

審査の結果の要旨

氏名 相良 剛 光

本論文は外部刺激に応答して発光色が変化する光機能性液晶材料の開発について述べている。本論文の導入部において、近年、外部刺激に応答して多様なアウトプットを示す機能性材料が注目されていることが示されている。そのような刺激応答性材料を構築する土台として、秩序性と流動性をあわせもつソフトマテリアルである液晶に焦点をあてたと述べている。すなわち、液晶は様々な分子集合状態を構築することができ、その相転移により、分子の秩序構造を大きく変化させる魅力的なソフトマテリアルであることが示されている。様々な外部刺激によって、 π 共役部位を導入した液晶に分子集合構造の変化を伴う液晶-液晶相転移を誘起させ、材料全体の吸収・発光特性、エネルギー移動、電荷輸送といった π 共役部位由来の機能を制御することは興味深いと述べている。

本研究では π 共役部位の機能のひとつである発光特性に着目し、せん断や熱などの外部刺激に応答して発光色が変わる光機能性液晶材料の開発について述べており、本論文は以下の六章から構成されている。

第一章は、序論であり、液晶材料と刺激応答性発光材料の基礎事項及び背景を概説し、さらに、刺激応答性発光材料を液晶で構築する利点を述べている。

第二章では、せん断により発光色が変わる液晶性ピレン誘導体について述べている。このピレン誘導体が広い温度範囲でキュービック相を発現し、紫外光を照射すると発光部位のエキシマー由来の黄色の発光を示すことを見出している。さらにこのキュービック相に 160 °C でせん断を印加すると、カラムナー相に相転移し、青緑色の発光を示すことを見出している。キュービック相中では、ピレン誘導体は発光部位がエキシマー形成できるように重なりあい、短い断片化した約二十分子からなるカラム構造を形成すると考察している。この構造の周りを柔軟なアルキル側鎖が包み込むことでミセルを形成し、ミセルキュービック相を発現すると結論付けている。一方、キュービック相にせん断を印加すると、断片化していたカラム構造が長距離で連なり、カラムナー相を発現することを明らかにしている。カラムナー相中では発光部位はエキシマー形成できない相関配置に固定されるため、発光色が黄色から青緑色に変化したと推察している。今回観察されたピエゾクロミナルミネッセンスはピレン誘導体が準安定なキュービック相を発現したことで達成できており、このキュービック相は水素結合と側鎖のかさ高さの競合効果で発現したと述べている。

第三章では、温度およびせん断の印加によって発光色が変化する液晶性アントラセン誘導体について述べている。このアントラセン誘導体は、等方相から急冷すると、発光部位のエキシマー形成に起因して黄色の発光を示すキュービック相を発現し、等方相から徐冷すると、青色の発光を示すカラムナー相を発現することを見出している。また、黄色の発光を示すキュービック相を加熱すると、168 °C でカラムナー相に相転移して発光色が青色に変化し、さらに、168 °C 以下の温度でキュービック相にせん断を印加してもカラムナー相に相転移することも見出している。発光色の変化の原因は第二章のピレン誘導体と同様、エキシマー形成の障害であり、液晶を用いて刺激応答性発光材料を開発する利点が示されている。

第四章では、可視領域に吸収を持たず、可視領域で外部刺激による発光色の変化が確認できる液晶性発光材料について述べている。この材料は発光部位としてナフタレン骨格を持ち、前章でのアントラセン誘導体同様、熱やせん断に応答し、水色の発光を示すキュービック相から青色の発光を示すカラムナー相に相転移することを見出している。このナフタレン誘導体は二つの液晶相中で、可視領域に吸収を持たず、無色透明な刺激応答材料であると述べている。

第五章では、せん断の印加と比較的温和な加熱処理により、等方相を経ることなく何回も発光色を変化させることができる液晶材料の開発について述べている。本章で観察された、これまでの章で述べた性質と異なるピエゾクロミックルミネッセンス特性は、側鎖をよりかさ高くすることで、キュービック相とカラムナー相の安定性を調節したことで達成されたと推察されている。

第六章は本研究のまとめと今後の展望であり、本研究を通して得られた新しい知見、および多様な刺激応答性ソフトマテリアルの開発指針について述べている。

以上、本論文で述べられた刺激応答性発光材料は、ソフトマテリアルの新しい機能面を開拓した結果得られたものであり、今後の新しい機能性材料の開発に資すること大である。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。