

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサン構造形成を基盤とした超分子液晶の設計と相転移挙動
Title(English)	Design of Supramolecular Liquid Crystals Based on Rotaxane Structure Formation and Their Phase Transition Behavior
著者(和文)	鷲野 豪介
Author(English)	Gosuke Washino
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第15号, 授与年月日:2024年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穴戸 厚,福島 孝典,大塚 英幸,中園 和子,久保 祥一,西村 涼
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第15号, Conferred date:2024/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	鷲野 豪介		審査員主査： Chief Examiner	宍戸 厚

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「Design of Supramolecular Liquid Crystals Based on Rotaxane Structure Formation and Their Phase Transition Behavior (ロタキサン構造形成を基盤とした超分子液晶の設計と相転移挙動)」と題して、ロタキサン構造を特徴とする液晶分子の設計に関する研究成果が英文で記されており、全6章より構成されている。

第1章「General Introduction (序論)」では、超分子液晶の設計やロタキサン構造を有する材料の特長について説明するとともに、本研究の目的や意義について述べている。

第2章「Design of Liquid-crystalline [2]Rotaxane Formed by an Axle Molecule as a Mesogen Core and a Ring Molecule as Flexible Tails (メソゲンコアとしての軸分子とフレキシブルテールとしての環状分子で形成される液晶性[2]ロタキサンの設計)」では、液晶性発現に必要な分子構造要素を軸分子と環状分子に分担させ、これらを使い[2]ロタキサンを合成している。熱物性および光学物性、構造評価から、合成した[2]ロタキサンがサーモトロピック液晶となることを明らかにしている。さらに、合成した[2]ロタキサンと構造が部分的に異なる分子群の物性と比較し、メソゲンコアとフレキシブルテールをロタキサン構造によって一体化することで、液晶性が発現すると考察している。

第3章「Design of Liquid-crystalline [2]Pseudorotaxanes Exhibiting Thermally Stable Phase Transitions (熱的に安定な相転移を示す液晶性[2]擬ロタキサンの設計)」では、第2章で見出した液晶性ロタキサンの設計を擬ロタキサン構造へ展開している。軸分子と環状分子を溶媒中で混合し、溶媒を除去するだけでスメクチック相由来の構造を持つ[2]擬ロタキサンを固体として得ている。擬ロタキサンの相転移挙動を、構成する軸分子と環状分子の構造、極性、熱物性から議論し、安定な相転移挙動を示す液晶性擬ロタキサンの設計指針を明らかにしている。

第4章「Design of Liquid-crystalline Supramolecular Polymers with Rotaxane Structures by Hydrogen Bonding Formation (水素結合導入によるロタキサン構造を有する液晶性超分子ポリマーの設計)」では、カルボン酸と水素結合形成が可能なピリジン骨格を有する軸分子を用い、水素結合による液晶性擬ロタキサン形成プロセスを見出している。カルボン酸の選択により、擬ロタキサン構造を直鎖および側鎖に導入した液晶性超分子ポリマーを合成することに成功している。

第5章「Thermally Induced Phase Separation Behavior of Liquid-crystalline [2]Pseudorotaxanes (液晶性[2]擬ロタキサンの温度誘起相分離挙動)」では、液晶性擬ロタキサンが、液晶相—等方相相転移挙動に加えて、等方相温度で液—液相分離挙動を示すことを見出している。この相分離は下限臨界溶液温度型であり、分子極性が異なる軸と環状分子を用いることで引き起こされることを明らかにしている。擬ロタキサンの相転移挙動の評価と、軸分子と環状分子の接触法による界面・濃度勾配観察により、相分離は軸分子と環状分子の解離と再会合に起因すると考察している。

第6章「Summary and Perspectives (総括と展望)」では、本論文で得られた研究成果を総括するとともに、今後の課題と研究展望を述べている。

以上を要するに本論文では、メソゲンコアとフレキシブルテールとの機能をロタキサンの軸分子と環状分子に分離し、貫入構造を形成することで初めて液晶性を発現する超分子液晶の分子設計について述べている。この設計コンセプトは、ロタキサンに加えて、軸分子と環状分子を混合するだけで形成できる擬ロタキサン、ならびに分子間水素結合を活用した超分子ポリマーなど、幅広い様式のロタキサン構造に適用できることを示している。さらに、分子極性の異なる分子部品で形成した擬ロタキサンが、液—液相分離を示す超分子液晶であることを見出している。ロタキサン構造を有する新たな超分子液晶の設計により、ロタキサン分子と液晶の高次構造とを複合化した新たな機能性材料の創出を可能にしていることから、工学上貢献するところが大きい。したがって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	鷺野 豪介		審査員主査： Chief Examiner	宍戸 厚	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Liquid crystal (LC) molecules possess higher-order structures with fluidity, allowing for the control of the nano- to micro-scale structure of materials. The introduction of non-covalent bonds into LC molecules enables the design of supramolecular LCs. Supramolecular LCs demonstrate the characteristics of both non-covalent bonding and the structural order of LCs, exhibiting enhanced molecular functionality. Therefore, the integration of new supramolecular systems into LC molecular design is promising work for the development of innovative functional material fields. In the field of supramolecular research, rotaxanes/pseudorotaxanes have attracted attention due to their dynamic properties, which are derived from their unique molecular architecture, wherein an axle-shaped molecule is threaded through a ring-shaped molecule. However, few LC rotaxanes have been reported due to limited molecular design approach and large synthetic burden.

The author demonstrated the design of supramolecular LCs based on a rotaxane structure, the LC properties of which arise by forming a threaded structure with an axle molecule and ring molecule. The formation of [2]rotaxane structure, comprising an axle as a mesogen core and a ring as flexible tails, resulted in the emergence of an LC phase. This design concept was successfully extended to [2]pseudorotaxanes. The preparation of low-molecular-weight LC [2]pseudorotaxanes was achieved through simple mixing of axle and ring molecules. In addition, LC supramolecular polymers were synthesized by utilizing hydrogen bonding formation.

The author investigated the phase transition behavior of [2]rotaxanes and [2]pseudorotaxanes and discovered that LC [2]pseudorotaxanes exhibit thermally induced liquid-liquid phase separation behavior. This phase separation can be attributed to the dissociation and subsequent reassociation of the axle and ring molecules with different molecular polarities.

This research enables the design of supramolecular LCs with a rotaxane structure simply by mixing molecular components, containing a novel LC [2]pseudorotaxane showing liquid-liquid phase separation behavior. This research will contribute to the development of next-generation functional supramolecular materials combining rotaxanes and LCs.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).