

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	堂ノ下 将希
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>分子性結晶の性質は、構成要素である分子の性質のみならず、その結晶構造に大きく依存する。それゆえ、結晶構造の自在な設計・制御が望まれる。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、本研究では、これを用いた結晶構造設計に着目した。結晶構造の設計を通じた機能性発現 (第2章、第3章)、および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。</p> <p>第2章では、プロトン伝導性を有する電子絶縁性マトリックスに包含された電子伝導性分子ワイヤー系の実現を目指し、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合成した。これを対陰イオンとして、典型的な電子供与体である tetrathiafulvalene (TTF) の陽イオンラジカル塩を作成した。得られた塩は、分子構造から想定される通り、錯陰イオンによ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、これに包摂された部分酸化TTFは一次元配列を形成する。交流インピーダンス測定および直流電気抵抗測定から、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、ワイヤー間に電子間の有意な相互作用がないことを確認した。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包含された電子伝導性ワイヤー系を合理的に構築した。</p> <p>第3章では、単結晶性を保持したまま転移が生じる構造相転移 (単結晶–単結晶相転移) に着目し、分子間相互作用により複数の分子が連動する相転移の実現を目指した。2-pyrrolidone (以下Py) と chloranilic acid (CA) からなる組成比2:1の水素結合性共結晶 (Py)₂(CA) に着目した。この結晶は、主に水素結合からな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、シートの大規模な配列変化を伴う二段階の不可逆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。転移においては、シート間分子間相互作用における主成分の切り替えならびにPyの配座の秩序化が主要因であることが分かった。</p> <p>3章で扱った (Py)₂(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。第4章では、ハロゲン置換による積層様式の制御を目指した。CAの塩素を、それぞれヨウ素、臭素、フッ素に置換した iodanilic acid (IA)、bromanilic acid (BA)、fluoranilic acid (FA) を用いて、共結晶 (Py)₂(IA)、(Py)₂(BA)、(Py)₂(FA) を作成した。各共結晶は、(Py)₂(CA) と同形の層状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 (Py)₂(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起因するエンタルピー変化と、Py分子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。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、分子性層状共結晶およびプロトン-電子混合伝導体を対象とし、水素結合を基盤とした結晶構造設計の研究に取り組んでいる。特に、水素結合を利用した結晶構造設計による機能性発現、および水素結合性ネットワークの配列制御を目的としている。

まず申請者は、分子設計に基づく結晶構造設計により、プロトン伝導性を有する電子絶縁性マトリックスに被覆された伝導性分子ワイヤー系の構築を目指している。対向方向に水素結合部位を有するプロペラ状分子を用いて一次元細孔を構築し、この細孔内でTTFラジカルカチオンを配列させるという設計に基づき、物質合成を行っている。単結晶X線構造解析、分光、物性測定から、結晶構造および電子状態の評価を行い、電子およびプロトン伝導性を有する集積構造の構築を確認した。絶縁被覆された電子伝導性ワイヤー系は、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、極微細な配線材料としての応用が期待されている。さらに、これにプロトン伝導性を付与した系は、電子とプロトンの相互作用による新奇特性が期待されるが、構造-物性相関が検討可能な単結晶性試料でそのような混合伝導系を実現した例はなく、本成果は新規性ならびに重要性の高い知見だと言える。

続いて、異方的かつ大規模な外形変形を示す単結晶-単結晶相転移の実現を目指している。水素結合性層状共結晶 $(\text{Py})_2(\text{CA})$ に着目し、主に水素結合からなる二次元層の再配列に起因する、顕著な結晶外形変化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ている。単結晶X線構造解析から、主な層間分子間相互作用の変化ならびにPyの配座の秩序化が転移の主要因となることを明らかにしている。近年、単結晶-単結晶相転移は、機械的素子への応用の期待から注目されており、独立した分子の変形や配列変化に由来する相転移が盛んに報告されている。一方、分子間相互作用により複数の分子が連動する相転移は、より顕著な結晶外形の変化が期待できるにもかかわらず報告例は少なく、転移機構についての知見は乏しい。このような背景から、本成果は当該分野の進展に重要な指針を与えるものである。

さらに申請者は、化学置換による二次元ネットワークの積層構造の制御を目指し、 $(\text{Py})_2(\text{CA})$ のCAの塩素を各種ハロゲン（フッ素、臭素、ヨウ素）に置換した共結晶を作成した。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構造の変化は、原子分極率の変化によるエンタルピー変化と、Py分子の面外運動の有無によるエントロピー変化に帰着できることを見出している。これまでに、結晶中における水素結合によるオリゴマーやネットワーク構造といった集積体の形成が盛んに研究されてきた。しかしながら、これら集積体の集合状態という高次の構造の制御に関する報告はなかった。本成果は、これを実現する系を見出し、集合構造制御の機構についての知見を与えたことから、当該分野の発展に大きく貢献するものである。

以上より、申請者は分子性層状共結晶およびプロトン-電子混合伝導体における機能性発現および構造制御を通じ、水素結合を用いた結晶構造設計の発展に貢献したと言える。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降