

# 博士學位論文審査要旨

2007年7月3日

論文題目： 有機フッ素系分子協調材料に関する研究

学位申請者： 寺澤 直弘

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 東 信行

副査： 工学研究科 教授 加納 航治

副査： 工学研究科 教授 水谷 義

## 要 旨：

最近、高度な機能を持つ分子材料をより高次に集合・組織化した分子協調材料に興味が集まっている。それは、分子の自己組織化現象を利用するため、広範な分子群が適用できること、また、分子設計が最適であれば人の手を加えることなく自発的に組織構造が形成されること、などの理由からである。本研究では分子協調材料のうち、アセンブリ材料とメソフェーズ材料に焦点をあて、構成分子として従来の炭化水素とは異なる興味深い性質を示すフッ素系有機分子を取り上げている。本論文は、これらフッ素系新規化合物の系統的合成と、それら気水界面でのラングミュアー単分子膜を利用したナノ界面制御ならびに液晶特性について論じたものである。

第1章の序論では、研究の背景と目的を述べ、つづく第2章では、フルオロカーボン単分子膜の安定化を目指した新規ペルフルオロジアセチレン類の合成について述べている。

第3章ではペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレンを水面上で展開し、表面圧-面積曲線の解析から単分子膜の形成能を調べた。その結果、適当な長さを持つ直鎖ペルフルオロアルカンおよびペルフルオロジアセチレンは両親媒性分子と同様に水面上に単分子膜を形成することを見出した。また、これら単分子膜より作成した累積膜の赤外吸収スペクトルは、これらフルオロカーボン分子が基板に垂直に近い状態で配向していることを示唆した。水の接触角を測定した結果、最大で  $162^\circ$  もの高い値を与え、優れた撥水表面を提供することを明らかにした。またペルフルオロジアセチレンLB膜は紫外光照射により重合し、ドーピングなどの処理を施すことなく高い導電性を示すことを見出した。

第4章では、ディスコティック液晶形成を目指して、新規フッ素系液晶分子を設計・合成している。具体的には、6本のフルオロアルキル鎖を持つ新規トリフェニレン化合物および3本のフルオロアルキル鎖を持つ対称及び非対称新規トリフェニレン液晶同族列の合成について述べ

ている。

第5章では、前章で合成した化合物の液晶性について検討している。その結果、これらの同族列がヘキサゴナルカラムナー( $\text{Col}_h$ )相を示すこと、また、対応するアルキルオキシトリフェニレンと比較してカラムナー相を著しく安定化させること、を明らかにした。さらに、6本のフルオロメチレン鎖を持つ場合、鎖長の増加がカラムナー相を安定化させるのに対し、3本のフルオロメチレン鎖の場合、分子の対称性や鎖長に無関係に転移温度を上昇させることを明らかにした。これらの結果から、フルオロアルキル鎖とアルキル鎖のバランスがカラムナー相の熱安定性に重要な役割を果たしていると考えられている。

第6章では、第4章で合成した6本あるいは3本のフルオロアルキル側鎖をもつトリフェニレン同族列のヘキサゴナルカラムナー相の配向挙動を、様々な基板上での偏光顕微鏡による観察により検討している。その結果、フルオロアルキル基を導入することにより、用いた基板の種類にかかわらず、カラムナー相が自発的にホメオトロピック配向を示すという興味深い事実を見出した。これらの成果は、高次構造の液晶をコントロールする新しい手法として意義深いばかりでなく、導電性を持つ液晶システムを構築する上で重要な分子設計指針を与えるものである。第7章は本論文の総括である。

以上のように本論文は、新規な有機フッ素系素材分子を用いることによって、新たなナノ表面特性をもつ有用な材料の開発ならびに配向制御された新規液晶材料を創製する上での重要な知見を提供した。よって本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 学力確認結果の要旨

2007年7月3日

論文題目： 有機フッ素系分子協調材料に関する研究

学位申請者： 寺澤 直弘

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 東 信行

副査： 工学研究科 教授 加納 航治

副査： 工学研究科 教授 水谷 義

要 旨：

本論文提出者は、1993年3月 本学大学院工学研究科工業化学専攻博士課程（前期）を修了後、ただちに通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所に入所した。改組された独立行政法人産業技術総合研究所の人間系特別研究体メソフェーズ工学研究グループ研究員（2001年）を経て、2006年7月より同セルエンジニアリング研究部門人工細胞研究グループ研究員を務めている。入所以来、一貫してフッ素系素材分子に着目し、自己組織化を利用した表面制御やディスコチック液晶の配向制御に関する研究を展開して来ている。

本論文の主たる内容は、*J. Fluorine Chem.*, *Polymer*, *Chem. Lett.*, *Chem. Commun.*, *Liq. Cryst.*などの専門誌に掲載され、すでに十分な評価を受けている。

2007年6月23日午後1時30分より約2時間にわたり、提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、種々の質疑応答がなされたが、論文提出者の説明によりいずれも十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により口頭試問を行った結果、十分な学力を有することが確認された。また、英語、ドイツ語についても十分な能力を有していると認められた。

