



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 羽田 将人

審査委員 主査 特任教授 中村 貴義

副査 教授 野呂 真一郎

副査 教授 小野田 晃

副査 教授 中島 清隆

学 位 論 文 題 名

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)

一般に物質は加熱に伴って正の熱膨張 (PTE) を示す。熱膨張は特定の方向に対する膨張率、すなわち線熱膨張係数 (CLTE)で評価することができ、室温付近における有機材料のCLTEは、無機材料の 10-100 倍にもなる。したがって、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタなど、有機材料を用いざるを得ない電子デバイスにおいては、有機材料と無機材料との熱膨張差に起因する材料の剥離などを防ぐ必要が生ずる。デバイスの安定動作を担保する上で、材料における熱膨張制御技術の確立は必須であり、無機材料のように小さいCLTEを示す有機材料の開発が必要である。有機材料においても、CLTEが極めて小さい ($< 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ゼロ熱膨張 (ZTE) 材料は知られているが、極めて限定的であるため、一般には負の熱膨張 (NTE) を示す材料を通常の PTE 材料と複合化することにより、熱膨張を抑制する方法が用いられる。

分子結晶はvan der Waals力などの弱い相互作用のみから形成されるため CLTEが大きくなる傾向があり、また分子レベルでの材料設計が可能であるため、近年注目を集めている。本研究では、分子間相互作用を積極的に制御できる超分子構造をもつ分子性結晶に着目し、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て、結晶のCLTE制御を目指した。長鎖ジカチオン末端の NH_3^+ 置換基とクラウンエーテル誘導体がそれぞれ相互作用することで、車輪-車軸型の超分子カチオンが形成される。長鎖ジカチオンは剛直な車軸として働き、嵩高い超分子カチオンが、結晶内でコンフォメーションや相対位置を変化させることで、NTEが生じる。さらに分子間相互作用を適切に導入することで、これらの変化を制御し、低熱膨張をも実現できることを見いだした。

[18]crown-6 を車輪となる分子として選択し、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$ とからなる車輪-車軸型超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 結晶($(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}([\text{18}]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (1) を合成した。超分子が一次元カラム構造を形成した結果、車輪に対応する[18]crown-6の分子運動が、温度上昇に伴い静止-回転-面外揺動と多段階に変化するのに対応して、カラムと垂直方向に多段階 NTEが実現した。[18]crown-6は133 K以下では静止しているが、143 K以上で面内回転するようになり、213 K以上では面外への揺動も加わる。この時、分子面の傾きが変化し、 $-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (113-133 K), $-74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (143-193 K), $-105 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (213-293 K)とCLTE

が多段階で促進された。特に [18]crown-6 が面外乱れを示す温度領域でのNTEの絶対値は、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。

[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((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(B[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ (2)においては、超分子カラム間にC-H... π 相互作用が生じ、CLTEはC-H... π 相互作用の温度変化によりより大きく影響を受ける。特にC-H... π 相互作用が強固な 110-190 K 間では、CLTE は $-0.99 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と、その絶対値はきわめて小さく、この値は、これまでに報告されている分子結晶の中で最小である。CLTE が $-17.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となる190-250 Kでは、C-H... π 結合のなす角は鋭角に変化するとともに結合距離が長くなっていた。さらに相転移後の290-320 KではC-H... π 相互作用はほぼ消滅し、CLTEは $-105 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と顕著な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するとともにZTEを実現した。

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十分な資格を有するものと判定した。