HOKKAIDO UNIVERSITY

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_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　金丸　和矢

審査委員　主査　特任教授　中村　貴義
副査　教授　八木　一三
副査　教授　神谷　裕一
副査　教授　野呂　真一郎

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）

強誘電体は、次世代デバイス構築のための鍵物質として認識されている。現在、広く応用に供されているチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）に代表される無機強誘電体は、一般に高温での加工が必要であり、重金属イオンを含む劇物であることも多いため、環境負荷などの点で課題も残る。近年、分子結晶に基づく強誘電性材料が注目され、例えば、クロコン酸結晶では結晶内のプロトン移動に基づき、チタン酸バリウムに匹敵する高い分極（～20 μC cm^{-3}）が実現している。また(Quinuclidinium)(ReO_4) の柔粘性結晶が多軸性の強誘電性を示すなど、無機物質では得られがたい物性発現が可能であることも、分子性結晶の魅力である。さらに、スーパーキャパシタなどへの応用が期待される、強誘電ナノドメインを誘電性の起源とするリラクサー強誘電体も最近報告されるようになった。しかしながら、結晶中において分子は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一般に困難である。

結晶内での分子運動空間は、強誘電性以外にも新たな物性発現の舞台を提供する。微細なデバイスに無機材料と有機材料が共存する場合、熱膨張率の違いから両者の界面において力学的な破壊が起こることが近年問題となっている。一般に無機材料は熱膨張率が小さいため、有機材料として、熱膨張係数が正であるPTE材料に熱膨張係数が負であるNTE材料を混合し、熱膨張を抑えたハイブリッド材料や、熱膨張係数の小さいZTE材料を用いることが求められる。本研究では、溶媒和分子を含む結晶（溶媒和結晶）に着目し、ゲストの溶媒分子が一部あるいは全部離脱しても結晶性を保つ新たな分子性結晶を合成し、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。

まず、溶媒分子の脱離に伴う崩壊を防ぐため、分子が回転することで、溶媒分子が抜けた空隙を動的に占有することで結晶が保たれることに着目した。さらに、結晶内で分子が協同的に運動し、結晶の極性が反転することで、強誘電性を発現する可能性がある。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、$(iBA^+)(DB18C6)[Ni(dmit)_2]^-\cdot 0.4CH_3CN$ (**1**$\cdot 0.4CH_3CN$) 結晶において、CH_3CN の占有率は約 0.4 であり、残りの60%が CH_3CN を含まない空隙であった。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、後者により空

隙の一部が埋まるため結晶性が保たれている。空隙サイトはスイスチーズの穴の様に、ある程度まとまった領域を形成して結晶内に存在すると考えられ、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。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ものと高く評価される。

次に、iBA^+ の 2 位にヒドロキシ基を導入した 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa$^+$) をカチオンとした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、結晶溶媒の脱離後は、フレキシブルな超分子構造のコンフォメーション変化を通じて単結晶性が維持される。組成当たり1分子の CH_3CN を含む(OH-mpa$^+$)(DB18C6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$•CH_3CN (**2**•CH_3CN) 結晶を合成し、この結晶を加熱することで、溶媒が脱離した結晶 **2** を得た。結晶**2**の高温相 における線熱膨張係数（CLTE ）は 9.88×10^{-6} K^{-1} であり、低温相では有機結晶としては極めて小さい、1.39×10^{-6} K^{-1} を示した。超分子カチオンが形成する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おり、デバイス構築において重要な ZTE 材料の実現に向けて、有力な分子設計指針が見出されたと考えられる。

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。