The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	液晶性遷移金属ーアセチリド及びイソシアニド錯体の合成と性質に関する研究
Author(s)	香春, 武史
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38850
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名	香（か）　春（はる）　武（たけ）　史（し）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　11215　号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科有機化学専攻
学　位　論　文　名	**液晶性遷移金属―アセチリド及びイソシアニド錯体の合成と性質に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　高橋　成年 （副査） 教　授　小田　雅司　　教　授　植田　育男　　教　授　徂徠　道夫

論文内容の要旨

近年，液晶研究の分野では含金属液晶の研究が活発に始められ，“metallomesogen”という新語も登場した。この中で有機金属液晶が機能面，反応面からも注目されているものの金属－炭素結合が一般的に不安定であるためにその例は極めて少ない。そこで本研究では，新たな液晶の開発を目的に，有機金属液晶の合成並びにその構造と液晶性について詳しく検討した。

本研究では，分子形状が異方的な棒状構造の有機金属化合物を分子設計の指針として研究を進めた。まず，金属―アセチリド錯体の安定性に注目し，分子末端にエチニル基を持つ有機メソゲンを種々合成して，白金－アセチリド錯体，$(R_3P)_2Pt(C{\equiv}C\text{-}Ar)_2$，に導いたところ，トリメチルホスフィン錯体及びトリエチルホスフィン錯体で初めてサーモトロピックな液晶性を示すことを見出した。この錯体の3級ホスフィン配位子は，金属－炭素結合を安定化させる優れた配位子である反面，崇高いために液晶形成を妨げるのではないかと危惧されたが，長軸を長くして構造異方性を維持すれば，立体的な欠点を克服し液晶性を持たせることは可能であることが分かった。

次に，3級ホスフィンと並んで優れた配位子であるイソシアニドに注目し，末端にイソシアノ基を持つ新たな有機メソゲン配位子を合成した。これらは，広く研究に用いられているニトリル液晶の構造異性体に相当し，同様な液晶性を示すが，熱に対して不安定であった。しかし，平面4配位構造の2価白金錯体に配位させて得たイソシアニド錯体は，高い熱安定性と共に高い液晶性を示すことを見出した。金属錯体の構造と液晶性についても検討し，トランス構造を持つ棒状分子構造の錯体のみが液晶性を示すことを確認した。しかし分子側方にイソシアノ基を持つ有機メソゲンを用いてH型分子形状をとるように工夫すれば，金属まわりの構造が液晶形成には不利なシス構造であっても液晶性を持たせることが可能であることも分かった。

このように新たな有機金属液晶のために開発したエチニルおよびイソシアニドメソゲンを，他の金属へ拡張することも検討した。ここでも棒状構造の指針に従って2配位直線構造の金(I)錯体を選んだ。期待通り金－イソシアニド錯体，金－イソシアニド―アセチリド錯体で液晶性を見出すことができ，初めての有機金液晶の開発に成功した。また，分子間相互作用を軽減し，相転移温度を低下させる試みとして配位イソシアノ基のオルト位に側方置換基を導入したところ，予想通りの効果が観察された。この場合，液晶性を示さない化合物が錯体形成後には液晶性を示すという興味深い現象がみられた。この錯体のX線結晶構造解析は，金－金間に弱い相互作用の存在を示し，有機金液晶には適度な金属間相互作用が重要であることが分かった。これは金属間相互作用を制御することで，有機金属化合物の

液晶性を支配できた結果である。更に，ここで合成した金－イソシアニド錯体から金－アルコキシカルベン錯体を合成し，モノトロピック転移ではあるが液晶性を示す初めての金属－カルベン錯体を創製することもできた。

論文審査の結果の要旨

本論文は，新規な有機金属液晶の分子設計と合成並びにその構造と液晶性の関係についての研究結果がまとめられたものである。ホスフィン配位子を持つ白金アセチリド錯体やイソシアニド配位子を持つ金錯体など新しい有機金属液晶の創製に成功し，分子構造と液晶性の関連，更に結晶中での分子配列と液晶性について興味ある知見を得るなど，有機金属液晶の基礎研究として意義深く，よって，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。