

論文の内容の要旨

論文題目 Self-Organization and Functionalization of Redox-Active
Liquid-Crystalline Materials
(レドックス特性を有する液晶材料の自己組織化と機能化)

氏名 磯田 恭佑

有機合成化学の発展により、材料化学は有機化学、生化学を中心とした高分子材料や新機能性材料の研究が盛んに行われている。最近、高分子のような巨大分子とは異なり、小さな分子が非共有結合を介して組織化することで、新たな機能を発現する分子集合体の構築は注目されている。著者はこれらのバルク材料の中から、秩序性と柔軟性を併せ持つ液晶に注目した。様々な集合構造の形成や機能発現を促進するため、水素結合などの非共有結合や分子間相互作用は非常に重要である。本研究では、分子の形状やそれに伴い新たに発現する相互作用の探索を目標とする。具体的には分子に様々な形状を与えるために、物質として出発は平面状分子を選択した。それらの分子に対して置換基を導入することで、形状の変化や分子の電子的特性に変化が生じる。特に分子の形状の変化は、分子内に電荷の偏りが生じるため、双極子モーメントが誘起される。これを分子の自己組織化の駆動力として利用する。また、双極子モーメントを有する π 共役分子の設計は新たな非共有結合部位の導入を簡略化できるため、非常に有用であると考えられる。

第1章では、コンセプト、およびこの研究に至った背景について述べている。

第2章では、出発分子としてアントラキノンを選択した。分子骨格は平面であるため、典型的な棒状液晶のコンポーネントとして機能する。特異的な構造を得るために、アントラキノンを置換基としてジシアノメチレン基を導入することで、テトラシアノアントラキノジメタンを得た。特徴として、4つのシアノ基と4つのペリ位の水素間の立体反発により、分子骨格が **roof-shape** 構造をとることで分子の垂直方向に双極子モーメントが誘起されることである。本章では、テトラシアノアントラキノジメタンが有する双極子モーメントが液晶相発現にどのような影響を与えるか、研究を行った。

これらの分子の液晶性発現のため、分子の末端に1本から3本のアルコキシ基を有するテトラシアノアントラキノジメタンおよびアントラキノ誘導体を設計および合成した。テトラシアノアントラキノジメタン誘導体は、アントラキノ誘導体と **Lehnert** 試薬との **Knoevenagel** 縮合反応により得られた。

合成した化合物の液晶性は示差走査熱量測定、X線回折測定および偏光顕微鏡観察に

より帰属した。末端に3本のアルコキシ基を有するテトラシアノアントラキノジメタン誘導体は、偏光顕微鏡観察よりファンテクスチャーを示すことから、カラムナー液晶相を形成していることが分かった。また X 線回折測定より、低角側に高次の反射、広角側にカラム内での分子間距離由来の約 3.7 Å を示すピークが観測されたことから、高い秩序を有するヘキサゴナルカラムナー相を形成していると考えられる。一方、同様な骨格を有するアントラキノン誘導体は、液晶性を示さなかった。

テトラシアノアントラキノジメタン誘導体とアントラキノン誘導体の液晶性の違いは、コアの π 共役部位の構造および極性の違いによると考えられる。アントラキノン部位は平面構造であり、ほとんど極性を示さないため、一般的な棒状液晶として機能した。一方、テトラシアノアントラキノジメタン部位は大きく歪んだ roof-shape 構造であり、 π 共役平面に対して垂直方向に約 7.3 デバイの双極子モーメントを有する。この極性部位であるテトラシアノアントラキノジメタン分子間の強い双極子双極子相互作用は、1次元的なカラムナー構造の形成を促進したと考えられる。カラム内では、テトラシアノアントラキノジメタン分子の単結晶 X 線構造解析の結果を反映するように、隣同士のテトラシアノアントラキノジメタン部位がアンチパラレルに積み重なった構造を形成していると考えられる。また、X 線回折測定で観測された約 3.7 Å の分子間秩序は隣合うテトラシアノアントラキノジメタンの距離であると考えられる。これらの結果をサポートするものとして、テトラシアノアントラキノジメタン誘導体のゲル化試験の結果があげられる。ヘキサゴナルカラムナー相を示したテトラシアノアントラキノジメタン誘導体は非極性溶媒であるドデカン中でゲル化能を示したが、アントラキノン誘導体は示さなかった。偏光顕微鏡観察により凝集体を確認することができ、凝集体の小角 X 線散乱測定の結果は、ヘキサゴナルカラムナー相とほぼ同様の秩序構造を形成していることが確認された。以上の結果より、溶媒中で自己組織化したテトラシアノアントラキノジメタン誘導体の凝集体の形成はヘキサゴナルカラムナー相と同様で、分子間の双極子双極子相互作用が大きく寄与していることが示唆された。

