

## 論文の内容の要旨

論文題目           Construction of Supramolecular Liquid-Crystalline  
Complexes through Multi-Component Self-Assembly  
(多成分自己集合による液晶性超分子錯体の構築)

氏名           内田 淳也

分子の化学構造を精密に設計することにより自己集合挙動を制御して、様々なスケールの分子集合体を構築することができる。液晶は動的な秩序性を有する分子集合体であり、様々な機能性材料として開発されてきている。たとえば液晶の分子設計において、分子認識により複数成分からなる超分子液晶とすることで、構成要素の分子単独とは異なる集合構造の形成や機能の発現が報告されている。非共有結合からなる液晶性超分子の構造および物性のさらなる開拓は、動的機能を有する新しい機能性材料を開発するうえで重要なアプローチと考えられる。本論文では新しい超分子液晶として、金属錯体を基盤とする自己組織性材料の開発に向け、多成分自己集合により形成される液晶性超分子の構築について述べている。

第一章では、序論として液晶性超分子について概観し、本研究の目的について述べている。

第二章では、超分子液晶の成分として、メソゲン基を有する安息香酸誘導体の自己組織化挙動について報告している。導入するメソゲン基の置換位置および数を系統的に変化させた化合物の設計および合成について述べている。偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、X線回折測定より、発現する液晶相はメソゲン基の置換位置および数に依存すること、および複数のメソゲン基を有するフォーク状メソゲンが広い温度範囲で液晶相を発現することを示している。また、液晶相における分子会合挙動がメソゲン基の置換位置に応じて大きく異なることを赤外分光測定により明らかにしている。

第三章では、メソゲン基で修飾された巨大球状金属錯体の構築について報告している。まず、ピリジン部位を有する二座配位子にフォーク状メソゲンを連結した液晶性配位子の分子設計について述べている。この液晶性配位子とパラジウム塩との自己集合により、72本の棒状メソゲン基で修飾された巨大球状金属錯体が形成することを各種核磁気共鳴測定および質量分析測定の結果から明

らかにしている。得られた球状金属錯体は有機溶媒中でリオトロピック液晶性を発現することを報告している。また、球状金属錯体に導入するメソゲン部位の構造に応じて、溶媒との相溶性や液晶ナノ構造が制御可能であることを述べている。

第四章では、球状金属錯体を架橋点とする動的ポリマーネットワークの開発について述べている。24個の反応点を表面に有する自己組織性球状金属錯体と二官能性ポリマーを有機溶媒中で混合することで、ゲルが形成することを報告している。得られたゲルは自立性を有することに加え、自己修復性を示すことを明らかにしている。自己修復性発現の理由として、動的共有結合を介してネットワーク構造が形成されていることを挙げている。また、第三章で構築したメソゲン基で修飾された球状金属錯体のリオトロピック液晶中で動的ネットワーク構造を形成することにより、液晶性球状金属錯体のナノ構造を有する自己修復性ゲルが形成されることを報告している。

第五章では、電場応答性材料の開発に向けた液晶性メタロ超分子ポリマーの設計について述べている。フォーク状メソゲンを有する二座配位子と銀イオンの錯形成反応により、メソゲン基で修飾されたメタロ超分子ポリマーが形成することを示している。得られたメタロ超分子ポリマーは液晶性を発現することを明らかにしている。このメタロ超分子ポリマーとホスト液晶との複合体に関して、交流電場を印加した際の応答挙動を報告している。

第六章では、形状記憶効果を示す液晶性超分子ネットワークの開発について述べている。フォーク状メソゲンを有する二座配位子とトリカルボン酸の自己組織化により、水素結合を介してネットワーク構造が形成されることを明らかにしている。この水素結合ネットワークは、液晶の秩序構造および自立性を有することを報告している。得られた超分子ネットワークは等方相に加熱したのち冷却することでフィルム状やひも状に成形することが可能であり、材料の形状を可逆的に制御できることを見出している。また、液晶性二座配位子、トリカルボン酸、銀イオンの三成分の自己組織化により、形状記憶効果を示す超分子ネットワークが構築できることを報告している。この理由として、鑄型となる超分子ネットワークの剛直性が銀イオンの添加により向上することを挙げている。

第七章では本論文の結言を述べている。第六章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、多成分自己集合により形成される液晶性超分子錯体の構築および機能化について述べている。これらの結果は、超分子錯体を活用する材料設計のための新たな知見をもたらすものであり、超分子化学、高分子化学、材料化学の分野の進展に貢献するものである。