

超分子ローターカチオンを有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の 構造と物性に関する研究

学位論文内容の要旨

現在社会は様々なエネルギーを動力源として利用している。多くの動力システムにおいて、機械エネルギーに変換する過程で熱エネルギーを経由する。熱エネルギーを経由する過程は変換効率にロスを生じやすく、熱エネルギー生成に化石燃料などの燃焼が伴えば、二酸化炭素の発生により温室効果を引き起こす原因にもなる。新規のエネルギー変換システムが構築できれば、環境に与える負荷を軽減するなど多くの問題を解決できると期待される。生体においてはATP synthaseなどに代表される分子モーターが、エネルギー源としてATPや水素イオンなどを利用し、高効率でエネルギー変換を行っている。これらの機構を模倣し人工的に応用していくことで新しいエネルギー変換システムが構築できると考えられる。人工分子モーターのモデル分子として、これまで様々な化合物が合成されているが、その多くは溶液中で一方の分子回転を実現するにとどまっている。デバイスなどへの応用を考えた場合、固相での分子モーターの開発が重要となる。

本論文では有機カチオンとクラウンエーテルから形成される超分子カチオンを用いることで、固体結晶中で様々な分子ローター構造の作製を行った。分子モーター実現への前段階として、ランダムな運動を行う回転子である、分子ローターの形成を目標とした。将来の機械エネルギーから電気的エネルギーへの変換を視野に入れ、カウンターアニオンとして開殻構造を有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体を用い、結晶に磁性や導電性を導入した。得られた結晶の構造ならびに物性を明らかにすることで、結晶内での回転子の設計、機能開拓への指針を示した。

本論文は全7章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第1章では、本研究の目的、研究の背景を述べた。

第2章では anilinium $[\text{18}]$ crown-6 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶において、ベンゼン環ならびに $[\text{18}]$ crown-6の2種類の回転子が、結晶中に共存することを明らかにした。それぞれの回転子は異なる速度で回転していた。また anilinium の回転環境を変化させるため dibenzo $[\text{18}]$ crown-6, dicyclohexyl $[\text{18}]$ crown-6 を用いてローター構造を構築した。dibenzo $[\text{18}]$ crown-6 を含む結晶において、結晶構造を基にした HF 法による理論計算から回転障壁を見積もり、ベンゼン環のフリップ運動が抑制されていることを明らかにした。また、dicyclohexyl $[\text{18}]$ crown-6 を含む結晶においてもベンゼン環のフリップ運動が抑制されていた。いずれの結晶も超分子カチオン構造の変化とともに $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列も大きく変化し、dicyclohexyl $[\text{18}]$ crown-6 を含む結晶においては

[Ni(dmit)₂]間に強磁性的な相互作用が観察された。

第3章では anilinium に NH₂ 基を導入した o-, m-, p-フェニレンジアミンのモノプロトン化体 (HOPD⁺, HMPD⁺, HPPD⁺) をカチオンとして用いて [18]crown-6 との超分子カチオンを形成し, [Ni(dmit)₂]結晶内に導入した結果を述べた。ベンゼン環に置換基を導入することでフリップ運動を抑制し, [18]crown-6 のみの回転運動を示す結晶の作製を行った。HOPD⁺([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶では超分子カチオンがダイポール相互作用により密な層状構造を形成し, ベンゼン環のフリップ運動が抑制されていることを明らかにした。[18]crown-6 は結晶中で回転しており, その速度は 200 K で約 50 kHz と見積もられた。結晶構造解析から 300 K 以上で [18]crown-6 の酸素原子を倍の 12 原子確認し, C₆ の対称性を持つ [18]crown-6 が 120° ごとだけでなく 60° ごとにも回転ポテンシャルの極小を持ち回転していることを示した。HMPD⁺([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶においても, 結晶構造からフリップ運動が可能な空間が確保されずベンゼン環の回転が抑えられたことを確認した。この結晶では [18]crown-6 は 120 度周期の回転ポテンシャルのもとで運動していた。[Ni(dmit)₂]分子は梯子型のダイマーチェーン構造を形成し, 磁化率の挙動はスピブラダーモデルと良く一致した。

第4章では [Ni(dmit)₂]の部分酸化錯体結晶へ分子ローター構造を導入することで, 分子回転と伝導性が相関を持つ結晶の作製を試みた。カチオンには 2-fluoroanilinium, 3-fluoroanilinium, 2,3-difluoroanilinium などフッ素を置換したアニリニウム等をカチオンとして用いて結晶を作製した。結晶構造と磁気物性並びに電気伝導性を明らかにした。結晶内ではベンゼン環のフリップ運動が可能な空間が確保されていないことが判明した。

第5章ではカチオンとしてアダマンチルアンモニウムを用いることで結晶内でのアダマンタン部位の回転を実現した。[18]crown-6, dibenzo[18]crown-6, dicyclohexyl[18]crown-6 の3種類のクラウンエーテルとアダマンチルアンモニウム(ADNH₃⁺)からなる超分子カチオンを形成し [Ni(dmit)₂]結晶に導入した。得られた結晶について結晶構造解析, 固体 NMR 測定による分子回転評価, 並びに磁化率測定から磁性の評価を行った。いずれの結晶においても 120 K 以下までアダマンタン部位が回転していることが判明した。ベンゼン環に比べ等方的な形状を持つアダマンタンを用いることで, より回転障壁の低い分子ローターが作製できた。また (ADNH₃⁺)(dicyclohexyl[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶については, 結晶構造からアダマンタンの回転環境が非対称である可能性が示唆され, 理論計算により回転ポテンシャルの評価を行った。

