



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超分子カチオン構造を利用した結晶の熱膨張制御 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	羽田, 将人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16236号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95203
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HANEDA_Masato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨/Dissertation Abstract

博士 (環境科学)

氏名/Applicant 羽田 将人

学位論文題名/Title of Dissertation

超分子カチオン構造を利用した結晶の熱膨張制御 (Control of thermal expansion of crystals using supramolecular cationic structures)

一般的に、材料は加熱に伴って正の熱膨張 (PTE) を示す。また有機材料の線熱膨張係数 (CLTE) は、無機材料の 10-100 倍ほどに達する。そのため、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタ、光ファイバーシステムなど、無機材料と有機材料が混在するデバイスにおいては、熱膨張差に起因する材料の剥離などが起こる可能性がある。デバイスの安定動作を担保する上で、熱膨張の制御技術を確認することは極めて重要である。熱膨張制御の方法として、負の熱膨張 (NTE) を示す材料の活用がある。NTE 材料を通常の PTE 材料と複合化することにより、熱膨張を抑制し、さらには熱膨張を示さないゼロ熱膨張 (ZTE) 材料の構築などが試みられている。近年、分子結晶が示す NTE が注目されている。分子結晶の熱膨張には分子や双極子の再配列など多様なメカニズムが関わるため、分子結晶における熱膨張制御の手法はまだ十分に確立されていない。一般に、結晶エントロピーの増大は NTE の要因となり得る。分子結晶独特のエントロピー獲得手段として、超分子構造を用いた分子結晶における分子運動の活用が有効である。たとえば、pyridazinium (pdazH^+) と dibenzo[24]crown-8 (DB24C8) からなる超分子カチオンを導入した $(\text{pdazH}^+)_2(\text{DB24C8})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ($\text{dmit}^{2-} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate}$) 結晶では、超分子カチオンの分子再配列により一軸性 NTE が見られ、118 - 169 K における b 軸方向の線熱膨張係数 (CLTE) は $-29.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。さらに、183 K 以上で pdazH^+ は結晶内で面内回転し、CLTE は約3倍の $-81.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (86 - 282 K) となった。

一般に van der Waals 力などの弱い相互作用のみからなる結晶では CLTE が大きいことが知られている。本研究では、長鎖ジカチオンである 2,2'-oxybis(ethane-1-aminium) ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$) と [18]crown-6 誘導体が形成する車輪-車軸型の超分子カチオンを設計した。 NH_3^+ を末端置換基とする長鎖ジカチオンとクラウンエーテル誘導体は、ジカチオンの NH_3^+ 末端と相互作用し、車輪-車軸型の超分子カチオンを形成する。かさ高い超分子カチオンの間には、クラウンエーテル誘導体間で弱く相互作用のみが働き、結果として結晶は比較的大きな CLTE を示すと考えた。また、超分子カチオン間の相互作用に異方性を持たせることで、逆に、熱膨張を生じるメカニズムを抑制し、低熱膨張が実現できる可能性がある。

本論文は 5 章からなり、第 1 章では序論、第 2 章では実験方法を述べた。第 3 章では、[18]crown-6 と $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$ からなる車輪-車軸型超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶 ($^+\text{H}_3$

$\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O})([\text{18crown-6}]_2[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ (**1**) において、車輪に対応する[18]crown-6の分子運動が静止—回転—面外揺動と多段階に変化するのに対応した、多段階 NTEを実現した。結晶 **1** には結晶学的に独立な 2 分子の [18]crown-6 (**CE1**, **CE2**)と 1 分子の $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (**Cat**)が存在する。さらに **CE2**は**CE2A**と**CE2B** の 2つの異なるコンフォメーションの間でディスオーダーしている。**Cat**は末端の NH_3^+ 基において **CE1**, **CE2**とそれぞれ $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 水素結合を介して相互作用し車輪—車軸型超分子カチオンを形成する。これらの超分子カチオンは [111] 方向に沿って積み重なり、**CE1**⋯**Cat**⋯**CE2**⋯**CE2**⋯**Cat**⋯**CE1** を最小繰り返し単位とする一次元鎖構造を形成する。[Ni(dmit)_2][−] は超分子鎖を囲むようにハニカム状に配列し、それを貫く超分子鎖は互いに孤立していた。鎖内で隣接する **CE1** 分子は、 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 相互作用により、2つの歯車が噛み合うようなインターロッキング・パターンを示す。同様のかみ合わせは、隣接する **CE2A**⋯**CE2A** および**CE2B**⋯**CE2B** のペア間でも観察される。結晶構造の温度依存性測定から、超分子の 1 次元鎖に対する[18]crown-6 **CE2** の傾きがNTE 主因であることが判明した。**CE2**は133 K以下では静止しているが、温度の上昇に伴い、143 K以上で面内回転するようになる。さらに213 K以上では面外への揺動も加わる。その結果、**CE2** の傾きが変化し、 $-18\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (113-133 K), $-74\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (143-193 K)、 $-105\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (213-293 K) とNTE を生じる軸方向の CLTE が多段階で増大した。特に [18]crown-6 が面外乱れを示す温度領域での線膨張係数は、これまでに報告されている超分子アプローチに基づいて設計された [Ni(dmit)_2][−] 塩の中で最大であった。

第 4 章では、[18]crown-6 に phenylene 基を導入した benzo[18]crown-6 (B[18]crown-6)を車輪として用いることで、熱膨張の要因となる分子再配列・分子運動を抑制し一軸性 ZTE を実現した。結晶 $((^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O})(\text{B[18]crown-6})_2[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ (**2**)において2 分子の B[18]crown-6 (**P1**, **P2**) および1 分子の $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (**Cat**)が結晶学的に独立であり、結晶 **1**と同様に車輪—車軸型超分子カチオン c 軸方向に**P1**⋯**Cat**⋯**P2**⋯**P2**⋯**Cat**⋯**P1** を最小繰り返し単位として積層することで一次元鎖を形成していた。さらに $\pm a$ 軸方向には隣接する超分子カチオン**P1**⋯**P1** 間での $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が存在し、結果として、超分子カチオンは ac 平面と平行な平面上で二次元層構造をとる。一方、[Ni(dmit)_2][−] は複数の S 原子が side-by-side でvan der Waals 半径以下の $\text{S}\cdots\text{S}$ 相互作用することで二次元に配列し、 b 軸方向に沿って超分子カチオン層と交互に積層していた。結晶の熱膨張は $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用の強さにより大きく影響を受けた。特に $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が強固な 110-190 K 間では、一軸方向の CLTE が $-0.99\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ときわめて小さく ZTE を示した。この値は、これまでに報告されている分子結晶の中で最も低い値である。 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が弱くなるとCLTE はやや増大し190-250 K では $-17.3\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となった。さらに $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が消滅する290-320 Kでは $-105\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ のNTEを示した。B[18]crown-6を用いて超分子構造間に分子間相互作用を導入し、結晶の一軸性熱膨張を制御しZTEを実現することができた。

第 5 章では、本論文の結論を述べるとともに将来展望を記した。