

学位審査報告書

新制
人
114

(ふりがな)	うちだ よしあき
氏名	内田 幸明
学位(専攻分野)	博士(人間・環境学)
学位記番号	人博 第 467 号
学位授与の日付	平成21年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科 相関環境学専攻
(学位論文題目)	
<p>Studies on Magnetic, Electric, and Optical Properties in the Condensed Phase of Nitroxide Radicals (ニトロキシドラジカルの凝縮相における磁 気・電気・光学的性質に関する研究)</p>	
論文調査委員	主査 教授 田村 類 副査 教授 山口 良平 副査 教授 山本 行男 副査 准教授 津江 広人

氏名	内田 幸明
----	-------

(論文内容の要旨)

常磁性液晶はその構成分子が電子スピンをもつため、磁場による分子配向制御や磁気光学効果などの発現が可能な新規機能性磁性材料として注目されている。一般に、常磁性液晶は金属錯体液晶と有機ラジカル液晶に大別される。前者は、大きな常磁性磁化率の異方性—金属イオンの d 軌道や f 軌道由来—を有するため、磁場による常磁性磁化率主導の分子配向が可能である。一方、後者は、常磁性磁化率の異方性—p 軌道由来—の絶対値が反磁性磁化率の異方性のそれより小さく、反磁性液晶と同様の磁場配向を示す。そのため、電子スピン共鳴 (EPR) 法による反磁性液晶のダイナミクス解析のためのスピンプローブとして適している。しかし、この場合、有機ラジカル部位が分子のコア中に固定されることが必要であるが、田村らにより純有機キラルニトロキシドラジカル液晶化合物の合成が達成されるまで、そのような化合物は存在しなかった。

このような背景の下、田村らはスピンソースと不斉炭素を有する五員環ニトロキシドラジカル DDPO (*trans*-2,5-dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidine-1-oxyl) をメソゲンコアに導入した一連のニトロキシドラジカル化合物を合成し、それらの光学活性体がキラルネマチック (N*) やキラルスメクチック C (SmC*) 液晶相を、またラセミ体がネマチック (N) やスメクチック C (SmC) 液晶相を示すことを明らかにしてきた。

一般に、電子スピン、電気双極子モーメント、キラリティーを同時に有する分子が集合すると、巨視的には、常磁性、常誘電性、らせん構造がそれぞれ観察される。さらに、液晶相においては、分子が協調的な集団運動を行うため、それらの巨視的な性質の協働効果が生じ、強磁性や強誘電性が発現することが予想される。実際、SmC* 相を示す液晶が強誘電性を発現することはよく知られているが、電子スピンをもつ液晶が強磁性を示すことは、本研究による申請者の発見が最初の例である。

本論文研究では、研究の端緒が開かれたばかりのキラルとアキラルの純有機ニトロキシドラジカル液晶の特性を明らかにすることを目的として、新規化合物の合成および各種物性についての検討が行われた。第 1 章は序論である。第 2 章では DDPO 誘導体結晶の磁性について、第 3 章では液晶性新規キラル DDPO 誘導体の合成とその強誘電性について、第 4 章では純有機ニトロキシドラジカル液晶の磁性について、それぞれ述べられている。以下、各章の内容の要点を記す。

第 1 章では、常磁性液晶についての概説および本研究の目的が述べられている。

第 2 章では、有機ニトロキシドラジカル液晶の磁性と比較するために、DDPO 誘導体の結晶の磁性について述べられている。申請者は、結晶性の DDPO 誘導体を種々合成し、それらの磁化率の温度依存性を測定したところ、分子間に反強磁性的相互作用が発現していることを見出した。そこで、この DDPO 誘導体の単結晶 X 線構造解析と密度汎関数計算を

