能を創成するための基盤を与えるものと考えられる。

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。