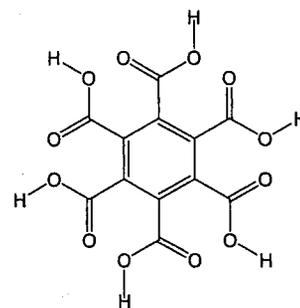


学位論文題名

Crystal Design Utilizing the Self-Organizing Property
of Mellitate and Development
of Novel Functional Molecular Materials(メリト酸アニオンの自己集合能を利用した結晶設計と
新規機能性分子性物質の開発)

学位論文内容の要旨

分子性物質が示す機能は、個々の構成成分の性質にだけでなく結晶中での分子配列にも強く依存する。例えば伝導性や磁性、非線形光学特性といった機能性は結晶中の分子配列および分子間に働く相互作用によって支配されている。従って望みの機能性をもつ物質を得るための結晶設計は固体化学の重要な課題である。構成成分そのものの化学修飾による結晶構造の調整は、有機物ならではの多様性を活かせるアプローチではあるが、しばしば合成上の困難や結晶性の低下などの問題がみられる。一方、二成分系においては、一方の成分により超分子配列を作り出し、その構造を利用することで対成分の分子配列制御を行うことができる。メリト酸（ベンゼンヘキサカルボン酸）を脱プロトンしたアニオンは密な水素結合により強力な自己集合ネットワークを形成するため、結晶中では対カチオン成分の自己組織化が妨げられ、特異な分子配列が実現されることが報告されている。本研究では、このようなアニオンネットワークを利用した結晶設計をより効果的に行うために、メリト酸からの脱プロトン数 n を制御しての機能性分子性物質の開発を目指した。メリト酸アニオンの自己集合パターンは n の値に応じて特徴的に変化する。従って n の値を自在に制御することができれば、特定のネットワーク構造を結晶中に意図的に作り出すことができると期待できる。



メリト酸

本論文は六章から構成されており、第一章では研究の背景と目的を述べた。

第二章では強塩基を用いたメリト酸アニオンからの脱プロトン数 n の制御について調べた。これまでの研究では有機アミン類を脱プロトン試薬として用いていたため、 pK_a の値からある程度 n の値を推測することはできても、完全な制御は実現されていなかった。そこで本研究では脱プロトンをメリト酸と n モル当量の種々の4級アンモニウムおよびホスホニウムヒドロキッドとの不可逆的な酸塩基反応により行った。生じたアンモニウムおよびホスホニウム塩の構造解析の結果から、得られたすべての塩でメリト酸アニオンは期待された n の値をもち、さらに生じたアニ

オンネットワーク中には n の値によって決まる自己集合様式がみられることがわかった。今回得られた結晶中には多数の水分子が含まれており、それらが形成する水素結合によってアニオンネットワークの分断がみられた。このような水分子は carboxy/carboxylato 基中の自己集合に関与していない酸素原子を水素結合で満たすことで、アニオンネットワークの安定化に寄与していると考えられる。また、 n の制御はアニオンの自己集合様式を決定すると同時に、收容すべきカチオンの数も決定する。そのため、生じたアニオンの自己集合配列の単位電荷あたりの面積がカチオンサイズとうまく符号しないこともしばしば起こると思われる。そういう場合には、水分子との水素結合を糊のように用いることでネットワークを拡張し、構造を調整していると考えられる。

第三章では n を 3 に制御し、3 価のメリト酸アニオンに特徴的な triangular ネットワークの形成について調べた。このアニオンネットワークはその構造から結晶中に広がることで反転中心をもたない結晶構造を誘起しやすいと期待できる。 $n=3$ の K 塩および NH_4 塩を作成し構造を調べた結果、どちらの塩でも triangular に基づく 2 次元シートが形成されており、結晶構造は非極性ではあるが反転中心をもたない空間群に属することがわかった。これらの塩の誘電率の温度依存性測定では 315–340 K 付近にピークの出現が観測された。ピークの起源解明や反転中心をもたない結晶に極性を獲得させる結晶設計についてはカチオン種を系統的に変化させるなどのさらなる研究が必要である。

第四章では、メリト酸アニオンのネットワークによる TTF 誘導体の配列制御を通し、新規導電体の作成を試みた。電解結晶成長は以下の二通りの方法で行った。脱プロトン試薬として作用するピリジンなどを共存させての結晶作成では、ピリジニウムを含む新規 ET (ET=Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 塩を得た。この塩で ET はメリト酸アニオンが形成する二次元シート状ネットワークに挟まれ、 α 型と呼ばれる配列様式でパッキングされていた。この塩では脱プロトン試薬として加えたピリジンに由来するピリジニウムが第三成分として結晶中に含まれており、アニオンネットワークはこれまでに知られていない水素結合パターンにより構築されていた。このような事態は結晶設計においては好ましくないため、 n の値を制御可能で、かつネットワークがアニオンのみからなる塩を作成する手法を考案した。第二章で得られた 4 級アンモニウム塩を電解質として用いる電解結晶成長では、 n は既知であるし、カチオン成分は水素結合に関与しない。従って望みの n をもつアニオンネットワークにより TTF 誘導体の配列制御を行うことができると期待される。種々のアンモニウム塩と TTF 誘導体を用いて行った電解結晶成長では良質な結晶は得られていないものの、結晶性の固体が得られたことから、今後条件を検討していくことで新規導電体が得られる可能性が示唆された。