行い、ニトロキシル (NO) 基の β 位メチル基と隣接分子の NO 基との接近により、半占軌道 (SOMO) 同士の重なりが生じ、これにより反強磁性的相互作用が発現することを明らかにした。一般に、 β 位メチル基と隣接分子の NO 基との接近は強磁性的相互作用を誘起することが知られているが、本研究により分子間の接近方向の違いにより、反強磁性的相互作用が発現する場合があることを初めて示した。つまり、結晶中の分子間接触とその結晶全体の磁性との関係に関する新たな知見が得られたと言える。

第 3 章では、DDPO 構造をコア中に有する三種類の新規純有機キラルニトロキシドラジカル液晶性化合物を合成し、その同定と物性について述べている。その結果、これらの液晶相の偏光顕微鏡観察、粉末 X 線回折測定、示差走査熱量分析に基づいて、これらの化合物の光学活性体は液晶状態で、N*相や SmC*相の他に、キラルスメクチック A (SmA*) 相とツイストグレインバウンダリー A (TGBA*) 相を発現することを見出した。また、液晶分子の電気双極子モーメントの方向と大きさが液晶相の構造を規定することも明らかにした。さらに、SmC*相を示す液晶の強誘電性測定により、他のキラルニトロキシドラジカル液晶では見られなかった温度変化に伴う自発分極の反転現象を観察した。こうして、分子構造のわずかな変化が、液晶相系列と強誘電性液晶の挙動に大きな影響を与えることが明らかとなった。これらの成果は今後、強誘電性を示す新規キラルニトロキシドラジカル液晶性化合物を分子設計するための有力な指針になると考えられる。

第 4 章では、まず、純有機ニトロキシドラジカル液晶の磁場応答性について述べられている。申請者は、液晶微粒子を 50~75°C の温水上に浮遊させ、最大磁場 0.5 T の希土類永久磁石を近づけると、液晶微粒子が磁場に引きつけられて温水の上を自由に動くのに対して、同じ化合物の結晶微粒子は磁石に全く反応しないことを見出した。一方、温水上に浮遊させた市販の反磁性液晶の微粒子は、磁石に反発することを観察した。これらの磁石に対する液晶微粒子の挙動は世界で初めて報告されたものである。さらに申請者は、この純有機ニトロキシドラジカル液晶の磁場応答性が液晶相に特有な分子間強磁性的相互作用の発現に由来することを、液晶相における磁化の磁場依存性、磁化率の温度依存性、EPR スペクトル測定により示した。ついで、合成した純有機ニトロキシドラジカル液晶性分子の磁気異方性を明らかにするため、ラセミ体の N 相や SmC 相を示す化合物について、可変磁場中での液晶組織の偏光顕微鏡観察と EPR スペクトル測定を行い、磁場中におけるニトロキシドラジカル液晶分子の配向を明らかにした。

以上のように本論文では、DDOP 構造を分子のコア成分として導入したキラルニトロキシドラジカル液晶化合物の合成と、それらの結晶状態における磁性と、液晶状態における電気・磁気・光学の各物性が報告されている。中でも特筆すべきは、これらの化合物が液晶状態の時にのみ、しかも高温で、弱い磁場中で強磁性的挙動を示した事実であり、本研究による発見が最初の例である。

氏名	内田 幸明
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、キラルとアキラルな純有機キラルニトロキシドラジカル液晶の電気・磁気・光学の各特性を明らかにすることを目的として行われた研究の成果について報告している。即ち、新しい分子構造をもつ一連のキラルニトロキシドラジカル液晶性化合物を合成し、構造有機化学・物性科学・計算化学の各最先端手法を駆使し、その分子構造—液晶超構造—磁気・電気物性の相関関係について検討している。これまで結晶性ニトロキシドラジカルの磁性についての報告は膨大な数に上り、枚挙に暇がないが、純有機キラルニトロキシドラジカル液晶の磁性に関する研究には前例がなかった。

