

審査の結果の要旨

氏名 渋谷 宜己

我々の身の周りには、最小単位としての分子の集合体である。材料の機能の開拓や改変には、1分子自体の構造を最適化することはもちろん大事であるが、それ以上に分子のナノスケールでの集合構造を制御することが必須である。なぜなら、同じ分子構造であっても集合構造がわずかに異なるだけでその機能や性質が大きく変わるからである。例えば、医薬品製造において同一有機分子の結晶構造がわずかに異なるだけで、人体への適合性が大きく異なる場合があることが知られている。一方、わずかな集合構造の違いから大きな機能変化をもたらされることを利用して、外的刺激によって集合体に人為的な摂動を与えることができれば、分子集合体の機能を用途に応じて巧みにスイッチさせることができると考えられる。このような性質を有する分子集合体は、様々な集合構造とそれらが示す機能の相関研究という点で基礎化学的に重要であると同時に、実用化に値するスマートマテリアルの開発という点でも注目を集めている。本論文では、外部環境に応じて物性を変化しうる小分子及び高分子の集合体に関して、それぞれ結晶相・液晶相・溶液における研究が述べられている。

第1章では、まず環境応答性を有する分子集合体に関して、過去の先駆的な研究及び近年発表された論文が、それぞれ結晶相・液晶相・溶液に分けて紹介されている。さらに本論文の第2章、第3章にわたって述べられる分子ピンセット型モチーフに関して、これまで溶液中のホストゲスト化学におけるホスト分子として用いられてきた歴史が述べられている。

第2章では、ピレンをブレードとする結晶性分子ピンセットが加熱によりジャンプする現象に関して述べられている。近年 Naumov らの精力的な研究に先導され、外部刺激に応答してジャンプを伴った結晶相間転移をする材料 (**salient** 結晶) が注目を集めている。このような性質は、外部刺激によって蓄えられる結晶格子内部の歪みが瞬間的に放出されることによって引き起こされ、一般的にジャンプの前後で結晶構造の大きな変化は見られない。本章で著者は、ピレンを有する分子ピンセットが、温度に応答する **salient** 結晶であることを発見した。ジャンプ前後の結晶の単結晶 X 線構造解析から、この結晶相間転移は包接溶媒であるクロロホルムの放出を伴うとともに、ピレンのスタッキング様式が $\pi\text{-}\pi$ から $\text{CH}\cdot\pi$ へと大きく変化していることが確認されている。溶媒放出を伴う

こと、また大きな結晶構造変化を伴うこと、どちらの性質もこれまで報告された **salient** 結晶と大きく異なると著者は述べている。

第 3 章では、第 2 章で述べられた分子ピンセット型モチーフが液晶材料へと展開されている。2 種類以上の分子を混合して、均一な液晶相を形成させるには、構成分子間の水素結合等の特異的な相互作用や、形の相補性が一般的に必要な。本章で述べられている液晶分子 4 種類のうち 1 つは、特異的な相互作用も形の相補性も無いにもかかわらず、ゲストとして加えたピレンと共に、マクロスケールでの相分離をすることなく均一なカラムナー液晶相を形成している。この興味深い実験事実を、著者は本液晶分子にピレンが共有結合で付与されたコントロール分子のカラム状集積構造を用いて説明している。コントロール分子の青色発光挙動から判断するに、付与されたピレンはカラムのスタッキングには関与せず、スタッキング軸から外に張り出している。著者はこれと類似の構造を本液晶分子とピレンの混合液晶も取っていると考えており、このようなピレンを収容するスペースの存在が、均一な液晶相の形成に寄与していると結論付けている。

第 4 章では、ポリマーブラシを”arm”とする星型ポリマーの合成及び自己集合に関する研究が述べられている。著者は Johnson らによって開発された星型ポリマーの合成法である”Brush-First 法”を用いて、初めて異種ポリマーブラシの架橋を様々な混合比で試みた。続いて合成した星型ポリマーのキャラクタリゼーションとして、それらの水中でのモルフォロジーを動的な光散乱・透過型電子顕微鏡で観察したところ、親水性であるポリエチレングリコールブラシを多く架橋したものは単一分子で存在しているのに対し、疎水性であるポリスチレンブラシを多く架橋したものは会合体として存在していることを確認した。これらの観察事項は星型ポリマー 1 分子内に異種ポリマーブラシが存在していることを示唆しており、著者は異種ポリマーブラシを”arm”とする初めての星型ポリマーの合成に成功したと結論付けている。

以上、本論文では熱・ゲスト分子・溶媒環境に応答して集合形態を変化しうる分子集合体を、結晶相・液晶相・溶液それぞれにおいて報告している。特に第 2、3 章で述べられている分子ピンセットは、これまで溶液中でのホストゲスト化学でのみ用いられてきたものであり、本論文でそのモチーフをバルク材料として用いる可能性を見出したことは基礎化学的に重要な意味を持っている。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。