第五章では本研究中に偶然得られた新規 ET 塩、 $(\text{ET})_3(\text{Br}_3)_5$ の構造と物性について調べた。この塩は Br^- を含むメリト酸アニオン塩を電解質に用いたことで生じた塩であるが、結晶中にメリト酸アニオンは含まれていない。この塩における ET 分子が異常に高い酸化状態にあり、一般的な ET 塩には見られない特徴を有していたため、構造解析を行うとともに電気伝導度測定および熱電能、磁化率、反射率測定を行い、この塩の輸送特性について調べた。構造解析の結果から、 Br^- はすべて Br_3^- として結晶中に存在しており、ET が $5/3+$ という異常に大きな形式電荷をもつことがわかった。この塩の伝導層は Br_3^- も取り込まれた構造となっているにも関わらず、物性測定からは低温まで安定な金属的な伝導性を示すと結論付けられた。このように高酸化状態をもつ

ET 伝導体は極めて例が少なく、今回得られた知見は新たなタイプの導電体作成の可能性を示唆するものとして重要である。

第六章では本研究で得られた結果を総括し、課題と今後の展望について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 辺 保
副 査 教 授 武 田 定
副 査 教 授 鈴 木 孝 紀
副 査 准教授 内 藤 俊 雄

学 位 論 文 題 名

Crystal Design Utilizing the Self-Organizing Property of Mellitate and Development of Novel Functional Molecular Materials

(メリト酸アニオンの自己集合能を利用した結晶設計と
新規機能性分子性物質の開発)

分子結晶の物性・機能は個々の構成成分の性質だけではなく、分子配列・分子間相互作用にも強く依存する。従って、望みの機能・物性を発現させるためには結晶設計が重要な課題である。結晶構造の制御には機能を担う分子そのものに化学修飾する手法と、二成分系として一方の成分に超分子配列を作り出し、対成分の配列制御を行う手法がある。本論文では、後者のアプローチとしてメリト酸（ベンゼンヘキサカルボン酸）に注目し、脱プロトンによって生じるアニオン間での水素結合による自己集合ネットワーク形成を利用した結晶設計に取り組んでいる。特に脱プロトン数 (n) の制御と、この結果に基づいた極性結晶や導電性結晶の設計、異常な酸化数を持つ導電結晶の構造と物性について述べられている。

これまでメリト酸アニオンについて行われた研究は、有機アミン類を脱プロトン試薬として用いられてきた。この手法は、プロトンを受容した塩基分子も水素結合能を持つことからメリト酸アニオンネットワークを安定化する利点があるが、 n の制御には適さない。また、機能結晶への展開を考えると、対成分は水素結合能を持たない場合が多い。そこで、著者は強塩基であり、カチオンが水素結合能を持たない四級アンモニウムヒドロキシドを用いて n を制御した結晶作製を行った。その結果、新しく $n=1$ の塩を得た他、数種の新規化合物を得、その構造解析の結果、水素結合能のあるカチオンとの組合せで見られる n の値に依存するメリト酸アニオン独特の自己集合パターンが同じように保持されていることを見出した。しかし、カチオンに水素結合能がない結果、水分子がネットワーク構造の安定化のために加わることで、水分子がカチオンのサイズに合わせてネットワークのサイズや形状を柔軟に変形させる役割を果たす、という重要な知見を得ている。

上記の研究で、著者は、 $n=3$ の塩のアニオンネットワークが反転中心を持ち得ないことに着目し、二次非線形光学効果や強誘電体の設計に重要である極性結晶の設計へと研究を展開した。実際、新しく得られた2種の結晶は、これまで得られた結晶と同様に反転中心を持たない空間群で結晶化すること、また、 $n=3$ に特徴的な自己集合パターンを持つことを明らかにした。平均構造では極性が生じない空間群であったが、誘電率の測定では強誘電性を示唆する結果を得たことから、プロトンの変位による局所的な対称性の低下が起きていることを推論している。

さらに著者は、メリト酸アニオンを導電性結晶の設計へと展開し、分子性超伝導体を与えることで有名な ET (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) をカチオン成分とする新規導電性結晶を作製している。この結晶中で

は ET 分子がメリト酸アニオンのネットワークの窪みにはまり込む形で結晶化し、そのため低温での絶縁化が押さえられることを見出している。また著者は、この研究の遂行中に臭素イオンを含む塩を電解質として用いたところ、 $(\text{ET})_3(\text{Br}_3)_5$ という組成の結晶を得、この結晶中では ET 分子が $5/3+$ という異常に高い酸化状態であることを見出した。この酸化数は従来の常識を覆すもので、さらにこの結晶が低温まで安定な金属状態を維持することを明らかにしている。結晶中では ET 分子が Br_3^- イオンを含んだ導電シートを形成しており、静電的な相互作用によってこのシート構造が安定化され、絶縁化への転移が押さえられている特異な導電体であることを明らかにした。

以上著者は、メリト酸アニオンを用いた結晶設計について、基礎的な研究だけでなく機能性結晶の設計へと応用し一連の新規化合物を得、その構造・物性を明らかにし、また、高酸化状態の分子性導電体という全く新しい物質の発見という注目すべき成果も得ている。本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。