申請者は、まず、DDPO (*trans*-2,5-dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidine-1-oxyl) 構造を有する結晶性の有機キラルニトロキシドラジカル化合物を種々合成し、その結晶状態での磁性について検討した。磁化率の温度依存性を測定したところ、分子間反強磁性的相互作用の発現を観察した。そこで、この DDPO 誘導体の単結晶 X 線構造解析と密度汎関数計算を行い、ニトロキシル (NO) 基の β 位メチル基と隣接分子の NO 基との接近により、半占軌道 (SOMO) 同士の重なりが生じ、これにより反強磁性的相互作用が生じたことを明らかにした。一般に、 β 位メチル基と隣接分子の NO 基との接近は強磁性的相互作用を誘起することが知られているが、本研究では分子間の接近方向の違いにより、反強磁性的相互作用を誘起する場合もあることを初めて示した。今後、この研究で得られたニトロキシドラジカルの結晶相の磁性に関する知見は、同じ骨格構造を持つニトロキシドラジカル液晶の磁性を解明する上で有用な手掛かりを与えると期待される。

次に申請者は、田村らにより既に合成が達成されたメソゲンコアに DDPO 構造を持つニトロキシドラジカル液晶性化合物の分子構造に注目し、その分子構造の一部を化学修飾し、新しい2種類の誘導体の光学活性体とラセミ体を合成した。ついで、それらの誘導体について液晶性発現の有無を検討したところ、新たな液晶相が発現することを見出した。また、そのうちの光学活性な液晶は強誘電性を発現することも明らかにした。そこで、本研究以前に合成した化合物も含めて、それらの分子構造と液晶相との相関関係について、分子軌道計算による分子構造の解析結果と照らし合わせて議論した。その結果、液晶分子の電気双極子モーメントの方向と大きさが液晶相の構造を決定していることが明らかとなった。さらに、新たに合成した強誘電性を示す液晶については、温度変化に伴う自発分極の反転現象も観察した。これらの成果は、キラルニトロキシドラジカル部位をメソゲンコアに固定した構造が液晶相発現にきわめて重要であることを示しており、今後、新たなキラルニトロキシドラジカル液晶探索のための有用な指針を与えると期待される。

最後に申請者は、磁場中における有機ニトロキシドラジカル液晶の挙動について検討した。まず、液晶微粒子を温水（50~75°C）上に浮遊させ、最大磁場 0.5 T の希土類永久磁石を近づけると、液晶微粒子が磁場に引きつけられて温水上を自由に動いたのに対して、同じ化合物の結晶微粒子は磁石に対して全く反応を示さなかった。一方、反磁性液晶の微粒子は同じ磁石に対して反発することを観察した。これらの磁石に対する液晶微粒子の挙動は世界で初めて観測されたものである。さらに、この磁場応答性の発現は、液晶相に特有な分子間強磁性的相互作用が原因であることを、液晶状態での磁化の磁場依存性、磁化率の温度依存性、EPR スペクトル測定により明らかにした。次に、ラセミ体のネマチック相やスメクチック C 相を示す化合物について、可変磁場中で偏光顕微鏡観察と EPR スペクトル測定を行い、磁場中のニトロキシドラジカル液晶分子の配向について調べた。その結果、有機モノニトロキシドラジカル液晶の磁場配向は分子の反磁性磁化率の異方性が主導となることを明らかにし、その異方性の値を見積もった。こうして、ニトロキシドラジカル液晶の磁場中での挙動が明らかにされ、弱い磁場に応答可能な新しいタイプの省エネルギー型ソフトマテリアルとしての可能性が示された。

以上のように、本論文は純有機ニトロキシドラジカル液晶の新しい物性を見出し、同液晶の物性を理解するための方法論を提供したのみならず、次世代の高機能性ソフトマターとしての常磁性液晶の研究について新たな方向性を提示するものであり、人間・環境学研究科 相関環境学専攻 分子・生命環境論講座の趣旨にふさわしい研究であると認められる。よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。