

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2025 年 3 月 24 日

所属： 岐阜大学教育学部

氏名： 萩原 宏明

**2024 年度 助成****研究 終了 報告書**

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	機械的柔軟性の異なる錯体分子結晶の精密結晶化と熱駆動アクチュエータとしての伸縮機能評価
研究の結果	本研究では、熱的相転移により結晶長軸方向に大きな可逆伸縮を示す平面型ニッケル錯体分子結晶について、配位子 4 位に塩素原子を含み外力に対して脆く割れる脆性結晶 (Cl 錯体)と、配位子 4 位に臭素原子を含み外力に対して不可逆に曲がる塑性変形結晶 (Br 錯体)の結晶表面の弾性率、結晶伸縮特性、熱的相転移に伴う構造変化や熱特性を比較した。その結果、両錯体では、熱的相転移に伴う構造変化は類似しているものの、ハロゲンを介した分子間相互作用の差異により結晶の機械的やわらかさや伸縮特性に差が生じていることが明らかになった。得られた主な結果を以下に示す。 - 結晶成長精密化：Cl 錯体の最適結晶化条件を参考に Br 錯体の結晶化条件を検討し、(a) ジクロロメタンとエタノールの混合溶媒に少量の Span20 を加えた溶媒組成が再結晶に適していること、(b) 溶液の表面積が広くなるようなガラス容器を用いると棒状結晶に成長しやすいこと、(c) Cl 錯体では 20 °C から結晶化を始め、徐々に冷やして 10 °C で放置すると結晶の質やサイズが安定するのに対し、Br 錯体では少し温度を下げ、15 °C から結晶化を始め、徐々に冷やして 5 °C で放置した方が結晶の質やサイズが安定することを見出した。 - Cl 錯体と Br 錯体の弾性率比較：走査型プローブ顕微鏡を用いて結晶の弾性率を測定したところ、脆性結晶である Cl 錯体は 1-6 GPa、塑性変形結晶である Br 錯体は 1-7 GPa であり、結晶表面の弾性率と結晶のやわらかさには相関がないことがわかった。 - 結晶伸縮特性の比較：加熱時の収縮率について、Cl 錯体では結晶長軸が 6 mm 以上の結晶にて収縮率が約 7%、Br 錯体では結晶長軸が 7 mm 以上の結晶にて収縮率が約 10%に収束し、Br 錯体の方が大きな変形を示した。一方、複数回の加熱冷却による耐久性評価において、Cl 錯体では 20 回以上の可逆伸縮を示す結晶もあるが、Br 錯体では 10 回未満の可逆伸縮を示す結晶しかなく、耐久性の面では Cl 錯体の方が有利であることがわかった。 - 構造相転移特性、および熱特性の比較：示差走査熱量測定により、Cl 錯体は昇温時に 85 °C、降温時に 75 °C で相転移するのに対し、Br 錯体は昇温時に 75 °C、降温時に 55 °C で相転移し、Br 錯体では転移温度が低くなることがわかった。また、単結晶 X 線構造解析により、室温での低温相 (23 °C) と加熱時の高温相 (Cl 錯体は 100 °C、Br 錯体は 80 °C) の構造を調べたところ、両錯体ともに結晶長軸 (<i>b</i> 軸) 方向に平面錯体分子が積層したカラム構造を形成しており、高温相への転移時に <i>b</i> 軸に対する平面分子の傾きが小さくなることで分子間距離が縮まり、結晶全体としても収縮することがわかった。なお、相転移に伴う <i>b</i> 軸の収縮率は、結晶観察時の収縮率 (上記 3) と一致しており、両錯体のカラム間に働く CH…ハロゲン相互作用の差異がカラム方向の収縮率に影響することを明らかにした。
研究発表 (実績)	【学会発表 2 件】 - 國松 遼、春田 実紀、川瀬 雅子、萩原 宏明、温度変化により伸縮する Ni(II)および Cu(II)錯体分子結晶の合成および構造と機械特性、錯体化学会第 74 回討論会、岐阜大学、2024 年 9 月 20 日 - 國松 遼、萩原 宏明、熱的相転移により可逆伸縮する Ni(II)錯体分子結晶のハロゲン置換基効果、錯体化学若手の会北陸支部第 8 回勉強会、金沢大学、2024 年 11 月 30 日

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。