以上, 本学位論文において種々の分子ローターを結晶中に作製し, その構造を明らかにするとともに分子の回転速度や周期性, 磁性などの物性を評価した。超分子化学的手法を用いた分子ローターの作製は, これまでの共有結合を用いた分子ローターの構築法と比較して, 極めて容易である。今後超分子化学的手法を用いた分子ローター研究から機能性分子モーター開発に発展できるものと期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義

副 査 教 授 中 村 博

副 査 助 教 授 芥 川 智 行

副 査 教 授 武 田 定 (大学院理学研究院)

学 位 論 文 題 名

超分子ローターカチオンを有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の 構造と物性に関する研究

現在社会は様々なエネルギーを動力源として利用している。多くの動力システムにおいて、機械エネルギーに変換する過程で熱エネルギーを経由する。熱エネルギーを経由する過程は変換効率にロスを生じやすく、熱エネルギー生成に化石燃料などの燃焼が伴えば、二酸化炭素の発生により温室効果を引き起こす原因にもなる。新規のエネルギー変換システムが構築できれば、環境に与える負荷を軽減するなど多くの問題を解決できると期待される。生体においては ATPsynthase などに代表される分子モーターが、エネルギー源として ATP や水素イオンなどを利用し、高効率でエネルギー変換を行っている。これらの機構を模倣し人工的に応用していくことで新しいエネルギー変換システムが構築できると考えられる。デバイスなどへの応用を考えると、固相での分子モーターの開発が重要となる。そこで申請者は分子モーター実現への前段階として、ランダムな運動を行う回転子である、分子ローターの形成を目標とした。本研究では有機カチオンとクラウンエーテルから形成される超分子カチオンを用いることで、固体結晶中で様々な分子ローター構造の作製を行い、その物性を評価した。

2 章では anilinium($[\text{18}]\text{crown-6}$)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]結晶において、ベンゼン環ならびに $[\text{18}]\text{crown-6}$ の 2 種類の回転子が、結晶中に異なる速度で共存することを明らかにした。また anilinium の回転環境を変化させるため dibenzo $[\text{18}]\text{crown-6}$, dicyclohexyl $[\text{18}]\text{crown-6}$ を用いてローター構造を構築した。結晶構造を基にした HF 法による理論計算から回転障壁を見積もったところ、いずれの結晶においてもベンゼン環の回転障壁が大きくなったことを明らかにした。超分子カチオン構造の変化とともに $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列も大きく変化し、dicyclohexyl $[\text{18}]\text{crown-6}$ を含む結晶においては $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間に強磁性的な相互作用が観察された。

3 章では anilinium に NH_2 基を導入することでフリップ運動を抑制し、[18]crown-6 のみの回転運動を示す結晶の作製を行った。o-, m-, p-フェニレンジアミンのモノプロトン化体(HOPD^+ , HMPD^+ , HPPD^+)をカチオンとして $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶内に導入した結果を述べた。 $\text{HOPD}^+([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶では超分子カチオンがダイポール相互作用により密な層状構造を形成し、ベンゼン環のフリップ運動が抑制されていることを明らかにした。[18]crown-6 は結晶中で回転しており、その速度は 200 K で約 50 kHz と見積もられた。結晶構造解析から 300 K 以上で [18]crown-6 の酸素原子を倍の 12 原子確認し、 C_6 の対称性を持ち 60° の回転周期性を持つことを示した。

4 章では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の部分酸化錯体結晶へ分子ローター構造を導入することで、分子回転と伝導性が相関を持つ結晶の作製を試みた。

5 章では新規回転子としてアダマンチルアンモニウム(ADNH_3^+)を用いることで結晶内でのアダマンタン部位の回転を実現した。[18]crown-6, dibenzo[18]crown-6, dicyclohexyl[18]crown-6 の 3 種類のクラウンエーテルと ADNH_3^+ からなる超分子カチオンを形成し $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶に導入した。いずれの結晶においても 120 K 以下までアダマンタン部位が回転していることが判明した。ベンゼン環に比べ等方的な形状を持つアダマンタンを用いることで、より回転障壁の低い分子ローターが作製できることを明らかにした。また(ADNH_3^+)(dicyclohexyl[18]crown-6)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]結晶については、結晶構造からアダマンタンの回転環境が非対称である可能性が示唆され、理論計算により回転ポテンシャルの評価を行った。

以上、申請者は本学位論文において種々の分子ローターを結晶中に作製し、その構造を明らかにするとともに分子の回転速度や周期性、磁性などの物性を評価した。超分子化学的手法を用いた分子ローターの作製は、これまでの共有結合を用いた分子ローターの構築法と比較して、極めて容易である。申請者は超分子ローターの研究から、固体中での回転子の設計、機能性ローター開拓への指針を示した。審査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課程における研鑽や単位取得なども併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。