

論文の内容の要旨

論文題目 A study on structural change and stimuli-response of tandem-type functional molecules

(タンデム型機能性分子の構造変化と刺激応答に関する研究)

氏名 阿知良 浩人

本研究は、固相で刺激応答性を示す機能性材料の開発を目的として、二箇所の機能性部位を連結したタンデム型機能性分子を設計・合成し、機能性部位の違いによる構造の変化、および Na^+ 、応力、熱刺激に対する応答の変化を総合的に解析したものである。

第1章では研究の背景について述べた。ここでは機能性分子を、刺激に対して一定の応答を返し、その信号が分光学的に検知可能であるものに限定した。刺激によって分子の空間配置が変化すれば、分子間相互作用の変化によって応答信号を増幅できると考えられるが、固相では分子間の相対配置を大きく変えることは困難である。本研究では機能性部位の相対配置を制限するリンカーを導入することによって、固相での応答信号を変調させることを試みた。まず従来のタンデム型機能性分子の研究例において、リンカーを剛直性/柔軟性の観点で整理し、それぞれの特徴や問題点を述べた。次に中程度の剛直性と柔軟性をもったリンカー(セミフレキシブルリンカー)の有用性に着目し、このようなリンカーの導入により期待される刺激応答性材料の特性について述べた。刺激によってリンカーの構造変化を誘起するとともに機能性部位の応答信号を変調させられるような固体材料を提案するにあたり、セミフレキシブルリンカーとして選択した2-methylenepropane-1,3-diyl(イソブテニレン)基の特徴を挙げた。また機能性部位としてサレン/サルフェンを配位子とする金属錯体およびサリチリデンアニリン誘導体を持ちいることとし、その特徴的な物性ならびに刺激応答に言及した。

第2章では、タンデム型Ni-サルフェン複核錯体の溶存構造と Na^+ 応答性について、分光学的・結晶構造解析・計算化学的手法を用いて考察した。複核錯体の単結晶X線構造解析に成功し、固体中ではNi-サルフェンユニットが互いに交差するような形で並んでおり、リンカーがらせん状にねじれていることを明らかにした。リンカーのない単核錯体との各種分光学的手法の比較によって、らせん構造が溶液中でも安定であることを示した。この構造の安定性はDFT計算によっても支持された。種々の複核錯体のうち、らせん構造形成を妨げる位置に置換基をもつ化合物では分光学的挙動が明らかに異なることを確認した。Ni-サルフェンと Na^+ との会合体形成に着目し、複核錯体の Na^+ 応答性

を調べたところ、 Na^+ の添加に伴ってリンカーのらせん構造が解消する過程が観測された。以上の結果から、 Na^+ 刺激に対する応答信号が構造変化によって変調された形で分光学的に検知できることを示した。

第3章では、発光特性を示すPt-サレン錯体を連結したタンデム型複核錯体を合成し、応力刺激に対する応答を調べた。結晶構造解析・各種分光学的手法により、溶液中、結晶中ともに、リンカー部はらせん構造をとっていないことを明らかにした。結晶中では、単核錯体、複核錯体ともに錯体部位の二量体が単位となった集積構造もつことを指摘し、結晶の顕微紫外-可視吸収スペクトルに現れる520 nmのバンドを二量体構造に起因するものと推論した。ずり応力を与えて固体薄膜状にするとこのバンドは複核錯体でのみ消失し、同時に、複核錯体でのみ紫外光照射時の発光色が変化することを見出した。これらの実験から、応力を与えた際にリンカーの張力により二量体構造にひずみが生じ、集積構造が崩れることで発光色が変化するという機構を提示した。

第4章では、タンデム型Ni-サルフェン錯体を単核錯体にブレンドした系について、らせん構造の有無が熱物性におよぼす影響について調べた。第2章で述べたらせん構造の判別法が固相薄膜の紫外-可視分光法にも適用できることを示した上で、種々の熱履歴を経た試料の状態を評価した。らせん構造をもつ分子では、ブレンド系は共晶となり、個々の成分単体とは異なる熱挙動を示した。非晶状態の混合試料をある温度以上でアニーリングすることにより、吸収が顕著に長波長シフトすることを見出した。これは、系全体がタンデム型錯体と同様の積層構造をとっていることを示唆しており、ドメインの境界を通じて分子配列の様式が伝播した結果であると解釈した。一方、らせん構造をとらない分子のブレンド系では、熔融状態からの冷却過程で結晶化せずにガラス化し、再度の加熱過程で結晶化する冷結晶化現象を示した。これは、タンデム型錯体との混合により単核錯体の運動が阻害され、結晶化速度を遅らせた結果であると解釈した。

第5章では、タンデム型サリチリデンアニリン類、その単量体型モデル、および両者のブレンド系についてクロミック挙動と熱応答性を調べた。単量体では単純な融解と結晶化の繰り返しだったのに対し、タンデム型は複雑な相転移を示した。*p*-アルコキシアニリン誘導体では、タンデム型と単量体型の分子ではESIPT発光のスペクトルが異なることに着目し、相変化に伴い形成されたドメインが発光色で識別可能であることを示した。2-アミノピリジン誘導体では、タンデム型と単量体型はともにサーモクロミズムを示し、ブレンド系においてもクロミック挙動の変化は観測されなかった。タンデム型の分子にのみ、過冷却ガラス状態からの冷結晶化が観察された。これらの結果は第4章の結果を部分的に補完するものであると結論した。

第6章では、本論文を総括し、本研究の成果と今後の展望について述べた。