

Studies on the Condensed Chiral Ionic Systems

松木, 昌也

<https://doi.org/10.15017/1931876>

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 松木 昌也

論 文 名 : Studies on the Condensed Chiral Ionic Systems
(イオン性キラル凝縮系に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

キラリティから生み出される現象は様々な研究がなされているが、本研究ではキラル分子やイオンのディスオーダーによる系のエントロピーの増大とキラルな物質の構造の反転対称性を破ることにより極性のある系を創造できることに注目して研究を行った。

キラリティの未開拓分野である **Plastic crystals** と **MX** 錯体にキラルな構成要素を導入することで上記のようなキラリティの性質により新たな物性の発現が期待できる。本論文はキラリティの新たな可能性の探索への第一歩となる論文である。

第2章では低温でも高いエントロピーを保持した **Plastic crystal** を見出した。イオン性 **Plastic crystals** は結晶格子位置でイオンが回転運動している物質であり、その分子設計は球状イオンに限られており、分子設計によってイオン伝導度を向上する研究は初期段階にある。そこでキラルイオンをラセミ体で構成要素として用いることでディスオーダーとエントロピーの増加が期待できると考えた。

実際にラセミイオン対と類似のキラリティのないイオン対の **DSC** や粉末 **X** 線回折測定、固体 **NMR**、イオン伝導度を比較することでラセミイオン対が残留エントロピーを有していることを見出した。またアニオンのイオン伝導度が高くイオンの運動性が高いことが明らかとなった。

この知見は **Plastic crystals** のイオン伝導に関する研究において選択的にイオン伝導を向上するという新たな分子設計指針を与える重要な知見である。

第3章では非極性構造から高温で極性構造へ相転移する **Plastic crystal** を見出した。通常、結晶の相転移は昇温によって構成成分の運動により対称性が上がり、強誘電体が常誘電体に転移する様に極性の低い結晶系となる。近年 **Plastic crystals** の強誘電体が報告され、その回転運動制御が注目を浴びているが、極性構造を設計することは1つの大きなトピックであり、さらにそれを高温で誘起することは **Plastic crystals** の強誘電体のみならず他の強誘電体においても大きなトピックとなる。

イオンの動的な性質を持つ結晶の結晶構造を決定することは、難しいとされているが放射光を用いた **X** 線回折測定によりディスオーダーを決定し構造解析に成功した。本論文ではキラルアニオンと球状カチオンを用いて、キラルアニオンによって設計された空間において球状イオンの制限回転を誘起し、二回回転対称軸回転から昇温によってエントロピーの増大に起因する回転対称の転移を誘起し、三回回転対称軸回転へと転移し、その回転によって占められる空間の対称性の低い回転に転移することによってその結晶構造が非極性構造から昇温によって極性構造を創造したことを明ら

かにした。このような制限回転の回転対称の転移の報告は他になくアニオンによって制限された空間における回転がこのような転移に有効であると考えられる。

この知見は Plastic crystals の回転運動の制御によって強誘電体などの物性を制御するための重要な知見となる。

第 4 章ではキラル構造を有する MX 錯体を見出した。MX 錯体は金属イオンとハロゲンイオンが交互に連なった構造を持つ一次元電子系としてその構造と特有の電子状態について興味深い分野であり、これまでに 200 種類近くの MX 錯体が報告されている。しかし MX 錯体の構造にはキラル空間群を有する物質の報告はあるが、一次元電子系に極性を有する MX 錯体の報告はなく新たな電子状態の創成が期待できる。

本論文では Pt と Cl の MX 錯体の対アニオンにキラルで水素結合部位を有する長鎖アルキルスルホン酸を用いることで強固なキラル構造を創成することで一次元電子系にキラリティの影響をもたらすことに成功した。このキラル MX 錯体は Pt の酸化数が 2 価と 4 価が交互に連なった混合原子価状態となっているが、その Pt 間距離をこれまでで最も短くすることに成功した。これにより原子価間電荷移動遷移の遷移エネルギーが小さくなっていることが吸収スペクトルから見出された。さらに Pt の配位構造は通常の d_{z^2} 軌道が伸長した八面体六配位構造となり、Pt の 2 価が 4 価よりもより伸長した配位構造になり交互に結合した状態で混合原子価状態となるが、このキラル MX 錯体では Pt の配位構造の d_{z^2} 軌道方向の結合距離が上下非対称になり、非対称に歪んだ正八面体六配位構造となっていることが見出された。また CD スペクトルによって原子価間電荷移動遷移に由来するコットン効果が観測され、一次元電子系へのキラリティの伝搬が示された。非対称に歪んだ正八面体六配位構造の MX 錯体の例は、他になく新たなキラル一次元電子系の構築に成功した。

この知見は MX 錯体の一次元電子系にキラリティを導入するという新たな電子系の概念を提唱する知見である。

第 5 章では本論文の総括と今後の展望について述べた。