以上のことから、本学位申請者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題目： 有機フッ素系分子協調材料に関する研究

氏名： 寺澤 直弘

## 要 旨：

分子協調とは、分子間で作用する弱い非共有結合的な力を通して多数の分子が相互依存している状態をいう。ここでの分子とは、低分子量の分子に限らず、高分子、金属、金属酸化物などの無数の原子からなる物質における特定の原子集団部位を指す。従って分子協調効果は、自己組織化に基づく物質あるいは分子システムの創製と自己組織構成に由来する特異な機能発現の両面で発揮される。また分子協調材料の機能は、個々の構成分子の特性の和として発現するのではなく、分子集団における相互依存の結果として生み出される。この点が、分子固有の特性を最大限引き出すことを主眼とする分子機能材料とは本質的に異なる。しかし、このような特徴を有する分子協調材料は実に広範な領域を占めるものである。さらに、構成分子群の自己組織化に基づく分子協調効果が発現される系には複雑度に対応する階層性が存在し、「状態機能」「形態機能」「連鎖機能」の3つに大別することができ、それぞれに対応する機能が発現する。また、これらの特徴を顕著に発揮する具体的材料として、アセンブリ（自己組織化）材料、メゾフェーズ（液晶）材料及びマイクロポラス（微多孔）材料が挙げられる。状態機能はアセンブリ材料とメゾフェーズ材料に、形態機能はアセンブリ材料やマイクロポラス材料に、また連鎖機能の一部はメゾフェーズ材料においてそれぞれ顕著に発現する。

本論文では、上記の3つの機能の特徴を発揮する具体的材料の内、アセンブリ（自己組織化）材料、メゾフェーズ（液晶）材料について焦点を当て、研究を行った。

前半の第2-3章ではアセンブリ（自己組織化）材料の研究を行った。自己組織化材料のひとつと考えられる Langmuir 単分子膜は、親水部と疎水部からなる両親媒性分子のみが形成するものと考えられていた。ところが最近、親水部を持たない非極性分子であるペルフルオロアイコサン ( $C_{20}F_{42}$ ) が水面上で安定な単分子膜を形成し、分子鎖が水面上に垂直配向した最密充填構造をとっていることが見いだされた。そこで、極性基のないペルフルオロ化合物を自己組織化させ、分子鎖が基板表面に垂直に配向した状態でコーティングすることができれば、分子末端の  $CF_3$  基を材料最表面に配列でき、従来のフッ素系材料に比べ、より撥水・撥油性に優れた表面の構築が期待できる。また、ジアセチレン基のような重合性官能基を有するペルフルオロ化合物を用いるこ

とにより、安定で耐久性に優れた、撥水・撥油表面の調製が可能であると考えられる。さらに形態機能に位置付けられる、機能性膜（高導電性 Langmuir-Blodgett 膜（LB膜））としての展開が期待できる。そこで、新規ペルフルオロジアセチレンを合成し、ペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンLB膜を作製して、LB膜の撥水性及び導電性を調べた。

具体的にはまず、第2章でペルフルオロジアセチレン（ $C_{20}F_{34}$ ,  $C_{24}F_{42}$ ）の合成について述べ、いずれも目的化合物が高純度、高収率で得られることを示した。

第3章では鎖長の異なるペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンを水面上で展開し、表面圧-面積曲線（ $\pi$ -A曲線）の測定を行い、単分子膜の形成能を調べることにした。その結果、適当な長さを持つ直鎖ペルフルオロアルカン及びペルフルオロジアセチレンは両親媒性分子と同様に水面上に単分子膜を形成した。また、ペルフルオロアルカン（ $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ ）及びペルフルオロジアセチレン（ $C_{24}F_{42}$ ）の単分子膜はLangmuir-Blodgett法により様々な基板に累積できた。累積膜の赤外吸収スペクトル測定の結果、 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ 及び $C_{24}F_{42}$ 分子は基板に垂直に近い状態で配向していることがわかった。疎水化マイカ上の累積膜における水の接触角は $C_{20}F_{42}$ で $155^\circ$ 、 $C_{24}F_{50}$ で $152^\circ$ であり、また $C_{24}F_{42}$ のKR S-5基板上では水の接触角が $162^\circ$ であり、PTFE（ $108^\circ$ ）やフッ化グラファイト（ $143^\circ$ ）より優れた撥水性を有していることがわかった。またペルフルオロジアセチレンLB膜は紫外光照射により重合し、ドーピングやその他の処理をせずに高い導電性を示した。このようにフルオロアルキル基の導入により、親水部を必要とせずかつ耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性等に優れた、導電性薄膜の作製に成功した。

後半の第4-6章では、分子協調材料のうち、状態機能及び連鎖機能の一部として位置付けられる、メソフェーズ（液晶）材料に注目し、新規フッ素系液晶分子を設計、合成し、その液晶性及び様々な修飾基板間の配向挙動について検討した。

