

学位論文題名

超分子カチオン-金属錯体単結晶における複合的分子運動
の探索と機能発現

(Investigation of multiple molecular motions in supramolecular cation-metal
complex crystals and their functions)

学位論文内容の要旨

低エネルギー消費による機能性材料や、高効率エネルギー変換材料の開発は、現在人類が抱える環境問題を解決するにあたり、極めて重要な研究課題として位置づけられている。生体内における分子機械といわれる構造に関する研究から、高効率エネルギー変換材料などの開発に対する様々な設計指針を得る事ができるが、化学的な安定性や合成上の問題から、これら生体内の組織あるいはその一部を直接的に材料として用いることは困難である。そこで、これらの生体内の分子機械を模倣した材料開発が盛んに行われるようになり、溶液中における一方向回転分子モーターなど、生物がもつ分子機械の機能発現に近づく研究例も報告されるようになった。しかし、固相中での分子運動に基づく機能発現に関する研究は、新たな機能性材料開発における重要性が認識されているにもかかわらず、報告例は少ない。本学位論文は、従来研究されてきた溶液中での分子運動を結晶中に拡張し、結晶内における分子運動による機能発現を探求したものである。申請者の所属する研究室では、種々のアンモニウム基とクラウンエーテルの酸素原子間の水素結合によって形成される超分子カチオンと種々の金属錯体を組み合わせた結晶を作製し、その物性発現機構の解明を行ってきた。例えば、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)からなる超分子カチオンとジチオレン金属錯体である[Ni(dmit)₂]の塩は、結晶内におけるアニリニウム分子のflip-flop運動により双極子モーメントが反転し、外部電場印加によりその方向を制御可能であるとともに、室温付近で強誘電転移を示すことが明らかになっている。結晶内分子運動にもとづく高機能の材料を開発するためには、以下の様な課題が残されている。(1)分子回転に必要な空間を結晶内で構築する手法の確立。(2)空間内での分子運動と外場との相互作用に基づく物性発現のための回転分子の最適化。(3)上述のflip-flop運動にとどまらず、面内回転運動や振り子運動、さらにはプロトン移動など複合的な分子運動を可能にする系の探索。課題(1)に対しては、超分子カチオンの分子設計・結晶設計が重要となる。課題(2)においては、回転運動を実現しつつ外場に応答して機能を発現させるための機能基を持つカチオン分子の設計が重要となる。課題(3)においては多様な運動形態および外部場に対する多様な応答形式を探索することで、複数の外場による物性発現など複合機能を発現するなど材料開発の可能性を大きく広げるこ

とが目標となる。

本学位論文では、上記3つの課題の解決に向けて、13種類のカチオン分子と5種類のクラウンエーテルからなる種々の超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に導入した単結晶を合成し、その構造と物性を精査し、機能発現の機序を明らかにするとともに、材料開拓のための分子設計指針・結晶設計指針の基盤を得た。本論文は、全7章からなり、各章は項目ごとに分類されている。各章の成果を以下にまとめた。第一章は序論、第二章は実験項である。

第三章では、二つの隣接する窒素原子をもつ6員環複素環であるpyridaziniumカチオンと、クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオンからなる2種類の塩を用いて、結晶内における、flip-flopおよび分子面内回転検討し、カチオン分子周りに十分な空間が確保されることで複合的な結晶内分子運動が実現していることを、結晶構造解析、回転ポテンシャル計算、誘電率の温度変化から明らかにした。

第四章では、flip-flopや振り子運動などの超分子カチオン運動と分子プロトン移動の共存による物性発現を検討するため、ピリジン環にアミノ基を導入したaminopyridinium誘導体に着目し、それらとDCH[18]crown-6との超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に導入した単結晶を用い結晶内の空間形成と分子運動に関する重要な知見を得た。さらに、置換基位置により水素結合様式が変化することに着目し、水素結合を用いた分子運動制御の可能性を示した。

第五章では、カチオン内に隣接した3個の窒素原子をもつ2-pyrimidinaminiumと2,6-pyridindiaminiumカチオン着目し、dibenzo[18]crown-6とからなる超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶に導入し、プロトン移動と分子運動の複合による新たな機能発現に関する重要な知見を得た。

第六章では、パラ位置置換基の導入による分子回転空間の確保に関する検討を行った。4-methylanilinium をローター部位として用いた結晶ではメチル基の導入により分子回転空間が効果的に形成できることを明らかにし、さらに4-methylaniliniumにの2位あるいは3位にフッ素基を導入したローターを導入した結晶を用いて、その置換基位置による構造・物性の依存性について重要な知見を得た。

第七章では、総括を述べた。本学位論文で得られた成果は、分子性機能性材料の開発に対する、新たな設計指針を与えるものであり、超分子ローター構造に基づく分子性材料をさらに発展させることにより、将来的には、以下のような研究分野の発展が見込まれる。

- (1) 固相単一方向回転分子モーターの開発とエネルギー変換材料への応用。
- (2) 磁性材料との複合化によるマルチフェロイクス材料などへの展開。

本研究で得られた成果は、今後のデバイス開発における中核をなす研究分野に対し、新たな指針を提供するものである。

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	教授	小西克明
副査	助教	久保和也
副査	教授	芥川智行 (東北大学多元物質科学研究所)

