

論文の内容の要旨

論文題目 Control of Assembled Structures and Functions of Luminescent
Liquid Crystals
(発光性液晶材料の集合構造および機能制御)

氏 名 三 谷 真 人

有機分子の凝集系における発光特性は、分子間相互作用の影響を強く受けるため π 共役系部位の集積状態に依存して変化する。そのため、目的とする発光特性や電気伝導特性を発現させるためには、分子集合構造の精密な制御が必要となる。分子の集合構造制御のための有用な手法として、近年、自己組織化が注目を集めている。自己組織化材料の一つである液晶は、結晶の秩序性と液体の流動性を併せ持つソフトマテリアルであり、自己組織化による分子機能部位の集積の結果、分子単独では発現し得ない新たな機能性を材料に付与することが可能となる。さらに液晶は外部環境や外部刺激に応答して配向変化や相転移を示す動的な特性を有しており、液晶を利用することで構造と発光特性を外部刺激により柔軟に変化させる刺激応答性材料の構築も可能となる。しかしながら、刺激応答性発光液晶の報告例は少なく、材料の応用の観点からさらなる構造と機能の制御が望まれている。本論文では、外部刺激に応じて発光特性を変化させる刺激応答性液晶の開発に関する複数のアプローチについて述べている。最初に、発光部位にオリゴチオフェンを導入した化合物を新たに合成し、直鎖型 π 共役部位の導入が液晶の集合構造や機械的刺激応答性に与える影響について報告している。次に、発光部位の両端に柔軟な分岐アルキル鎖を導入した化合物を合成し、機械的刺激による室温での可逆的な発光色変化を液晶の系で初めて発現させたことについて報告している。さらに、液晶のナノ相分離構造中にイオン液体を導入することで発光色を制御する新しい手法について述べている。

第一章では、発光部位としてオリゴチオフェンを有する液晶の刺激応答性および発光特性について述べている。ミセルキュービック液晶相を発現している化合物に対し、機械的刺激を印加することでカラムナー液晶相への相転移が誘起され、発光色が変わることを報告している。発光スペクトル測定により、ミセルキュービック液晶相におけるブロードな発光スペクトルに比べて、短波長側へシフトした振動構造を有する発光スペクトルがカラムナー液晶相において得られることを示している。赤外分光測定により、

カラムナー液晶相において、分子間水素結合の形成が阻害されたアミド基が存在することを示している。機械的刺激を印加することで発光部位の集積構造が乱され、発光部位のエキシマー形成が阻害されることで発光色変化が誘起されているという結論を導いている。

第二章では、発光性液晶の刺激応答性と発光特性の制御のための分子設計について述べている。これまでに報告されている刺激応答性発光液晶に比べて、より柔軟な置換基を発光部位の両端に導入した化合物が、機械的刺激に応答して発光色に変化した後に、室温において元の発光色を回復することを見出している。示差走査熱量測定により、機械的刺激を印加することで誘起された液晶相が刺激印加前の液晶に比べて不安定であることを示している。吸収・発光スペクトル測定により化合物の詳細な光学特性について報告している。機械的刺激の印加前後で発光寿命が大きく変化することを示しており、発光色の変化が機械的刺激印加後の液晶相におけるエキシマー形成の阻害に由来すると考察している。また、発光部位の共役長を変化させた一連の化合物の光学特性や刺激応答性について報告している。共役の拡張に伴い発光が長波長側へシフトし、機械的刺激印加後の発光色の回復時間が短くなることを報告している。分子設計により、発光特性だけでなく刺激応答性の可逆性およびその回復時間の制御が可能であるという結論を導いている。

第三章ではナノ相分離液晶とイオン液体の組織化による発光色の制御について報告している。まず、ナノ相分離構造を誘起する両親媒性 π 共役分子の設計および合成について述べている。化合物とイオン液体とを複合化させることでカラムナー液晶相を示し、イオン液体の割合の増加に伴いカラム間距離が広がりカラムナー液晶相が安定化されることを報告している。赤外吸収分光測定の結果に基づき、イオン液体と化合物との間に相互作用が働いていることを示しており、ナノ相分離により形成された親水的なカラム中心部位にイオン液体が組織化していることを考察している。化合物単体と比べて、イオン液体との複合体の発光スペクトルが長波長側へシフトしていることを示している。カラム内部に組織化されたイオン液体が発光部位と相互作用することで発光特性が変化すると考察しており、発光性ナノ相分離液晶のイオン液体との複合化が発光色の制御に有用であるという結論を導いている。

第四章では、本論文の結言を述べている。第三章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、発光性液晶の集合構造と発光機能の動的な制御について述べている。これらの結果は分子集合体の集合構造と発光特性の制御手法の新しい知見を与え、材料科学・高分子化学の発展に貢献するものである。