

## 審査の結果の要旨

氏名 矢崎 さなみ

有機材料開発において、自己組織的ナノ構造を利用したアプローチは重要である。分子間相互作用、ナノ相分離、分子形状といった情報が組み込まれた分子が形成するナノ構造を用いる高機能性および環境低負荷性材料の開発は有望である。

本論文では、ナノ構造を形成させる手法として液晶の自己組織化を用いている。また、機能としてイオン伝導や電子伝導に着目し、電子材料などへの応用展開の可能性を示している。高効率・異方的なイオン伝導性ナノ構造を基本モチーフとし、さらに新たな機能と融合することによる機能性液晶材料の開発が述べられている。本論文は以下の 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、以上の本研究に至る背景を概観し、問題提起が行われている。

第 2 章では、グルタミン酸部位を有するイオン性カラムナー液晶の熱挙動とイオン伝導挙動について述べている。イミダゾリウム塩部位、水素結合性のグルタミン酸部位、かさ高いアルコキシフェニル部位から成る液晶が開発された。対アニオンとして臭化物イオンやビストリフルオロメタンスルホニルイミドイオンを用いた、イミダゾリウム塩誘導体が合成された。イミダゾリウムブロミド誘導体は、ヘキサゴナルカラムナー液晶相とミセルキュービック液晶相を発現した。ヘキサゴナルカラムナー相からミセルキュービック相への相転移に伴い、イオン伝導度の急激な低下が観測された。ミセルキュービック相において、カラムナー相で形成されていた 1 次元イオン伝導パスが断片化し、イオン性部位がミセルの中心に組織化したことを反映した結果であると推察している。このようなイオン伝導挙動により、液晶の分子集合構造変化を利用したイオン伝導性の制御が可能であると考察している。一方、イミダゾリウムイミド誘導体は幅広い温度領域においてヘキサゴナルカラムナー相を形成し、イミダゾリウムブロミド誘導体より高いイオン伝導度を示した。ふたつの化合物の液晶バルク状態における赤外吸収スペクトルを比較し、対アニオンとグルタミン酸部位との相互作用を、得られたイオン伝導挙動や熱挙動に関連付けている。

第 3 章では、 $\pi$  共役部位を有するイオン性スメクチック液晶におけるエレクトロ

トクロミズムについて述べている。優れたホール輸送特性が期待されるフェニルターチオフェン部位と、イオン伝導性部位であるイミダゾリウム塩部位からなる化合物の開発が示されている。この化合物はスメクチック液晶相を発現した。 $\pi$  共役部位とイミダゾリウム塩部位がナノ相分離により別々に凝集し、イオン伝導パスとホール輸送パスが分離して組織化して積層構造が形成していることを、X 線回折測定から結論づけている。溶液状態でのサイクリックボルタンメトリー測定から、この化合物がほぼ可逆に一電子酸化されることが示されている。さらに、バルク液晶状態における酸化還元特性を検討している。この化合物は、透明電極からなるセルに封入し電圧を印加することで可逆な色変化を示した。電圧を印加すると、化合物が形成する液晶ナノ構造のイオン伝導パスを対アニオンが高効率に移動し、電極近傍に可逆的に集まることで、可逆に化合物が酸化されたと考察している。

第 4 章では、第 3 章で見出されたバルク液晶状態でのエレクトロクロミズムの問題点を明らかにし、その解決策を示している。第 3 章で観測した  $\pi$  共役部位を有するイオン伝導性液晶のエレクトロクロミズムにおいて駆動電圧や応答速度に問題点を見出し、その原因として液晶の還元反応が不可逆であることに着目している。新たに合成された電子吸引性のシアノ基を導入した化合物は、溶液状態でのサイクリックボルタンメトリー測定においてほぼ可逆な酸化波と還元波を示した。この化合物を用いて透明電極からなる液晶セルを作製し、バルク液晶状態での酸化還元特性を評価している。第 3 章で取り上げられたフェニルターチオフェン誘導体よりエレクトロクロミズムの駆動電圧が低くなることを見出している。さらに、還元電極に導電性高分子薄膜をコーティングした液晶セルを用いることで、バルク液晶状態でのエレクトロクロミズムの応答が速くなり、駆動電圧も低くなることを見出している。導電性高分子薄膜が電子アクセプターとして機能し、液晶の酸化反応と組み合わせられることでエレクトロクロミズム特性の向上が得られたと結論づけている。

第 5 章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた新しい知見および応用展開の可能性について述べている。

以上のように本研究では、イミダゾリウム塩を用いた機能性液晶材料の開発が述べられている。本研究の成果は自己組織的ナノ構造を利用した新たな機能発現の可能性を示しており、今後の材料化学の進歩に大きく貢献するものと期待される。

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。