

審査の結果の要旨

氏名 木村正臣

分子の自己組織化を利用して、ナノからマイクロメートルスケールまでの階層的な秩序構造を構築することは高機能材料の創製に有用である。複数の異なる部分からなる液晶性ブロック構造分子は、分子レベルで引き起こされるナノ相分離が駆動力となり、自己組織的にラメラ、カラム、そしてミセル構造などの多様な動的集合構造を形成する。

一方で、近年、有機エレクトロニクス材料を構築する目的で、 π 共役分子のナノメートルスケールでの組織化が注目を集めている。これらの高機能化には、 π 共役分子の階層的な秩序構造形成が鍵と考えられる。液晶性の付与は、そのひとつの解決策となる。

本研究では、ブロック構造を有する π 共役分子のナノ相分離構造形成により、異方的機能を発現する新たな π 共役部位の集積体の開発を目的とした。ナノ相分離液晶化により、 π 共役液晶分子の精密かつ大面積領域における配列制御が可能となれば、新しい低次元電子輸送材料や発光素子などが実現できると考えられる。

第1章は序論であり、以上の本研究に至る背景を概観し、目的を述べている。

第2章はオリゴチオフエンにエチレンオキシド (EO) 鎖を導入した液晶材料の合成と物性評価について述べている。室温付近で安定な液晶相を示し、また自発的に分子配向をするオリゴチオフエン誘導体を見出した。

第3章では、カラムナー液晶相およびキュービック液晶相を示すオリゴチオフエンについて述べている。ヘキサカテナー構造を有するオリゴチオフエン誘導体を合成した。さらに、これらの電荷輸送能、発光特性についてに検討を行った。側鎖にペルフルオロ鎖を導入した化合物では、カラムナー (Col) 相よりも高温側に光学的に等方的なミセルキュービック (Cub) 相を発現した。オリゴチオフエン誘導体が Cub 相を発現した例は他に例がない。

また、側鎖にアルキル鎖を有する化合物の Col 相において、Time-of-Flight 法によりキャリア移動度を測定したところ、ホールの移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に

達した。これは、棒状であるオリゴチオフエンも化学修飾することによりカラム構造を形成すれば、一次元光導電体として働きうることを示したものである。

さらに、これらの液晶分子は、Col 相でせん断を印加することにより、せん断方向と平行になるようにカラム軸が配向した。そこで、せん断を印加した試料に対して偏光蛍光特性を調べた結果、せん断方向に偏光した直線偏光蛍光が得られ、その二色比は最大で 11.2 に達した。このような電荷輸送能と偏光発光性の両方を示す材料は、偏光発光 EL 素子に応用できると考えられる。

第 4 章では、発光効率の高いカラムナール液晶の開発について述べている。分子の自己組織化により、クロモフォア間の距離がオリゴチオフエンのスタッキング距離よりも大きくなるような凝集状態を構築できれば、高効率に発光する材料が構築できると考えられる。

そこで、ホスフィンオキシド部位を有するオリゴチオフエン誘導体を設計・合成した。合成した化合物は、室温を含む広い温度領域でエナンチオトロピックな Col 相を発現した。紫外可視吸収スペクトルにおいて、Col 相での最大吸収波長は溶媒中での最大吸収波長とほぼ同じであった。また、Col 相での量子収率は 0.13 に達しており、液晶状態においてオリゴチオフエン部位の π - π スタッキングが抑制されて集積していることを示唆している。同様の戦略を他のクロモフォアに展開すれば、さらなる発光材料が獲得できると期待される。このような材料は、液晶ディスプレイのバックライトや EL 材料の発光層として利用できる可能性を有する。

第 5 章では、トリフェニレン部位を有するディスコチックブロック分子の設計・合成および液晶相におけるホール移動度について述べている。トリフェニレンを EO 鎖でつないだブロック分子、特に、テトラエチレンオキシド鎖を有する二量体分子は室温を含む広い温度領域でヘキサゴナルカラムナール相を発現した。Time-of-Flight 法による電荷移動度を測定した結果、 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール移動度が観測された。

以上本論文ではナノレベルで様々な集合構造を形成する液晶性ブロック構造に π 共役オリゴチオフエンおよびトリフェニレンを組み込み、さらにその液晶分子を配向させることにより、階層的な π 共役分子の組織化・機能化を行った。このような π 共役材料のナノからマイクロメートルにおける秩序構造形成に関するアプローチは、今後の光・電子機能性材料の設計指針となると考えられる。

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。