

## 審査の結果の要旨

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可能となってきた。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を形成させることにより、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られている。本論文は、七章で構成されている。

第一章では、序論として液晶性超分子について概観し、本研究の目的が述べられている。

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が報告されている。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られている。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が示されている。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が赤外分光測定により明らかにされている。

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述べられている。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が報告されている。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が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されている。この球状金属錯体は有機溶媒中でリオトロピック液晶性を

発現することが報告されている。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が述べられている。

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られている。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が報告されている。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が明らかにされている。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が挙げられている。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が述べられている。

第五章では、液晶性メタロ超分子ポリマーの構築とそれを用いる電場応答性材料の開発が報告されている。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が示されている。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が明らかにされている。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が報告されている。

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られている。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、水素結合を介した液晶性ネットワークの形成が報告されている。得られた超分子ネットワークは自立性および成形性を有しており、等方相に加熱したのち冷却することで材料の形状を可逆的に制御できることが示されている。また、液晶性二座配位子、トリカルボン酸、銀イオンの三成分からなる超分子ネットワークは、形状記憶効果を示すことが報告されている。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が挙げられている。

第七章は本論文の結言であり、第六章までの研究結果を総括し、今後の展望が述べられている。

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られている。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。

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。