

審査の結果の要旨

氏名 田辺 佳奈

有機材料開発において、自己組織的に階層構造を形成する分子集合体を用いることは有望なアプローチとして近年注目を集めている。液晶は、液体の流動性と結晶の秩序性をあわせもつソフトマテリアルであり、自己組織的に分子集合体を形成する。中でも、分子構造にイオン部位を有するイオン性液晶は異方的イオン伝導材料や異方的化学反応場としての応用が期待され、研究が盛んに行われている。そのようなイオン性液晶の高機能化として、本論文では、イオン性カラムナー液晶の光機能、電子機能の発現について報告しており、五章で構成されている。

第一章では、序論として本論文における研究の背景を概説し、目的を述べている。

第二章ではまず、レドックス活性なビオローゲン誘導体の合成と液晶性について報告している。ビオローゲンの両末端に、扇型のアルキル部位を導入することで、液晶性を付与することを提案している。アルキル鎖長の長い化合物においては、カラムナー液晶相を発現したことを報告している。アルキル鎖の短いモデル化合物について単結晶 X 線構造解析を行った結果、イオン部位と非イオン部位のベンジル部位とが分かれたカラム状の構造をしていることから、長鎖アルキル鎖をもつビオローゲンの液晶相発現においても、イオンのなビオローゲン部位と非イオンのなアルキル部位とのナノ相分離が重要な駆動力となっていると考察している。また、電気化学的特性について検討を行った結果についても報告している。これらビオローゲンが、良好な酸化還元特性を示し、還元と同時に黄色から濃い青色へと色調変化をする、エレクトロクロミズムを示したことを明らかにしている。

第三章では、ビオローゲン部位をコアとする環状分子の自己組織化について報告している。カチオン性の環状分子に対し、長鎖分岐アルキル鎖をアニオンに導入した化合物がカラムナー液晶性を発現したことを述べている。一般に、ビ

オローゲンを中心部に剛直部位として有する環状分子は、中に電子ドナー性分子を包接することが知られている。そこで本章ではさらに、この液晶性環状分子に、代表的電子ドナーであるテトラチアフルバレンを導入することで、マクロな液晶相の変化を誘起することを示している。複合化を行うことで、集合構造は前述のカラム状の構造からラメラ状の構造に変化することを明らかにしている。複合化後のサンプルに対し、電圧を印加することで吸収スペクトルに変化が観測されたことを示している。例えば、酸化側に電位を印加すると、テトラチアフルバレンのラジカルカチオン種の生成に伴い、電荷移動に由来する吸収の減少も観測されたと報告している。このことを、電圧の印加に伴って化合物の包接状態がスイッチングされたと考察している。

第四章では、分子内電荷移動特性を利用した発光性材料について報告している。電子アクセプター性のカチオン部位とアルコキシベンゼン部位などの電子ドナー性部位をとともにトリポッド型分子を導入することで、分子内電荷移動特性を付与し、発光色のチューニングをすることを提案している。このように設計されたトリポッド型のピリジニウム塩、ピリミジニウム塩、キノリニウム塩の合成について述べており、その液晶性を検討した結果、カラムナール液晶相やキュービック液晶相が発現したことを明らかにしている。発光特性を検討した結果、バルク状態でマルチカラーの発光色が得られたことを示している。溶液中での発光に関しても詳細な検討を行った結果が述べられており、電子ドナー部位から、電子アクセプター性のカチオン部位への電荷移動相互作用が発光に起因していると考察している。この考察に関しては、密度汎関数法による計算結果より、分子軌道からも考察を加えている。蛍光量子収率測定の結果、立体障害の大きい分子においては自己組織化により発光強度が増大したことを報告している。自己組織化により分子内の振動運動や回転運動が押さえられたため、発光強度の増大が観測されたと考察している。

第五章は本論文の結言であり、第四章までの研究成果を総括し今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、カチオンの示す電子アクセプター性に注目をした光、電子機能性を有するイオン性液晶材料の開発について述べている。これらの研究は、今後の光、電子機能性材料開発における一つの指針となり、分子集合体化学、超分子化学、光化学等の分野に貢献するところ大である。

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。