

## 審査の結果の要旨

氏名 宮島 大吾

近年の目覚ましい液晶ディスプレイの発展により、液晶はディスプレイ素子の一つとして認識されがちであるが、本来は液体と固体の中間状態を指す言葉である。2つの相の中間的な性質を有する液晶は、固体・液体材料では実現できない様々な応用の可能性を秘めており、これまで盛んに研究が行われてきた。本論文では液晶材料の中でも、強誘電性カラムナー液晶と呼ばれる、過去30年近く誰も開発に成功できずにいた材料の開発に焦点を当てている。強誘電性カラムナー液晶は溶液キャストで出来る超高密度メモリーへの応用が期待されている。本論文では生体材料に不可欠な水素結合を、新しい概念で液晶材料に取り組むことで強誘電性カラムナー液晶の開発に取り組んだ一連の研究についてまとめている。

序論では液晶材料研究の流れ、特に分子設計ならびに集合体状態の制御について述べている。PercecやTschierskeらにおける体系的な研究に言及し、分子デザインを作りこむことによって、1次元・2次元、ときに3次元においてまで、液晶相における分子の集合状態を制御できることを述べている。一方で、そのように確立された知識をもってしても未だに実現が困難であるものとして強誘電性を挙げ、液晶のような動的な系において、分子の双極子モーメントが揃うように分子の配向を制御することがいかに困難であるかを述べている。そのため、研究対象である強誘電性カラムナー液晶の開発には新しい学理の樹立が不可欠であり、応用的に学術的にも重要であるとまとめている。

第1章ではコランニユレンというお椀状 pi 共役分子を用いた誘導体を合成し示差走査熱量測定 (DSC)、X線回析測定 (XRD) などの種々の物性測定・構造解析を経て、その誘導体が広い温度範囲においてカラムナー液晶相を発現することを報告している。得られたらカラムナー液晶は強誘電性を示さなかったものの、電場を印加することでそれぞれのカラムが印加した電場に対し平行に、かつ均一に配向する事を述べている。このように電場によって配向する性質はカラムナー液晶では極めて稀であると同時に、デバイスの性能が最大になるように材料を配置できるため、第3章でより深く議論するとまとめている。

第2章ではフタロニトリルをコアに持つ扇状分子がカラムナー液晶を形成し、そのカラムがカラム軸に平行方向に自発分極を発現することを述べている。カラムナー液晶において、自発分極の発現はこれまでに報告例が無く、種々の測定ならびにコントロール化合物との比較により、その自発分極の発現に、側鎖の水素結合の存在が極めて重要であると結論づけている。この自発分極は電場によってその分極の向きが反転しないため、強誘電性ではない。しかしながら、自発分極の実現は強誘電性発現の必須要素であり、極めて重要な発見であると述べている。また第4章でこの水素結合の強さをより適切に調整することで強誘電性の実現に挑むとまとめている。

第3章では1章で開発した液晶をもとに、電場によって配向するカラムナー液晶の汎用的な分子デザインの開発について述べている。コントロール分子との比較により、コランニュレン誘導体に用いた水素結合性側鎖こそが電場配向特性を付与していると結論を出している。同様の側鎖を導入した種々の誘導体を合成し、それらのカラムナー相で電場配向特性を確認することで、上記の結論を証明すると同時に、その分子デザインの普遍性を明らかにしている。水素結合がカラム軸にそって形成されることで、比較的大きな分極を生み、カラムの電場に対する応答性を高めていると結論づけている。有機半導体・イオン伝導膜など、さまざまな分野でカラムナー液晶の開発が行われてきたが、その配向を制御できず、デバイスへの応用が出来ずにいたものも多かった。今回の発見はより広い分野への貢献に繋がるとまとめている。

第4章では2章・3章で見出した分子デザインを組み合わせ、さらに分子構造を最適化することで、初めて強誘電性カラムナー液晶の開発に成功したと述べている。2章において、自発分極が電場によって反転することが出来なかったのは水素結合が強すぎたためと仮定し、水素結合周りの分子の嵩高さやアルキル鎖長を調整することで、絶妙に水素結合の強さを変化させ、強誘電性の実現に至ったとまとめている。今回のカラムは、極性官能基がカラムのコアに、水素結合部位がその周りを取り囲み、さらにそれらを非極性の側鎖が取り囲む、コア-シェル構造を取っている。水素結合ネットワークが、カラムの内側に位置するコアの運動性を選択的に制限することで自発分極を実現しつつ、一方でシェルに当たるカラムの外側に位置する側鎖の運動性は依然として高く、動的な液晶性を保持できたとまとめている。水素結合は様々な材料で用いられているが、このような液晶の強誘電性を実現するのに用いられた例はなく、強誘電性カラムナー液晶の開発だけでなく、水素結合の新しい可能性を示せたことは大きな意義があるとまとめている。

以上、本論文では水素結合をカラムナー液晶に巧みに取り込むことで様々な機能を実現できることが示されている。特に強誘電性カラムナー液晶の開発は過去 30 年近く誰も実現できていなかったもので、水素結合の新しい利用方法と合わせて、材料化学における今後の発展に大きく寄与することが見込まれる。

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。