

審査の結果の要旨

氏 名 天 野 清 香

本論文は、高度な秩序性を有する液晶の開発と三次元重合による分子サイズ空孔を有する構造体の創製並びにそれらの分子認識機能に関する研究の成果について述べたものであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、機能性材料の開発に当たり液晶を用いた理由と得られる材料に期待される機能など、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、重合官能基を有する扇形カルボン酸と光学活性1,2-アミノアルコールを構成成分とする塩の相転移挙動について述べている。種々の組み合わせについて偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、X線粉末回折によって検討した結果、3種の組み合わせについて、それぞれカラムナーレクタングラー相、カラムナーヘキサゴナル相、ラメラカラムナー相を示すことを見出している。次いで、カラムナーレクタングラー相あるいはカラムナーヘキサゴナル相を示した液晶を用いて γ 線重合による構造固定を試みており、液晶の規則構造を保ったまま三次元架橋がほぼ定量的に進行し、定量的な収率でナノ秩序構造ポリマーが得られることを明らかにしている。

第3章では、3,4,5-(11-アクリロイロキシウンデカノキシ)安息香酸と(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンから得られたナノ秩序構造ポリマーに含まれる(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンの脱吸着について述べている。ポリマーを酸処理すると(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンの約70%が脱着すると共にポリマーの規則構造が消失し、再度(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンを含む溶液で処理すると(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリン分子が吸着すると共に規則構造がほぼ再生することを見出している。また、(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンの鏡像異性体、ジアステレオマーを吸着物質として用いると、同程度の吸着は観測されるものの規則構造の再生度は極めて低いことも見出している。これらのことから、第2章で述べたナノ秩序構造ポリマーは、規則構造のスイッチング挙動を示すと共にゲスト選択性も有することを明らかにしている。

第4章では、ゲスト選択性をより明確にするため、溶液中でのゲスト交換を行った結果について述べている。まず、(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンの2つの置換基の大きさを順次変えて溶液中でのゲスト交換を行ない、(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンの形状に相補的な空孔がナノ秩序構造ポリマー中に形成されていることを明らかにしている。さらに、ラセミ体のゲストを用いた溶液中でのゲスト交換では鏡像異性体選択が起こることを見出し、その選択性はナノ秩序構造ポリマー中に(1*R*,2*S*)-ノルエフェドリンに相補的な空孔が存在と考えることによって説明できることを示している。

第5章では、第2章～第4章で述べた結果を基に、より高い確率でカラムナー液晶を実現するための、液晶相に与える扇型カルボン酸分子の構造について詳細に調べた結果を述べている。大きさあるいは分岐度の異なる3種のデンドロン構造を有するカルボン酸を合成して各種光学活性1,2-アミノアルコールとの塩の液晶挙動調べ、カルボン酸のデンドロン部位の広がりが大きくなるに従い液晶性は向上し、液晶相はスメクチック相からカラムナー相、キュービック相へと変化することを見出すと共に、この現象をカルボン酸の大きさとアミノアルコールの大きさのバランスで決まるhead-tail比によって説明している。また、これらの結果から3,5-(3,4,5-(4-ドデカノキシベンジロキシ)ベンジロキシ)安息香酸が3種の内では最適と結論づけている。さらに、これと(1*R*,2*R*)-ノルプソイドエフェドリンとの塩はカラムナーレクタングラー相を示すと共にCD活性を示すことを見出し、液晶中に超分子らせん構造が存在することを明らかにしている。

第6章は総括であり、本論文で得た知見を纏めると共にナノ秩序構造ポリマーの創製に関する展開とそれらの機能開発についての見解を述べている。

以上のように、本論文は、液晶相の秩序性を利用したナノ秩序構造ポリマーの創製とそれらの機能に関する研究結果について述べたものである。その成果は、有機合成化学、高分子化学、超分子化学、ナノ物質科学の進展に寄与するところ大である。

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。