学位論文題名

超分子カチオン-金属錯体単結晶における複合的分子運動 の探索と機能発現

(Investigation of multiple molecular motions in supramolecular cation-metal complex crystals and their functions)

低エネルギー消費による機能性材料や、高効率エネルギー変換材料の開発は、現在人類が抱える環境問題を解決するにあたり、極めて重要な研究課題として位置づけられている。生体内における分子機械といわれる構造に関する研究から、高効率エネルギー変換材料などの開発に対する様々な設計指針を得る事ができるが、化学的な安定性や合成上の問題から、これら生体内の組織あるいはその一部を直接的に材料として用いることは困難である。そこで、これらの生体内の分子機械を模倣した材料開発が盛んに行われるようになり、溶液中における一方向回転分子モーターなど、生物がもつ分子機械の機能発現に近づく研究例も報告されるようになった。しかし、固相中での分子運動に基づく機能発現に関する研究は、新たな機能性材料開発における重要性が認識されているにもかかわらず、報告例は少ない。本学位論文は、従来研究されてきた溶液中での分子運動を結晶中に拡張し、結晶内における分子運動による機能発現を探求したものである。申請者の所属する研究室では、種々のアンモニウム基とクラウンエーテルの酸素原子間の水素結合によって形成される超分子カチオンと種々の金属錯体を組み合わせた結晶を作製し、その物性発現機構の解明を行ってきた。例えば、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)からなる超分子カチオンとジチオレン金属錯体である[Ni(dmit)₂]⁺の塩は、結晶内におけるアニリニウム分子のflip-flop運動により双極子モーメントが反転し、外部電場印加によりその方向を制御可能であるとともに、室温付近で強誘電転移を示すことが明らかになっている。結晶内分子運動にもとづく高機能の材料を開発するためには、以下の様な課題が残されている。(1)分子回転に必要な空間を結晶内で構築する手法の確立。(2)空間内での分子運動と外場との相互作用に基づく物性発現のための回転分子の最適化。(3)上述のflip-flop運動にとどまらず、面内回転運動や振り子運動、さらにはプロトン移動など複合的な分子運動を可能にする系の探索。課題(1)に対しては、超分子カチオンの分子設計・結晶設計が重要となる。課題(2)においては、回転運動を実現しつつ外場に応答して機能を発現させるための機能基を持つカチオン分子の設計が重要となる。課題(3)においては多様な運動形態および外部場に対する多様な応答形式を探索することで、複数の外場による物性発現な

ど複合機能を発現するなど材料開発の可能性を大きく広げることが目標となる。

本学位論文では、上記3つの課題の解決に向けて、13種類のカチオン分子と5種類のクラウンエーテルからなる種々の超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に導入した単結晶を合成し、その構造と物性を精査し、機能発現の機序を明らかにするとともに、材料開拓のための分子設計指針・結晶設計指針の基盤を得た。本論文は、全7章からなり、各章は項目ごとに分類されている。各章の成果を以下にまとめた。第一章は序論、第二章は実験項である。

第三章では、二つの隣接する窒素原子をもつ6員環複素環であるpyridaziniumカチオンと、クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオンからなる2種類の塩を用いて、結晶内における、flip-flopおよび分子面内回転検討し、カチオン分子周りに十分な空間が確保されることで複合的な結晶内分子運動が実現していることを、結晶構造解析、回転ポテンシャル計算、誘電率の温度変化から明らかにした。

第四章では、flip-flopや振り子運動などの超分子カチオン運動と分子プロトン移動の共存による物性発現を検討するため、ピリジン環にアミノ基を導入したaminopyridinium誘導体に着目し、それらとDCH[18]crown-6との超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に導入した単結晶を用い結晶内の空間形成と分子運動に関する重要な知見を得た。さらに、置換基位置により水素結合様式が変化することに着目し、水素結合を用いた分子運動制御の可能性を示した。

第五章では、カチオン内に隣接した3個の窒素原子をもつ2-pyrimidinaminiumと2,6-pyridindiaminiumカチオン着目し、dibenzo[18]crown-6とからなる超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶に導入し、プロトン移動と分子運動の複合による新たな機能発現に関する重要な知見を得た。

第六章では、パラ位置置換基の導入による分子回転空間の確保に関する検討を行った。4-methylaniliniumをローター部位として用いた結晶ではメチル基の導入により分子回転空間が効果的に形成できることを明らかにし、さらに4-methylaniliniumにの2位あるいは3位にフッ素基を導入したローターを導入した結晶を用いて、その置換基位置による構造・物性の依存性について重要な知見を得た。

第七章では、総括を述べた。本学位論文で得られた成果は、分子性機能性材料の開発に対する、新たな設計指針を与えるものであり、超分子ローター構造に基づく分子性材料をさらに発展させることにより、将来的には、以下のような研究分野の発展が見込まれる。

- (1) 固相単一方向回転分子モーターの開発とエネルギー変換材料への応用。
- (2) 磁性材料との複合化によるマルチフェロイクス材料などへの展開。

本研究で得られた成果は、今後のデバイス開発における中核をなす研究分野に対し、新たな指針を提供するものである。

以上、分子内での複合的な運動に基づく誘電応答について、系統的に結晶を作製し、構造と物性を評価して、機能発現の機序を明らかにした。その結果、今後の強誘電性材料開発において有用な設計指針を与えたものと結論できる。

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十分な資格を有するものと判定した。