テトラシアノアントラキノジメタンのレドックス特性を調べるために、サイクリックボルタメトリー測定を行ったところ、可逆的な電子特性を有することが分かった。一方、アントラキノン誘導体は二段階の可逆的な還元波が観測された。次にレドックス反応がテトラシアノアントラキノジメタン部位に及ぼす電子状態の変化を確認するため、各掃引電位での UV-vis スペクトルを測定したところ、負電位側への掃引に伴い、紫外可視吸収スペクトルに変化が見られた。これはテトラシアノアントラキノジメタン部位の電子状態が変化したことを示し、テトラシアノアントラキノジメタン部位のジアニオン形成に由来するものであると考えられる。また、これらは掃引電位を 0 V にすると、もとの吸収スペクトルを示すことから、これらのレドックス反応は可逆的であり、エレクトロクロミズムを示すことが確認できた。また、液晶状態でのエレクトロクロミズムを確認することができた。

以上、第2章では、分子の形状により形成される液晶構造の変化する、という現象を捉える事に成功した。また、これまで分子集合体の形成においては水素結合などの非共有結合が主流であったが、双極子双極子相互作用が分子の自己組織化において大きな働きを示すことが分かった。

第3章では、第2章で得られた「双極子双極子相互作用が分子の自己組織化の駆動力として機能する」という結果を利用し、より広い π 共役部位を有しかつ双極子モーメントを有するような液晶性トルキセン誘導体について述べている。

広い π 共役部位を有する平面状分子であるトルキセノンに着目し、置換基としてジシアノメチレン基を導入したシアノトルキセン、テトラチアフルバレン(TTF)のジチアフルベン基の導入した TTF-トルキセンを設計および合成した。置換基を導入した2種類の分子は bowl-shape 構造をとることが知られている。これは置換基とベンゼン部位の立体反発によるもので、この結果として、 π 共役平面に対して垂直に双極子モーメントが発現する。密度汎関数法により、 π 共役平面に対してシアノトルキセンは約 10 デバイ、TTF-トルキセンは 7 デバイの双極子モーメントを有することが分かった。一方、平面構造からなるトルキセノンの双極子モーメントはほぼ 0 デバイであった。これらの特性が液晶相発現にどのような影響を与えるかについて着目した。さらに分子は導入した置換基に依存したレドックス特性を持つだけでなく、広い π 共役部位を有することから、電荷輸送材料としての応用も期待できる。これらの分子の広い液晶温度範囲の発現のため、分岐型のアルコキシ部位を有するフェニル基を導入した。

3種類の分子は示差走査熱量測定、X線回折測定、偏光顕微鏡観察より室温を含む広い温度範囲でヘキサゴナルカラムナール相を形成していることが分かった。また、これらの液晶相-等方相転移温度および転移エンタルピーには大きな変化が見られた。転移温度に着目するとトルキセノン、TTF-トルキセン、シアノトルキセンと温度の上昇が観察された。これらの結果は、コアの双極子モーメントの大きさとほぼ一致している。したがって、これらのカラム構造は、カラム内での分子間の双極子双極子相互作用およびナノ相分離が駆動力となり、液晶構造の安定化が促進されたと考えられる。

これらの化合物はサイクリックボルタメトリーにより多段階の酸化還元波を示すことが分かった。また、導入した置換基の特性により、電気化学特性はチューニングすることが出来た。シアノトルキセンはフラレンよりも第一段階の還元電位が正電位側へのシフトしたことから、非常に優れた電子アクセプターとして機能することが分かった。一方、TTF-トルキセンは電子ドナーとして機能することが分かった。

これらのカラム軸方向に関する電荷輸送特性を過渡光電流測定法により測定を行ったところ、移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーの値を示した。これらは平面構造を有するカラムナール液晶の移動度とほぼ同様な値である。これらの bowl-shape 構造を有する分子は電荷輸送特性には不利な因子であると考えられたが、同様な値を示したのは、双極

子双極子相互作用や協奏するナノ相分離により分子が秩序高い構造をとっているためであると考えられる。

以上、第3章では双極子双極子相互作用を利用し、より安定な液晶材料の構築に成功した。また、これらはレドックス特性および電荷輸送特性を有することが分かった。

第4章では、本研究のまとめと今後の展望について述べている。

本論では(1)分子間での双極子-双極子相互作用が、分子の自己組織化の駆動力として機能すること」を提案し、(2)レドックス特性を有する機能性材料の構築に成功した。