

論文審査の結果の要旨

氏名 村松 彩子

本論文は五章から構成されており、有機および有機金属フラーレンをメソゲンとする液晶の合成、構造および性質を論じている。

第一章では、液晶性フラーレン誘導体を設計、合成することにより、広範囲にわたる秩序正しい配列を実現するとともに、フラーレンの分子間相互作用、空間内の充填などに関する知識を蓄積し、フラーレンの配列制御の可能性を拡げるという本研究の目的を明らかにし、フラーレンの配列を制御することの意義、液晶性のフラーレン誘導体の合成例と液晶構造について背景を説明している。

第二章では、シャトルコック型の分子設計に基づくフラーレン誘導体の合成を行ない、分子設計によってフラーレン誘導体の配列の制御が可能であることを示している。球状のフラーレンと円錐型に配置されたアリール基から成るシャトルコック型分子 $C_{60}Ar_5H$ は、アリール基のつくる空孔がフラーレン骨格を認識することによって結晶中あるいは液晶中でhead-to-tailに重なり、極性カラムを形成する。より安定なカラム構造の実現を目的として、空孔の底部の立体障害が軽減されたカップ型の空孔を有するシャトルコック型分子 $C_{60}(CH_2SiMe_2Ar)_5H$ を設計し、X線結晶構造解析によりシャトルコック型の形状とhead-to-tailに重なりカラム構造をつくることを確認している。つづいて、この新しいシャトルコック型分子に長鎖アルキル基を導入し、流動性を持たせることで液晶へと展開した。液晶の転移温度および液晶構造の検討により、このシャトルコック型分子がより深いスタック構造を持ち、熱的に安定なカラム構造を形成することを明らかにしている。

第三章では、フラーレン-遷移金属複合体の示す柱状液晶について述べられている。バッキーフェロセンはフラーレン骨格が五員環を介してフェロセンと融合した構造を持つフラーレン鉄(II)錯体であるが、長鎖アルキル基を導入しシャトルコック型の形状を持たせる

ことによって、室温を含む広い温度範囲で液晶となることが見いだされた。サイクリックボルタモグラムの測定により、液晶性バッキーフェロセンが電気化学的に酸化され安定なフェロセニウムカチオンを生じることを明らかにしている。さらに、酸化剤を用いて化学的に酸化することによりフェロセニウム塩を単離し、この酸化体の液晶性についても検討している。このシャトルコック型バッキーフェロセンはフラーレン-金属結合を持つ初めての液晶分子であり、液晶性フラーレン誘導体の酸化還元特性を調べた初めての例である。

第四章では、五重付加型フラーレンの示す層状液晶相について述べられている。有機溶媒全般に難溶であるというフラーレン誘導体の欠点を解消するために開発された h^5 -型フラーレン配位子 $C_{60}(CH_2SiMe_2R)_5H$ と、そのルテニウム(II)錯体が液晶となることを見いだした。X線結晶構造解析により、これらの誘導体はフラーレン骨格とアルキル基部分が分離した層構造を作ることを見いだしている。層内ではシクロペンタジエン部位のプロトンとフラーレン骨格がCH- 相互作用することによってカラム状のネットワークを作っており、このCH-p相互作用が液晶状態の安定化にとって重要であることを見いだしている。

第五章では、本研究を総括し、五重付加型フラーレンを利用することで柔軟な分子設計が可能となり、有機/有機金属フラーレンをメソゲンとする液晶が実現したこと、さらにこれらの液晶が環状有機基の自己組織化に基づく従来の液晶性フラーレン誘導体に比べ高度に組織化された柱状構造あるいは層構造を持ち、適切に分子設計を行なうことにより物性や配列を制御することが可能であることを述べている。

なお、第二章の液晶性の検討と構造決定に関しては加藤隆史博士および溝下倫大博士との共同研究であり、第四章のケイ素上に長いアルキル基を持つ化合物の合成に関してはJiang Lu氏との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は液晶性フラーレン誘導体を設計することによりフラーレン誘導体を秩序高く配列することに成功したものであり、フラーレン誘導体を材料分野に応用する上で適用可能な多くの知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。