

|           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| 氏 名       | い くま なお ひこ<br>伊 熊 直 彦         |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (地球環境学)                   |
| 学 位 記 番 号 | 地 環 博 第 10 号                  |
| 学位授与の日付   | 平成 18 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    | 地 球 環 境 学 舎 地 球 環 境 学 専 攻     |
| 学位論文題目    | 金属を含まないキラル有機常磁性液晶の合成と物性に関する研究 |

|        |                    |             |           |
|--------|--------------------|-------------|-----------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 田 村 類 | 教 授 川 崎 昌 博 | 教 授 山 内 淳 |
|--------|--------------------|-------------|-----------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、これまで合成が不可能であると考えられていた、常磁性成分をコア中に含むキラル有機ラジカル液晶の合成と、その光学・電気・磁気の各物性について述べており、5章から構成されている。

第1章は序論であり、有機磁性材料の有用性と常磁性液晶の将来的な可能性、および本研究の目的について述べられている。今日、磁性体はモーターなどの発動機や記録材料として我々の生活に不可欠な存在となっている。従来の磁性体では遷移金属やランタノイドを使用しているため、金属の種類によっては重金属毒性や資源の枯渇の問題があった。これに対し、スピンスースとして有機ラジカルを使用した磁性材料は低毒性であり、かつ外部刺激（光、熱、電場、磁場など）によってその磁性を変化させることができるという利点がある。特に、液晶に磁性を付与した常磁性液晶では、外部刺激に対する応答が鋭敏になると考えられる。そこで申請者は、有機ラジカルをスピンスースとして用いる常磁性液晶に着目し、さらに、電気特性と磁性との協働作用をも期待して、強誘電性を発現しうるキラルな有機ラジカル液晶の分子設計について述べている。

第2章では、キラルな有機ラジカル液晶性化合物の合成中間体である、キラルなフェノール性ニトロキシラジカルの合成を検討していた際に偶然発見した、自発的な自己ラセミ化反応について述べられている。溶媒、温度、濃度、光などの諸条件が自己ラセミ化に及ぼす影響について検討し、このラセミ化反応のメカニズムを明らかにするとともに、その阻止法を見出している。

第3章では、種々の分子構造を有するキラルニトロキシラジカルを合成し、どのような分子構造が液晶相発現に適しているかについて述べられている。種々検討の結果、フェニルベンゾエート（PB）基を分子中に含む場合にのみ、液晶相が発現することが明らかにされた。さらに、PB基を2つ導入、あるいはビフェニル基を導入することにより、液晶相転移温度が高くなるが、その温度範囲がより広くなることを見出している。

第4章では、キラル有機ラジカル液晶の電場応答性について述べられている。キラルスメクチックC液晶相を示す化合物において、分子間の双極子モーメントの整列に起因する強誘電性が観察され、有機ラジカル液晶では最初の強誘電性を確認している。

第5章では、キラル常磁性液晶の磁場配向性について述べられている。得られた四種類の液晶相（ネマチック、キラルネマチック、スメクチックC、キラルスメクチックC）のそれぞれについて、磁化率測定と電子スピン共鳴スペクトル測定を行い、各相で分子が外部磁場にたいしてどのように配向するかについて考察している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、次世代の省エネルギー型多機能性有機材料としての利用が期待されるが、これまで合成の成功例のなかったキラル有機ラジカル液晶の合成法の確立と、この研究により初めて合成された液晶性物質の光学・電気・磁気特性を明らかに

することを目的として行われた基礎化学研究の結果を報告している。得られた主な成果は次の通りである。

1. 1888年に液晶分子が発見されて以来、長年その合成は不可能と考えられていた、ニトロキシラジカルをスピン源として分子のコア中に含む、安定なキラル有機ラジカル液晶性分子の合成に初めて成功した点がこの研究の最大の成果である。この発見は今後、有機材料化学の分野のみならず、磁気物性を扱う様々な基礎化学研究分野でも活用されることが考えられ、今後の液晶の磁気化学全般の発展におおいに貢献するものと期待される。

2. キラル有機ラジカル液晶性分子の合成に至る過程で、これまでに知られていなかったキラル有機ラジカル分子の自己ラセミ化現象に遭遇し、そのメカニズムを有機化学、物理化学、計算化学の各手法を用いて、解明している。同時にこのラセミ化現象のメカニズムを基にして、その防御法も考案し、有機合成化学の分野にも貢献した。

3. 合成したキラル有機ラジカル液晶性分子の構造を様々な化学修飾することにより、アキラルな液晶相2種類（ネマチックとスメクチックC）とキラルな液晶相2種類（キラルネマチックとキラルスメクチックC）をそれぞれ安定に発現する化合物を多数見出し、それぞれの相に特徴的な光学・電気・磁氣的性質を明らかにした。特に、キラル有機ラジカル液晶の磁化率測定と電子スピン共鳴スペクトル測定はこれまでに例がなく、外部磁場に対する、各液晶相における分子の配向性を明らかにした点は高く評価される。今後、この研究が有機ラジカル液晶の磁場配向の研究に関するプロトタイプとして引用されることであろう。

4. これまでニトロキシラジカルの磁気双極子モーメントに着目した有機磁性体結晶の存在は知られていたが、このラジカルの電気双極子モーメントを活用した機能性物質は存在しなかった。合成したキラルスメクチックC相を示す液晶物質をサンドイッチ型ガラスセル中に挟むと、強誘電性を示すことを見出した。この発見により、液晶物質における両双極子モーメント間の協働効果（磁気電気効果）に関する基礎研究が可能となった。

以上のように本論文に記載の研究内容は、今後いっそう需要が増加する環境低負荷・省エネルギー型の新有機磁性材料の創製を目指して行われたものであり、基礎から応用までを見据えた研究として、地球環境学をはじめ有機化学と磁気物性化学の各分野の発展に大きく貢献した。よって本論文は博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月20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。