

## 審査の結果の要旨

氏名 三谷真人

有機分子の凝集系における発光特性は、 $\pi$ 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、集合構造と発光特性を動的に変化させる発光性液晶の開発に関する複数のアプローチについて述べられている。最初に、発光部位にオリゴチオフエンを導入した化合物の合成が示されており、直鎖型 $\pi$ 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されている。続いて、発光部位の両端に分岐アルキル鎖を導入した化合物の合成についても述べられており、機械的刺激による室温での可逆的な発光色変化が液晶の系で初めて発現したことについて報告されている。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集合構造と発光色を制御する手法が提案されている。

序章では、刺激応答性発光材料に関する研究の背景および、本論文における研究の目的と意義が述べられている。

第一章では、発光部位としてオリゴチオフエ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られている。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、発光色が変化することが報告されている。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が示されている。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ため発光色が変化するという結論が導かれている。

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られている。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が見出されている。機械的刺激により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が示差走査熱量測定の結果から示されている。機械的刺激の印加前後で発光寿命が変化することが報告されており、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されている。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が述べられている。共役長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に必要な時間が短くなることが報告されている。分子設計により、発光特性だけでなく発光色変化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が導かれている。

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されている。まず、ナノ相分離構造を誘起する両親媒性  $\pi$  共役分子の設計および合成について述べられている。化合物とイオン液体とを複合化させることでカラムナ-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-液晶相が安定化されることが報告されている。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の相互作用が示されており、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と考察されている。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が示されている。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されており、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が導かれている。

第四章では本論文の結言であり、第三章までの研究結果を総括し、今後の展望が述べられている。

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られている。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。

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。