

氏 名(本 籍)	小 ^お 野 ^の 浩 ^{ひろし} (岡 山 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,854 号
学位授与年月日	平 成 10 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Ionic Plastic Crystals Newly Found in Alkylammonium Salts (アルキルアンモニウム塩における新規柔軟性結晶)
主 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 鳶 拓 治

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、これまで弱い分子間力を持つ分子性結晶で見いだされてきた柔軟性結晶相が、強いクーロン力で結合しているイオン性結晶においても広く存在することを示し、柔軟性イオン結晶と呼びうる新たな化合物群の存在を確立するとともに、柔軟性イオン結晶の構造、熱特性、結晶中のイオンの運動を明らかにし、それらの結果を分子性結晶の結果と比較することにより、柔軟性イオン結晶の特性を示し、更に進んで、結晶融解のメカニズムを論じたものである。

メタンのような球状分子からなる分子性結晶は、固相と液相の間相として、分子が等方的配向の自由度を獲得した柔軟性結晶相 (plastic phase) をしばしば形成する。この結晶相において、分子は格子点上での等方的回転運動の自由度を持っているが、同時に格子欠陥の生成に伴う並進的自己拡散が可能で、結晶でありながら液体的な性質を併せ持つ。柔軟性結晶は、これまで分子間力が弱い分子性結晶においてその存在が知られ、その特異な物性が注目されて、柔軟性を有する種々の物質が見いだされてきた。最近、強い分子間力をもつイオン結晶においても柔軟性を有する結晶相が見つけれ、この相がこれまで知られてきた分子性の柔軟性結晶と同じカテゴリに属するかどうか注目されてきた。本研究においては、柔軟性イオン結晶相が広範囲に存在することを示すとともに、結晶構造と分子運動の関係を系統的かつ統一的に考察することを目的として種々のアルキルアンモニウム塩 [鎖状アルキルアンモニウム塩として $(C_2H_5)_3 N H B F_4$, $(C_2H_5)_2 C H_3 N H B F_4$, $C_2H_5 (C H_3)_3 N X$ ($X = N O_3$, $B F_4$, $C l O_4$, $P F_6$), 環状アルキルアンモニウム塩として pyrrolidinium 塩 $C_4H_8N H_2 X$ ($X = B F_4$, $C l O_4$, $P F_6$), piperidinium 塩 $C_5H_{10}N H_2 X$ ($X = N O_3$, $B F_4$, $C l O_4$, $P F_6$), hexamethyleneiminium 塩 $C_6H_{12}N H_2 X$ ($X = N O_3$, $C l O_4$)] を合成し、示差熱分析 (DTA), 示差走査熱量測定 (DSC), 粉末X線回折及び固体NMRの手法を用いて、結晶の融点に至る広い温度領域における固体構造と分子運動の評価を行っている。

熱測定の結果、著者はこれらの化合物がいずれも固体最高温相において液体に匹敵する構造の乱れを持つことを明らかにし、粉末X線回折を測定することにより、この最高温相の大多数がCsCl, 又はNaCl型の立方晶を形成することを示した。また、固体NMR吸収線の線幅、線形、緩和時間の測定を行うことによって、これらの最高温相において、構成イオンが等方的回転および自己拡散するものを数多く見だし、これらの特性を持つ結晶相はいずれも柔軟性イオン結晶であることを明らかにしている。さらに、高温結晶相の構造と分子運動を比較することによって、CsCl型立方晶においてはNaCl型の結晶に比べてイオンの自己拡散が遥かに起こりやすいことを

見だし、その理由を両者のイオン拡散のメカニズムの違いと関係づけて説明している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

これまでその種類が限られていた柔粘性結晶相を持つイオン結晶が本研究によって大きく拡大され種々の鎖状および環状アルキルアンモニウム塩において見出された。その結果、柔粘性イオン結晶の種々の特性を分子性の柔粘性結晶と比較することが可能となり、両者の共通点と相違点が明白にされ、柔粘性イオン結晶という新たな固液中間相の位置づけに成功している。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。