

氏名(本籍地)	岩瀬勝則
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第 7233 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 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	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

**Cold crystallization of Schiff-base nickel(II) complexes**  
(シッフ塩基ニッケル錯体の冷結晶化に関する研究)

主査	筑波大学教授	理学博士	齋藤 一弥
副査	筑波大学教授	理学博士	新井 達郎
副査	筑波大学教授	理学博士	大塩 寛紀
副査	筑波大学教授	理学博士	守橋 健二

## 論 文 の 要 旨

人間社会と自動車産業の共生を考える上で、自動車から環境中に排出される熱の管理は重要な問題である。現状では燃料のエネルギーのうち約半分が熱として排出されているが、この割合を減らして燃費を向上させることは、化石資源消費量の目安である CO<sub>2</sub> 排出量の削減に直結する。そのため、熱が余る定常時に蓄熱し、その熱を始動時に放熱して不足熱を補う材料、すなわち時間的なずれを解消する蓄熱材料が強く望まれている。理想的な蓄熱材料を用いると、自動車の燃費を最大 15%程度改善できることになり、その効果は大きい。このため、高性能な蓄熱材料の研究が繰り返されている。著者は、既往の研究を調査・整理した上で、「ガラス転移を利用して蓄熱時の安定性を確保する潜熱利用方式」を着想し、その実現のために必要となる冷結晶化発現機構の解明に取り組んだ。検討対象としては、高蓄熱密度(配位結合の存在および配位構造変化の可能性)、機能性付与(中心金属イオンの特性)、冷結晶化の実績、という観点からシッフ塩基ニッケル錯体を取り上げた。冷結晶化と配位構造変化が報告されている既知化合物(IP)、およびそれに類似した構造をもつ新規化合物(OT, MT, PT)を研究対象とした。

新規化合物 3 種は配位子上の側鎖の置換基の位置が異なる類縁化合物であり、OT と MT において冷結晶化が発現することを見出した。熱分析(Kissinger 法)によって(冷)結晶化を支配する活性化エネルギーを求め、過冷却の容易さが活性化エネルギーと相関することを明らかにした。また、冷結晶化を発現する分子の構造的特徴を明らかにするために初期試料と冷結晶化で得られた結晶の構造を解析した。多形の存在とそれらにおける分子構造の相違から分子の変形しやすさが冷結晶化の発現に大きく関わることを予想した。この予想を確認するために量子化学計算によって分子変形(置換基の回転)に伴う分子のエネルギーの変化を詳細に調べた。その結果、分子の変形しやすさは必要であるものの、それだけでは

なく、回転を阻害する因子(エネルギー障壁)が必要であることを指摘した。

既知化合物 IP については、冷結晶化挙動を確認した上で、冷結晶化の活性化エネルギーを決定したところ、冷結晶化を起こさなかった PT と同程度となった。既往の論文で残されていた、異なる色の結晶を構成する分子の構造を結晶構造解析により明らかにし、予想されていた通り配位構造の変化が生じていることを確認した。量子化学計算によって分子変形(置換基の回転)に伴う分子エネルギーの変化を検討し、OT および MT の検討から得られた知見と整合することを確認した。赤外吸収分光法を用いて結晶(融解前, 冷結晶化後)と融液中の分子の配位構造を調べ、融液が配位構造の異なる 2 種類の分子の混合物であることを明らかにした。これが冷結晶化の活性化エネルギーが比較的小さいにもかかわらず容易に過冷却してガラス化する原因であると考えられ、冷結晶化の実現には、分子変形の容易さ、変形からの回復を阻害する分子内エネルギー障壁、だけでなく融体が混合物であるなどの結晶化阻害要因が有効に働くことを明らかにした。

以上のように、本博士論文では、新たな蓄熱手法として、ガラス化と冷結晶化を活用したプロトコルを提案した。それを実現する材料を創出するため、シッフ塩基ニッケル錯体をモデル材料とし、冷結晶化現象の機構解明を試みている。錯体分子の変形に着目し、熱分析、X線構造解析、赤外分光法および量子化学計算を行い、冷結晶化の発現には、冷却時の結晶化を妨げることが必要であることを明らかにしている。物質開発の方針としては、一つは分子の持つ柔軟性を高め、結晶化に伴う活性化エネルギーを大きくすること、二つ目には混合状態を作ること、を挙げている。プロトコルを実現した蓄熱材料により、断熱材が不要になり、小型化・低コストへの貢献が期待される。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、エネルギー問題という社会的要請の大きな課題を背景に、優れた蓄熱方式を開発するために行われた研究と位置づけることができる。しかし、最も注目すべき点は、具体的な物質・物性研究に取り組む以前の「ガラス転移による蓄熱状態の安定性確保」と「冷結晶化による潜熱利用」を組み合わせた新しいプロトコルの提案にある。これを実現するために有機金属錯体を検討対象として、幅広い実験手法と量子化学計算による研究を展開している。実験と結果の解析、および量子化学計算はルーチ的なものがあるとはいえ相当な量であり、これだけの結果をまとめあげて物質開発の指針を得たことは重要な成果であると認められる。議論が単一の分子の性質に終始している印象があるが、審査の過程においてその限界については著者自身も十分理解していることが確認できた。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 16 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。