



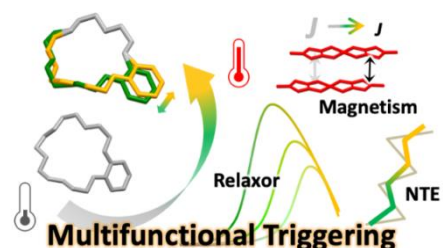
高橋仁徳

北海道大学電子科学研究所 ナノアセンブリ材料研究分野
「超分子形成と分子運動を利用した分子結晶の機能開拓」

複数の分子が集合（超分子化）すると、それぞれの分子に起因する機能だけでなく、分子間の相互作用により、単一の分子では実現できない新たな機能が発現する。超分子化学の手法を用いる事で、磁性や伝導性・誘電特性等を有する機能性分子集合体の構造制御や物性の複合化が可能である。特に crown ether 誘導体や金属錯体を用いた分子集合体構造に着目し、超分子化によって実現する電気・磁氣的性質の開拓を行ってきた。以下に成果の一部を示す。

1. 分子運動と連動した多機能スイッチ:リラクサー強誘電性・負の熱膨張・磁気相互作用の変調

Benzo[18]crown-6 (B18C6) の結晶内分子運動が、結晶の磁性・誘電性・熱膨張特性のスイッチングをもたらす多機能トリガーであることを明らかにした。(4-aminopyridinium) (B18C6)[Ni(dmit)₂] 結晶において、超分子カチオンがジグザグ 1 次元鎖を形成し、1 次元鎖が 2 次元層状に配列する。結晶学的に独立

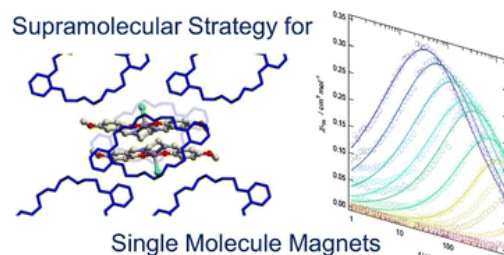


した 2 つの B18C6 のうち 1 つは、phenylene 環が 2 サイトでディスオーダーし、占有率が温度依存するため、結晶内で動的にふるまう。ディスオーダーした B18C6 は結晶内に極性ドメインを形成し、リラクサー強誘電性を示す。また温度上昇に伴ってジグザグ鎖が伸長すると同時に鎖間が接近する。その結果、結晶はジグザグ鎖に垂直な方向に一軸性の負の熱膨張 (NTE) を示す。また、B18C6 の並進運動が生じる 180 K 以上で線熱膨張係数は著しく増加する。さらに、[Ni(dmit)₂] 2 量体間の磁気交換相互作用が分子運動によって攪乱される。

2. 中性の磁性分子を磁氣的に孤立させる超分子アプローチの開拓

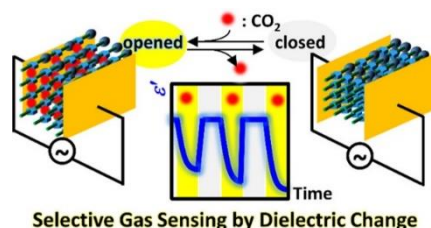
単分子磁石の実現には分子間の磁氣的孤立が必要だが、その実現は困難である。中性分子と crown ether (CE) 誘導体間の超分子形成に着目すると、多点相互作用が重要な役割を果たしていることに着想を得て、中性の Mn サレン 2 量体を磁氣的に孤立化させる新たな超分子アプローチを開拓した。Mn(5-MeOsalen)(Cl)₂(dibenzo[24]crown-8)では、dibenzo[24]crown-8 が

[Mn(5-MeOsalen)(Cl)]二量体との多点相互作用により超分子を形成した。この二量体は $S_T = 4$ で磁氣的に孤立し、二量体間磁気相互作用は弱い。この結晶は 26(1) K の異方性障壁を持つ単分子磁石の振る舞いを示し、既報の Mn- salen 2 量体シリーズの中で最大の異方性障壁だった。



3. 配位高分子による選択的 CO₂ 吸着の誘電応答による検出

ゲート型ガス吸着に伴う配位高分子の構造変化は、磁性、電気伝導性、誘電特性などのバルク物理的特性と関連する。新たに作製した 1 次元鎖型配位高分子 $\{[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{pz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ が、混合 N₂/CO₂ ガスフロー環境で選択的な CO₂ 吸着を示し、同時に誘電スイッチング挙動を示すことを明らかにした (2-TPA = 2-thiophenecarboxylate, pz = pyrazine)。活性化した配位高分子の CO₂ 吸着は、CO₂ 吸脱着プロセスが構造変化を伴うゲート型吸着機構により生じている。CO₂ 吸着に伴うエンタルピー変化は、CO₂ 吸着等温線と N₂/CO₂ 混合ガス流下での誘電率実部 (ϵ') の温度依存測定から算出した結果と、ほぼ一致していることから、N₂/CO₂ 混合ガス流下での ϵ' の変化は選択的 CO₂ 吸着の結果である。



4. 結晶内の動的空間を構築する分子デザイン

通常、結晶中の分子は最密充填により配列するため、強誘電性・焦電性・圧電性などの誘電応答に必要な分子運動空間を確保するのが難しい。分子は、水素結合と双極子間相互作用に基づいて異方的に配列する点に着目し、それらの相互作用が同時に働く Cu 錯体 $[\text{Cu}(\text{F}_x\text{-benzoate})_2(\text{pyridine})_2]$ ($\text{F}_x = 3\text{-F}, 4\text{-F}, 3,4\text{-F}_2$) を作製した。3 種類の錯体は水素結合により 1 次元鎖型に配列した。さらに 4 位が F 基で修飾された benzoate 配位子を導入した錯体の結晶では、 $\text{F}_x\text{-benzoate}$ 配位子が揺動可能だった。特に 3,4- $\text{F}_2\text{-benzoate}$ 配位子の揺動が生じると、3 位の F 基の配向が乱れるため、結晶は誘電異常を示した。

謝辞

この度は、このような名誉ある賞を頂き大変光栄に存じます。本研究は北海道大学電子科学研究所で行われたものであり、ご指導・ご協力いただいた中村貴義先生、野呂真一郎先生 (現、北海道大学地球環境科学研究所 教授)、久木一朗先生 (現、大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)、小門憲太先生 (豊田工業大学大学院工学研究科 教授)、ご協力・ご助言いただいた学内外の共同研究者の皆様、実験に尽力してくれた学生諸氏に心より感謝申し上げます。本奨励賞受賞を励みとし、今後も、物性化学分野のさらなる発展に向けて研究に邁進する所存です。