これまでにフルオロアルキル鎖付近の親フッ素効果や疎フッ素効果がメソフェーズの温度安定性及びスメクチック相の形成を誘起することが報告されている。さらにペルフルオロアルキル基及びハイドロカーボン基の比と適当な長さが分子レベルのミクロ相分離に重要であることが報告されている。一方、カラムナー液晶の高速の電荷移動度が発見されて以来、液晶が新規有機半導体として認識されるようになった。これはフォトイメージング材料として、すでに乾式複写技術やレーザープリンターに応用されている。またこのメソフェーズ材料の特徴はELデバイス、情報蓄積及びセンサーへの応用が期待されている。しかしながら、これらの液晶は高配向秩序であり、低配向秩序の液晶より高粘性を示す傾向にある。これらの材料の電子デバイスへの応用には

液晶の配向制御が重要であるが、高粘性のため配向制御が難しい。それゆえ、カラムナー相で高次配向液晶の分子配列を制御する方法を手に入れることが必要となる。

第4章では、6本のフルオロアルキル鎖を持つ新規トリフェニレン液晶化合物、あるいは3本のフルオロアルキル鎖を持つ、対称及び非対称新規トリフェニレン液晶同族列を分子設計し、それらの合成について述べた。いずれも高純度の目的物が得られることを示した。

第5章では、第4章で合成した化合物の液晶性について検討した。その結果、X線回折測定、DSC及び偏光顕微鏡観察から、これらの同族列はヘキサゴナルカラムナー( $\text{Col}_h$ )相を示すことがわかった。また、これらの同族列は対応するアルキルオキシトリフェニレンと比較して、カラムナー相を安定化させた。側鎖が6本のフルオロメチレン鎖を持つフルオロアルキルオキシトリフェニレンの場合、フルオロメチレン鎖長の増加がカラムナー相を安定化させ、相転移エンタルピー ( $\text{Col}_h$ -Iso) 及び相転移エントロピー ( $\text{Col}_h$ -Iso)を増加させた。また側鎖が3本のフルオロメチレン鎖を持つフルオロアルキルオキシトリフェニレンの場合、すべての対称あるいは非対称フルオロアルキルオキシトリフェニレンの相転移温度 ( $\text{Col}_h$ -Iso)は約180℃に上昇し、フルオロメチレン鎖長及び化学構造の対称性には依存しなかった。このことはフルオロアルキル鎖あるいはアルキル鎖のバランスがカラムナー相の熱安定性に重要な役割を果たしていることが考えられる。さらにこれらの結果からフルオロメチレン鎖の親フッ素相互作用及び疎フッ素相互作用はカラムナー相の熱安定性に重要な役割を果たしていることが示唆される。また、フルオロアルキル基を導入することにより、カラムナー液晶の熱安定性が高く、温度範囲が広い化合物の合成が可能になった。これらの結果は、目的の温度で液晶化するフッ素系液晶の分子設計指針の一助となることが期待される。

第6章では、第4章で合成した、6本あるいは3本のフルオロアルキル側鎖をトリフェニレン同族列のヘキサゴナルカラムナー相の配向挙動を、様々な修飾基板、ポリイミド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド及びインジウムスズ酸化物上で偏光顕微鏡を用いて配向挙動を調べた。その結果、トリフェニレン側鎖にフルオロアルキル基を導入することにより、カラムナー相が自発的にホメオトロピック配向を達成できることを示した。ディスコチック液晶の側鎖にフルオロメチレン鎖を導入することは、 $\text{Col}_h$ 相を自発的にホメオトロピック配向させる新しい分子設計法なる可能性がある。またこの配向挙動はカラムナー相の分子配向が分子構造によって制御できることを示唆した。これはカラムナー相のTOF法の電荷移動度測定ばかりでなく、デバイスファブリケーション技術の観点からも興味深い。さらにこの技術は高次構造の液晶をコントロールする新しい方法としても期待されよう。また、高い導電性を持つ液晶の分子設計指針の一

助となる可能性もある。

第7章では本論文を総括した。まず、フルオロアルキル基を導入することにより、親水部持たない、また耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性等の高性能の導電性薄膜の作製及び、フッ素の特徴を活かした様々な高機能性膜の作製の可能性を示した。さらにフルオロアルキル基を導入することにより、カラムナー液晶の熱安定性が高く、また温度範囲が広い化合物の合成が可能になることを述べ、目的の温度で液晶化するフッ素系液晶の分子設計指針の可能性についても示した。次に、トリフェニレン側鎖にフルオロアルキル基を導入することにより、カラムナー相が自発的にホメオトロピック配向することを示し、これらの成果が高い導電性を持つ液晶の分子設計指針の一助となることを示した。

以上、本研究において、3つの基本機能（状態機能、形態機能、連鎖機能）の特徴を発揮する具体的材料の内、自己組織化材料及び液晶材料について、有機フッ素系素材分子を用いることによって、従来にない新たなナノ表面特性をもつ有用な材料の開発ならびに新規液晶材料を創製する上での重要な知見を提供した。