

学位論文の要約

題目 Design of Crystal Structures Using Hydrogen Bonds on Molecular Layered Cocrystals and Proton–Electron Mixed Conductor

(水素結合を用いた分子性層状共結晶ならびにプロトン–電子混合伝導体における結晶構造設計)

氏名 堂ノ下将希

序論 分子性結晶の多彩な性質は、構成要素である分子の性質に加え、その集合状態、すなわち結晶構造に大きく依存する。ゆえに、結晶構造の自在な設計・制御が望まれる。しかしながら、分子性結晶の結晶構造は、種々の弱い分子間相互作用の競合により決まるため、その自在な設計・制御は困難である。水素結合は他の分子間相互作用と比べて高い指向性や強い結合エネルギーという特徴を有することから、これを用いた結晶構造の設計・制御 (クリスタルエンジニアリング) は有力であり、盛んに研究されてきた。しかしながら、実際に水素結合を用いた結晶構造の設計により機能性を発現した例は少ない。また、水素結合性官能基の種類や導入位置等を考慮した分子設計による、オリゴマーやネットワークといった集積体の設計について知見が蓄積されてきたが、ネットワーク型集積体の集合状態という、さらに高次の構造を合理的に制御した例はない。このような背景から本研究では、(1) 水素結合を用いた結晶構造設計による機能性の発現 (第2章、第3章)、および (2) 水素結合ネットワークの集積構造の合理的設計・制御 (第4章) を目的とした。

第2章 プロトン伝導性を有するマトリックスに被覆された電子伝導性分子ワイヤー系の構築

絶縁被覆された電子伝導性分子ワイヤー系は、一次元系での電子の輸送特性について知見を与えるのみならず、極微細な配線材料への応用が期待されることから盛んに研究されている。これの絶縁部位にプロトン伝導性を付与した混合伝導系では、電子とプロトンの相互作用による新規特性が期待されるが、そのような混合伝導系を、詳細に構造–物性相関が検討可能な単結晶性試料で実現した例はない。本研究では、水素結合を用いた結晶構造設計により、そのような混合伝導系の実現を目指した。ホスホン酸部位を導入したパドルホイール型の白金二核錯体を新たに設計した。これの脱プロトン体を対陰イオンとして、典型的な電子供与体である tetrathiafulvalene (TTF) の陽イオン塩を作成した。対向方向に水素結合部位を有するプロペラ型の錯陰イオンの分子構造に起因して、得られた結晶は錯陰イオンからなる一次元水素結合ネットワークを有する三次元骨格を有し、これの一次

元細孔に包摂された部分酸化状態の TTF は一次元配列 (ワイヤー構造) を示した。交流インピーダンス測定および直流抵抗測定から、プロトンおよび電子の伝導性を確認した。また、磁化率測定から、ワイヤー間に相互作用がないことを明らかにした。以上から、水素結合を用いた結晶構造設計に基づき、プロトン伝導性を有するマトリックスに被覆された電子伝導性分子ワイヤー系の構築に成功した。

第 3 章 水素結合性分子性層状物質における、積層様式の変化を伴う構造相転移 単結晶性を保ったまま構造相転移 (単結晶-単結晶相転移) を示し、これに伴い大規模な結晶外形の変化を示す物質は、機械的素子への応用の可能性を有するため、盛んに研究されている。先行例の多くは、孤立した分子の変形や配列変化によるものであるが、分子間相互作用により複数の分子が連動する相転移が実現できれば、より顕著で異方的な結晶外形の変化が期待できる。本研究では、2-pyrrolidone (以下 Py) と chloranilic acid (CA) の組成比 2:1 の水素結合性共結晶 $(\text{Py})_2(\text{CA})$ に着目した。この結晶は、主に水素結合による二次元シート構造を有する。準安定相試料を用いた温度可変単結晶 X 線回折測定から、二次元シートの大規模な平行移動 (約 7 Å) を伴う二段階の不可逆単結晶-単結晶構造相転移を見出した。これに伴い、大規模かつ異方的な結晶外形変化が認められた。転移において、シート内の分子配列は主に水素結合により強固に保持されており、シート間分子間相互作用における主成分の切り替え、および Py の配座の秩序化が転移の主要因であることが分かった。

第 4 章 水素結合性分子性層状物質における、積層様式の制御 前章で扱った $(\text{Py})_2(\text{CA})$ においては、強い分子間相互作用である水素結合により一次構造 (シート構造) が形成され、その高次構造 (積層様式) が弱い分子間相互作用により保持されていた。本研究では、この積層様式の制御を目指した。まず、 $(\text{Py})_2(\text{CA})$ で見られた 3 種類の積層様式について、隣接シート間の 2 分子間相互作用エネルギーの総和として、シート間相互作用エネルギーを計算した。その結果、シート間相互作用エネルギーを各構成要素ごとの寄与に分けた、Py-Py 項、Py-CA 項、CA-CA 項の全体に占める割合が、各積層様式間で大きく異なることが分かった。そこで CA の代わりに、CA の塩素を、ヨウ素、臭素、フッ素に置換した iodanilic acid (IA)、bromanilic acid (BA)、fluoranilic acid (FA) を用いることで、Py-CA 項および CA-CA 項の割合を増減させ、積層様式を制御することを着想した。実際に作成した共結晶 $(\text{Py})_2(\text{IA})$ 、 $(\text{Py})_2(\text{BA})$ 、 $(\text{Py})_2(\text{FA})$ は、いずれも $(\text{Py})_2(\text{CA})$ と同形のシート構造を有することが分かった。いずれも相転移は示さず、それぞれ $(\text{Py})_2(\text{CA})$ の安定相とは異なる積層様式をとっていた。単結晶 X 線構造解析、理論計算および核四重極共鳴測定から、ハロゲン置換による積層様式の変化は、原子分極率の変化によるエンタルピー変化と、Py の面外運動の有無によるエントロピー変化で説明できることが分かった。