

氏名	田中 李叶子
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	甲第476号
学位授与年月日	2018年3月31日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第1項該当
学位論文題目	ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと有機カチオンからなる分子性結晶の化学—電荷移動相互作用と結晶構造制御 (Chemistry of Molecular Crystals Composed of Hexacyanidoferrate(II) and Organic Cations: Charge-Transfer Interaction and Controlling Crystal Packing)
審査委員	(主査) 枝元 一之 (立教大学大学院理学研究科教授) (副査) 和田 亨 (立教大学大学院理学研究科教授) 松下 信之 (立教大学大学院理学研究科教授)

I. 論文の内容の要旨

(1) 論文の構成

本論文は、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンを、嵩高く、高荷電(-4 価)のアニオンで、電子ドナー性がある分子種としてとらえ、これを構成種とする分子性結晶について、有機電子アクセプターとの電荷移動塩の性質と結晶構造との相関、ならびに、嵩高いカチオンとの組み合わせによる遊離プロトン含有結晶の構築原理を明らかにしたものである。論文は、以下の5章で構成されている。第1章では、序論として、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンの特徴と構成化学種として用いた着眼点、ならびに、本論文の目的について述べている。第2章では、本電荷移動塩において発見したベイポクロミズムの詳細な挙動と解明した発現機構について述べている。第3章では、塩を構成する化学種、その構成比、結晶構造を比較し、明らかにした本系の電荷移動相互作用のそれらに対する依存性について述べている。第4章では、第2, 3章の電荷移動塩の結晶構造の特徴を踏まえ、遊離プロトン含有結晶の構築を提案、実証している。第5章では、総括として、本論文の研究成果をまとめるとともに、その意義と展望について述べている。

(2) 論文の内容要旨

申請者は、電子ドナーとしてヘキサシアニド鉄(II)酸イオンを用い、それと電子アクセプターとして4,4'-ジエチルピオロゲンカチオン、ならびに、4,4'-ジヒドロピリジニウムカチオンとで構成した塩を合成し、電荷移動相互作用に基づく発色を明らかにした。さらに、前者については乾燥と水蒸気によってその色が、後者については酸蒸気と水蒸気によってその色が、それぞれ可逆的に変化する現象、すなわち、ベイポクロミズムを発見した。

前者の塩(4,4'-ジエチルピオロゲン塩)に関しては、乾燥により色が紫色から茶色に変化し、水蒸気曝露により茶色から紫色に戻ることから、このベイポクロミズムが水和・脱水和によることを、熱ならびに湿度重量分析、両相の結晶構造解析の結果を明示して、解明している。粉末である茶色相の結晶構造について粉末X線結晶構造解析を行い、脱水和はオキソニウムイオンからの脱水であり、脱水相(茶色相)が遊離した水素イオン(プロトン)が対カチオンとして含有される非常に珍しい結晶相であることを明らかにしたことは特筆すべき内容である。

一方、後者の塩(4,4'-ジヒドロピリジニウム塩)は、茶色を呈する塩として合成され、塩酸蒸気への曝露で橙色を経由して白色に転ずる色変化を示し、水蒸気曝露により塩の色が白色から橙色を経て茶色に戻ることを明らかにした。加えて各色の塩の単結晶を得たことで、それらの単結晶X線構造解析を行い、色変化の機構を構造変化と化学的構成変化の面で解明している。すなわち、観測された色変化は塩酸蒸気曝露によりその成分が構成要素として加わり、電子ドナーとアクセプターの相に相分離を引き起こし、電荷移動相互作用が解消し白色になり、水蒸気曝露により電荷移動塩が再構築され色が戻るという、これ

