



Title	ゲスト分子離脱を利用した分子結晶の機能開拓 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	金丸, 和矢
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16234号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95202
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KANAMARU_Kazuya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 金丸 和矢

学 位 論 文 題 名

ゲスト分子離脱を利用した分子結晶の機能開拓

(Developing the function of molecular crystals utilising the release of guest molecules)

強誘電性を発現する無機材料は一般に高温での加工が必要であり、Pbなどの重金属イオンを含むため、環境負荷などの点で課題がある。有機分子を基盤とした材料は常温常圧でのプロセスビリティに優れる一方で、従来用いられてきた強誘電性ポリマーでは高電場によるポーリングが必要など、問題点が残っている。近年、低分子化合物の分子結晶に基づく強誘電性材料が注目されており、例えばクロコン酸結晶はBaTiO₃に匹敵する高い分極を示す。また(キヌクリジニウム)(ReO₄)の柔粘性結晶に基づく多軸性強誘電体などが報告されている。一般に分子は結晶中で密に配列しているため、強誘電性を発現するためのイオン変位や配向分極を実現するための分子運動空間を確保することは困難である。

クラウンエーテル等を用いた超分子アプローチにより、結晶内分子運動のための空間が確保することができる。例えば、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)に基づく超分子ローター構造を結晶内に導入した場合、180° フリップフロップ運動が起こり、外部電場に対して協同的に回転することにより分極反転が誘起される。

溶媒和結晶はゲストである溶媒分子が脱離することにより崩壊することが多いが、分子のコンフォメーションに変化が生じて結晶性が保たれる場合がある。さらに、結晶内で分子が回転し、溶媒が抜けた後の空間的を占有し単結晶性が保たれる例も知られている。このような結晶では、分子運動による極性の変化が新たな誘電物性を拓く可能性がある。本研究では、分岐鎖型アルキルアンモニウムを用いて、ゲスト分子が脱離しても単結晶性を維持する分子性結晶を作製し、リラクサー強誘電体および一軸性低熱膨張材料の開拓を進めた。

本論文は5章からなり、1章は序論として本研究の目的を述べるとともに、背景となる強誘電性、リラクサーおよび負の熱膨張について説明した。2章では実験方法について述べた。第3章では、分岐鎖アルキルアンモニウムであるisobutylammonium (iBA⁺)とdibenzo[18]crown-6 (DB18C6) からなる超分子カチオンを[Ni(dmit)₂]⁻塩に導入して得た、(iBA⁺)(DB18C6)[Ni(dmit)₂]⁻・0.4CH₃CN (**1**・0.4CH₃CN)を用いて、スイスチーズ構造に基づくリラクサーの開拓を行った。**1**・0.4CH₃CN結晶において、結晶溶媒として含まれたCH₃CNの占有率は約0.4であり、残りの60%がCH₃CNを含まない空隙である。にもかかわらず単結晶性が維持されたのは、結晶中の空隙に隣接するiBA⁺の動的挙動に起因する。単位格子には結晶学的に独立な2種類のiBA⁺、**A** および **B** が存在し、それぞれ鏡面对称の関係で結ばれ

る **A'** および **B'** と 1:1 でディスオーダーしている。200 K において **A**、**B** の占有率はそれぞれ 0.4 および 0.1 である。**B** および **B'** と CH_3CN との間には van der Waals 半径の和よりも遙かに短いコンタクトがあるため、**B** および **B'** は空隙サイトに隣接する場合のみに存在する。**B** および **B'** により、空隙の一部が埋まるため結晶性が保たれていると結論づけられる。実際に、空隙サイトの体積は **A** で秩序化したモデルでは $77.36 \text{ \AA}^3$ なのに対し、**A'**、**B** および **B'** が存在する場合、空隙は $38.89 \text{ \AA}^3$ まで減少する。225 K 以上では、**A** および **B** の占有率が変化するため、この温度以上で iBA^+ は回転していると考えられる。 iBA^+ の回転により、動的に結晶構造が保たれている。

iBA^+ の動的な挙動に伴う誘電応答を精査したところ、誘電率の実部の温度依存性測定においてブロードなピークが観察されるとともに、ピークを与える温度が周波数依存性を示すという、リラクサー強誘電体的な挙動が見られた。分極反転の起源は空隙に隣接する iBA^+ の動的な挙動である。リラクサーは通常の強誘電体と異なりマクロスコピックなドメイン構造を持たず、分極したナノドメインの集合体である。したがって、リラクサー応答を示すためには、結晶内で CH_3CN が存在しない空隙は単純にランダムに配置されているわけではなく、スイスチーズのように空隙サイトのみがある程度まとまった領域が結晶内に存在すると考えられる。この領域に存在する iBA^+ が協働的に運動することにより分極したナノドメインを形成し、リラクサー応答をもたらした。超分子アプローチに基づき部分的にゲスト分子が脱離し空隙を持つ結晶に分子運動を導入することで、単結晶性を維持するだけでなくリラクサー応答を示す分子誘電体を実現することができた。応用的にも重要なリラクサー強誘電体の設計に新たな視点を提供した。

第4章では、 iBA^+ の2位にヒドロキシ基を導入した 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa^+) をカチオンとし、コンフォメーション変化が期待できる DB18C6 と組み合わせた超分子カチオンを用い、一軸性の低熱膨張材料を開拓した。OH基は隣接分子間と水素結合を介して比較的強い相互作用を持つことが可能なため、結晶溶媒の脱離後も単結晶性を維持させることに有効であるとともに、超分子構造の再配列の抑制により低熱膨張を示すと考えた。結晶組成当たり1分子の CH_3CN を含む $(\text{OH-mpa}^+)(\text{DB18C6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) 結晶を得た。また、結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ を393 Kで加熱することで、溶媒が脱離した結晶 **2** を得た。結晶 **2** は 193 K 付近で構造相転移を示した。結晶 **2** の高温相 (HTP) における a 軸方向の周期は低温相 (LTP) では2倍になっていた。結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ においては、超分子カチオンは二次元ラダー構造を形成し、その配列内にゲスト分子の CH_3CN が包接されていた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は二量体を形成し、一次元的に配列していた。直交座標系に変換し熱膨張を評価したところ、 X_1 方向の線熱膨張係数 (CLTE) は93-293 Kで、 $-30.21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、313-373 Kでは $-126.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、負の熱膨張 (NTE) が見られた。結晶 **2** は、ゲスト分子の CH_3CN が脱離した空隙を埋めるように、DB18C6 のフェニレン環が折れ曲がり Z 字型コンフォメーションを採ることで単結晶性が維持されていた。超分子カチオンは $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ と同様に二次元ラダー構造を採っていた。HTP における X_1 方向の CLTE は $9.88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、LTP ではさらに $1.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ まで減少していた。このような低い値は、超分子カチオンは二次元ラダー構造間に水素結合等を介した比較的強い相互作用が働いていることに起因すると考えられる。特に LTP で見られた CLTE は、ほぼゼロ熱膨張 (NZTE) と見なせる値であり、デバイス構築において重要な ZTE 材料の実現に向けた分子設計指針が得られた。

第5章では本論文の結論をまとめるとともに今後の展望について記した。