

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Studies on Regulation of Molecular Arrangement and Dynamic Behavior in Organic Crystals Composed of Ammonium Sulfonates   |
| Author(s)    | 宮野, 哲也  |
| Citation     | 大阪大学, 2017, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/61766">https://hdl.handle.net/11094/61766</a>   |
| rights       |   |
| Note         | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 宮野 哲也 )

論文題名

Studies on Regulation of Molecular Arrangement and Dynamic Behavior  
in Organic Crystals Composed of Ammonium Sulfonates  
(スルホン酸アミン塩からなる有機結晶中の分子配列と動的挙動の制御に関する研究)

## 論文内容の要旨

有機固体材料の物性は、それらを構成する分子の構造だけでなく、配列にも大きく依存している。また固体中においても、外部刺激などに応じて分子の配列が変化し、新たな機能を発現することがある。分子の配列や動的挙動を制御することができれば高機能性材料や刺激応答性材料を構築することが可能であるが、これらの制御は未だ困難である。

本博士論文の研究では、機能性分子として用いた芳香族スルホン酸と構造制御分子として用いたアミンが形成する電荷補助型の水素結合を用いて目的とする機能に適した超分子モチーフ形成し、それらを適切な相互作用により連結して結晶を構築する階層的な結晶設計を行っている。この階層的設計手法を用いて、分子配列を望み通りに制御した高性能な機能性結晶や、外部刺激などに応じて構造変化する多孔性結晶の構築と、動的挙動のメカニズムの解明や制御に関する研究を行った。

第一章では4-アミノアゾベンゼン-4-スルホン酸(AAS)から大きな分極率を持つシート構造を形成し、これを基本とした結晶設計を行った。このシートを順並行積層させるためキラルアミンと塩形成を行い、ゲスト分子を第2の構造制御分子として結晶中に取り込ませることで、分子配列を精密に制御し、非線形光学特性を示す極性結晶を構築した。

第二章では2-スルホフェニルアントラセン(2-SPA)とトリフェニルメチルアミン(TPMA)が形成する超分子クラスターを基本とした結晶設計により、1つの有機塩から取り込む鑄型分子に応じて異なる構造の多孔性結晶を構築した。本章ではクラスターの連結方向の自由度を向上させることで多様な超分子ネットワークの構築が可能となり、高い分子認識能を持つことを示した。

第三章では、2-SPAよりも大きな平面を持つ2-スルホフェニルアントラキノン(2-SPAQ)とTPAMからなる有機塩を用い超分子ネットワークの相互陥入を抑制することで、従来よりも大きな空孔を持つ多孔性結晶を構築した。さらにこの結晶に発光機能を導入するため第二章で用いた有機塩と混晶を作製し、特異なバイポクロミズムを示す多孔性結晶を構築した。

第四章では、1,4-ビス(4-スルホフェニル)ベンゼンを用いて超分子クラスターを分子骨格により連結することで、多孔性結晶を作製した。この多孔性結晶は鑄型分子の脱離吸着に伴い、3次元の超分子ネットワークが2次元へと変化する。構造変化途中の中間体構造を明らかにし、多段階にわたる複雑な動的挙動のメカニズムを分子レベルで解明した。得られた結果に基づき新たな分子設計を行うことでこの動的挙動を制御し、有機低分子のみからゲートオープン型のガス吸着挙動を示す多孔性結晶を構築した。

第五章では、分子内にローター部位を持つ分子を用いて多孔性結晶を構築し、固体NMR測定により結晶中における回転挙動を明らかにした。さらに空孔内に二酸化炭素を吸着させることでこの回転速度を制御し、空孔表面とガス分子との相互作用の大きさを求めた。

結論において、以上の成果を総括し、今後の展望について記した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( 宮 野 哲 也 ) |     |     |       |
|-----------------|-----|-----|-------|
|                 | (職) | 氏   | 名     |
| 論文審査担当者         | 主 査 | 准教授 | 藤内 謙光 |
|                 | 副 査 | 教授  | 大政 健史 |
|                 | 副 査 | 教授  | 中山 健一 |
|                 | 副 査 | 教授  | 菊地 和也 |
|                 | 副 査 | 教授  | 伊東 忍  |
|                 | 副 査 | 教授  | 高井 義造 |
|                 | 副 査 | 教授  | 渡部 平司 |
|                 | 副 査 | 教授  | 兼松 泰男 |

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、スルホン酸アミン塩からなる結晶中における分子配列と動的挙動の制御に関して述べている。外部刺激などに応答して優れた機能を発現する機能性固体材料を構築するには、固体中における分子配列と動的挙動を制御が必要であるが、未だ困難である。この問題点を解決するため、本論文ではスルホン酸とアミンが形成する電荷補助型水素結合を用いて超分子モチーフを構築し、適切な相互作用により連結して結晶を構築する階層的な結晶設計を行っている。この階層的設計手法を用いて分子配列や動的挙動を制御して機能性材料を構築することで、この手法の有用性を実証している。本論文は第一章から第五章、及び結論から構成されており、以下に要約する。

第一章では4-アミノアズベンゼン-4-スルホン酸(AAS)から形成される大きな分極率を持つシート構造を基本とした結晶設計を行い、キラルアミンとゲスト分子を構造制御分子として結晶中に取り込ませることで、分子配列を精密に制御し、非線形光学特性を示す極性結晶を構築している。

第二章では2-スルホフェニルアントラセン(2-SPA)とトリフェニルメチルアミン(TPMA)が形成する超分子クラスターを基本とした結晶設計により、1つの有機塩から取り込む鑄型分子に応じて異なる構造の多孔性結晶を構築し、クラスターの連結方向の自由度を向上させることで多様な超分子ネットワークの構築が可能となることを示している。

第三章では、2-SPAよりも大きな平面を持つ2-スルホフェニルアントラキノン(2-SPAQ)とTPAMからなる有機塩を用いることで、従来よりも大きな空孔を持つ多孔性結晶を構築している。さらにこの結晶に発光機能を導入するため第二章で用いた有機塩と混晶を作製し、特異なベイポクロミズムを示す多孔性結晶を構築している。

第四章では、1,4-ビス(4-スルホフェニル)ベンゼンを用いて超分子クラスターを分子骨格により連結することで、鑄型分子の脱離に伴い、3次元の超分子ネットワークが2次元へと変化する多孔性結晶を作製している。さらに構造変化途中の中間体構造から多段階にわたる複雑な動的挙動のメカニズムを分子レベルで解明している。この結果に基づいた新たな分子設計により動的挙動を制御し、ゲートオープン型のガス吸着挙動を示す多孔性結晶を構築している。

第五章では、分子内にローター部位を持つ分子を用いて多孔性結晶を構築し、固体NMR測定により結晶中における回転挙動を明らかにしている。さらに空孔内に二酸化炭素を吸着させることでこの回転速度を制御し、空孔表面とガス分子との相互作用の大きさを明らかにしている。

以上のように、本論文はスルホン酸とアミンが形成する電荷補助型水素結合から構築される超分子モチーフに基づき階層的に結晶設計提唱し、分子の配列や動的挙動を精密に制御できることを実証している。その結果、特異なベイポクロミズムや、ゲートオープン型のガス吸着挙動を示す結晶の構築に成功している。この構築手法は様々な機能性材料の設計へも応用することができ、マテリアルサイエンスの発展に大きく貢献する成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。