までに例がない機構によるベイポクロミズムであることを解明している。

発見した本系のベイポクロミズムの発現は、電子ドナー種とアクセプター種の同一の組合せにおいても塩の色が異なること、すなわち、電荷移動相互作用の強さがドナー種とアクセプター種だけでは決まらないことを意味している。そこで次に、電荷移動塩の色の源である電荷移動相互作用が、固相では何によって支配されているのかを明らかにすることに取り組んでいる。そのため、アクセプターとして種々のビオロゲン誘導体との組み合わせた電荷移動塩を合成し単結晶を得て、結晶構造、電荷移動吸収帯、ドナーとアクセプターの構成比を（溶液相との比較も含め）詳細に比較検討している。結果として、固相ではカチオン種の電子アクセプター性が電荷移動相互作用に対して支配的な因子ではなく、結晶パッキングの方が、その寄与が大きいことを示した。また、擬似多形の比較から、結晶パッキングが類似している場合はドナー・アクセプター間距離が、ドナーとアクセプターが同じ組み合わせの場合はその構成比が支配因子であることを示し、ドナー・アクセプター比 > 結晶パッキング >> ドナー・アクセプター距離 >> 分子のアクセプター性の順で効果が高いことを明らかにした。

先に述べたヘキサシアニド鉄(II)酸イオンの電荷移動塩のベイポクロミズムを調べる中で、対カチオンとして遊離した水素イオン（プロトン）を含有する結晶を見出している。その結晶パッキングの特徴から、荷電の異なる嵩高い有機カチオンと組み合わせた塩を構築しようとする、結晶充填には荷電数の違いを補償するために小さなカチオンが必要である。そこで、水素イオンしか該当するものがない状況にすれば、対カチオンとして遊離した水素イオンを含有する結晶が形成されるはずであるという仮説を立て、それを実証している。また各種塩の比較から有機カチオンの嵩高さ依存性も明らかにしている。このような遊離したプロトンを含む塩は、プロトン伝導体や強誘電体材料への応用が期待できる。

以上のように、本論文は、嵩高く高荷電（-4 価）のアニオンで電子ドナー性を有するヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと電子アクセプター性がある、嵩高い有機カチオンとの塩を多数合成し、それらの結晶構造の詳細な比較検討から、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンの嵩高さ・高荷電の特徴が顕著に表れた、すなわち、新規機構によるベイポクロミズム発現や遊離プロトン含有結晶の構築といった新たな分子性結晶の化学を開いたものである。

II. 論文審査の結果の要旨

(1) 論文の特徴

ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンは、教科書にも登場する、よく知られた錯イオンであるが、そのイオンを、嵩高く、高荷電(−4価)のアニオンで、電子ドナー性がある分子種としてとらえ、これを構成要素とすることで新たな特性を持つ分子性結晶が構築できる可能性があることに着目した申請者の視点は、これまでにない非常にユニークなものであるといえ、本論文を特徴づけるものとなっている。内容的には、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンを電子ドナーとし、電子アクセプターとして有機カチオンを組み合わせた塩において、着眼点が活かされた特性であるといえる、ベイポクロミズムを発見し、その発現機構を解明したことが要となっている。そして得られた知見をさらに2つの方向で掘り下げて研究を展開していることも本論文の大きな特徴である。1つは本系の電荷移動塩におけるドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用の支配因子を明らかにした点、もう1つは、プロトン伝導体や強誘電体の候補物質である遊離プロトン含有結晶の構築原理を見出した点である。ドナー性があり嵩高く高荷電な分子イオン種による新たな特性を有する分子性結晶を創出している。

(2) 論文の評価

本論文で申請者は、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと有機アクセプターからなる電荷移動塩のベイポクロミズムの発見とその発現機構の解明、電荷移動塩におけるドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用の支配因子の解明、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと有機カチオンからなる塩による遊離プロトン含有結晶の構築原理の確立といった成果を挙げている。これらの研究成果は、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンが嵩高く高荷電で電子ドナー性があると捉えるところに端を発していて、論文の着眼点がこれまでにない視点で秀逸である。また、電荷移動相互作用の変化を発現の基とした新たなベイポクロミズム系を創出したことも評価できる。さらには、荷電数に差異のある、共に嵩高いカチオンとアニオンで構成した分子性結晶という概念を示したことも、結晶化学の学術的基礎に貢献している。本論文は、分子性結晶を基盤としたベイポクロミズム、ならびに興味深いプロトン物性を示す物質の創出とそれらの関連分野の発展に大きく寄与する知見を与えるものとして高く評価できる。

以上の評価により、審査委員会は、本論文が博士学位論文として十分な学術的価値を有するものと結論した。