

博士論文（要約）

含金属共役系高分子の  
集積構造と熱応答に関する研究

(Study on the Integrated Structure  
and Thermal Response of  
Conjugated Metallopolymers)

東京大学大学院工学系研究科

化学生命工学専攻

眞貝 孟

本論文は、 $\pi$  共役系配位子を構成要素とする新規メタロポリマーの設計・合成と、熱履歴・応力履歴に伴う集積構造の変化、それに付随して起こる電子状態の変化を総合的に解析した研究について記述したものである。

第1章では、有機機能材料の定義に始まり、現代の材料開発においては分子間相互作用の制御など超分子化学的な設計指針が不可欠であること、また刺激に応答して物性が変わる環境応答材料への注目とその実現性について概観した。有機材料の機能化という観点で有機・無機複合材料をとらえ、その中でも材料としての金属錯体の利用価値について古今の例を挙げて解説した。近年、金属錯体を高分子化して材料化しようとする研究が活発化していることに触れ、様々なアプローチを紹介するとともに、 $\pi$  共役系分子を配位子とする含金属高分子（メタロポリマー）の有用性に着目し、特に芳香族 Schiff 塩基化合物の利用によって期待される機能について展望を述べた。本研究の目的として、熱応答性をキーワードとする  $\pi$  共役系 Schiff 塩基系メタロポリマーの設計と、合成したメタロポリマーの機能評価および機構解明を挙げ、この目的を達成するための方法論的課題にも言及した。

第2章では、本研究で目的とするメタロポリマーの配位子としてジヒドロキシナフタレンのジカルボイミンに着目し、共役系のトポロジーが異なる二つの候補の適性について実験的・理論的な観点から考察した。熱力学的な異性化が容易であるほど配位子としての熱応答性が高いとの仮説にもとづき、これらの化合物が示す分子内プロトン移動を伴う互変異性化現象に着目した。固相での互変異性体比を評価するため、直接塗抹法による試料調整と顕微分光法の組合せを主たる測定手段とした。結果として、ナフタレンの1,5-位にイミン基をもつ化合物は3,7-位にもつ化合物と比較して、溶媒依存性、温度依存性、結晶構造への依存性、相変化に伴う分子環境変化に対する依存性の点で、互変異性体比変化の感度がきわめて高いことを明らかにした。わずかな分子構造の差異から生まれる大きな物性変化の起源について結晶構造解析と量子化学計算をもちいて解析し、水素結合と共鳴安定化のエネルギー的競合関係という観点から説明を与えた。特に、詳細な計算化学的評価によって、本系に対する古典的な共鳴混成式の妥当性と適用限界を明らかにした。

第3章では、前章での結論にもとづいて、1,5-位にイミン基をもつナフタレンを配位子としてメタロポリマーを合成し、その分光学的特性、熱応答性、分子集積構造について明らかにするとともに、相互の関係性についても解明を試みた。本章では金属種としてNiを選択し、イミン窒素原子上の置換基として直鎖アルキル基をもちいて系統的な物性比較を行った。メタロポリマーの繰り返しユニットを模したモノマーアナログ錯体を使った測定を通じて、Ni 錯体中の配位子の電子状態が熱履歴・応力履歴によって大きく変化することが見出された。例えば応力の印加によって吸収スペクトル上では長波長側の成分が顕著になり、一方融解を経た状態では短波長側の成分が顕著になる。この

ようなスペクトル変化を生じる要因として、配位子部分の互変異性体比の変化を仮定した。同様の現象は Ni-メタロポリマーにおいても見られ、その機構について熱測定および粉末 X 線回折測定の結果を合わせて考察した。アルキル基の部分融解を含む相転移点を境に吸収極大波長の温度依存性が逆転する現象が見出され、相変化をトリガーとして分子環境の変化のしかたが大きく変わっている可能性が示唆された。粉末 X 線回折から Ni-メタロポリマーはラメラ構造をとっていると推定され、帰納的に得られたパッキング構造は、熱履歴によるスペクトル変化をよく説明するものであった。

第4章では、直鎖アルキル基以外の様々な置換基をもつナフタレンジイミンを配位子としてメタロポリマーを合成し、その分光学的特性、熱応答性、分子集積構造について、前章との比較にもとづいて考察した。モノマーアナログ錯体の分光学的挙動は、直鎖アルキル基で見られた傾向とよく一致した。本章ではNi-錯体に加えてCu-錯体も合わせて評価したが、Ni-錯体の環境変化感受性に比べてCu錯体のそれは乏しく、この比較はNi-錯体の優位性を明示する結果となった。Ni-モノマーアナログ錯体では、結晶構造中の分子構造と分光学的特性には対応関係がみられ、配位面と芳香環が同一平面となる構造では長波長側の成分の寄与が大きく、折れ曲がりやねじれの構造があると短波長側の成分の寄与が大きくなることがわかった。Ni-メタロポリマーについても分光学的性質は直鎖型の挙動とよく似ているが、熱物性や分子の集合状態が大きく違うため、直鎖型の系に基づいて立てられた仮説では説明しきれないという点を指摘した。また、配位性官能基をもつメタロポリマーに関しては、精製・同定が不完全ながらその特異な発熱挙動について言及した。発熱反応の生成物の同定には至らなかったものの、モノマーアナログ錯体での同様な挙動を確認し、側鎖の配位性官能基がメタロポリマーの熱物性に関与する可能性を指摘した。

第5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。