

審査の結果の要旨

氏名 磯田 恭 佑

近年、有機材料からなる半導体材料や導電性材料の研究が盛んに行われている。優れた性質を発現させるためには分子の配列制御は重要である。本論文では、代表的な電子ドナーであるテトラチアフルバレン(TTF)や電子アクセプターであるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)からなる液晶材料の構築について述べている。特に、これらの分子の液晶性やその分子集合体の構造と性質、電子機能特性について報告している。本論文は以下の四章から構成されている。

第一章は序論であり、以上の本研究に至る背景を概観し、目的を述べている。

第二章では、TCNQ と TTF の π 共役部位を拡張した 11,11,12,12-テトラシアノアントラキノジメタン(TCAQ)と 9,10-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-9,10-ジヒドロアントラキノン(TTFAQ)部位を有する液晶材料の合成、液晶構造および性質を報告している。TCAQ および TTFAQ 誘導体は、それぞれアントラキノン(AQ)誘導体とマロノニトリルとのクネーベナーゲル縮合反応による、また 2-ジメトキシフオスフォルル-1,3-ジチオンとのホーナー・エモンズ反応による合成について述べている。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ている。両末端にそれぞれ 3 本の長鎖アルコキシ基を有する TCAQ および TTFAQ 誘導体はそれぞれ -10°C から 168°C および -6°C から 72°C の温度範囲でヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成することを明らかにしている。一方、同様な骨格を有する AQ 誘導体は液晶性を示さない。これらの結果から、TCAQ および TTFAQ 誘導体の π 共役部位が極性を有するため、安定な液晶相を形成すると考察している。また、TCAQ 誘導体は非極性溶媒であるドデカンゲル化し、ファイバー状の凝集体を形成することについて述べている。

TCAQ および TTFAQ 誘導体の酸化還元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示すことを見い出している。TCAQ および TTFAQ 誘導体はそれぞれ一段階の二電子還元波および、二電子酸化波を示すこと

から、電子アクセプターおよび電子ドナーとして機能することを明らかにしている。次に、酸化還元反応による π 共役部位の電子状態の変化を紫外可視吸収スペクトルにより確認したことについて述べている。負電位側への掃引を行うと、可視光領域に新たな吸収が観測され、さらに掃引電位を 0 V に戻すともとの吸収スペクトルが得られている。これらの酸化還元反応は可逆的なエレクトロクロミズムであると推察している。また、これらのエレクトロクロミズムはバルク状態である液晶状態においても同様な挙動を示すことについて述べている。

第三章では、第二章で用いた TCAQ および TTFAQ 誘導体よりさらに π 共役部位を拡張したボール状の構造を有するシアノトルキセン(CyTr)および TTF トルキセン(TTFTr)の合成、液晶性、レドックス特性および電荷輸送特性について報告している。CyTr および TTFTr では、それぞれトルキセノン誘導体(Tr)とマロノニトリルとのクネーベナーゲル縮合反応による、また 2-ジメトキシフオスフォルル-1,3-ジチオンとのホーナー・エモンズ反応による合成について述べている。CyTr と TTFTr はそれぞれ 245 °C および 161 °C に融点を有し、室温を含む広い範囲でヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成することを明らかにしている。一方、同様の骨格を有する Tr も 106 °C に融点を有するヘキサゴナルカラムナー液晶相を示すことについて述べている。これらの液晶性の違いは化合物の π 共役部位の極性によると考察している。

次に、CyTr および TTFTr の酸化還元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ことについて述べている。これらの化合物は、それぞれ可逆的な四段階の一電子還元波および三段階の一電子酸化波を示すことから、電子アクセプターおよび電子ドナーとして機能することを示唆している。また、これらは拡張した π 共役部位を有することから、カラム軸方向に関する過渡電流測定法により電荷輸送特性について調べている。電子アクセプター性を有する CyTr は電子輸送性を示し、一方、電子ドナー性を有する TTFTr はホール輸送性を示すことを見い出している。これらの移動度はともに $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーであり、一般的な平面状の π 共役分子が形成するカラムナー液晶相でのキャリア移動度と同じ程度の値であることを明らかにしている。

第四章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた知見をまとめている。

以上、本論文では π 共役を有する電子ドナー、アクセプター性の液晶やゲルのような凝集系のマテリアル開発を行っている。本研究の成果は有機機能材料の設計に新しい指針を与えるものと考えられる。

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。