



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Miscibility Control of Solvent-free π -Molecular Liquids
Author(s)	郭, 圳烽
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。利用可能日以前の閲覧方法は https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/ をご参照ください。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16609号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16609
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98219
Type	doctoral thesis
File Information	Zhenfeng_Guo_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称: 博士 (ソフトマター科学) 氏 名 Guo Zhenfeng

審査担当者	主査	客員教授	中 西 尚 志
	副査	教 授	黒 川 孝 幸
	副査	客員准教授	上 木 岳 士

学 位 論 文 題 名

Miscibility Control of Solvent-free π -Molecular Liquids
(無溶媒 π 分子液体の混和性制御)

博士學位論文審査等の結果について (報告)

無溶媒機能性 π 分子液体は、 π 共役コアの外郭に柔軟な側鎖が共有結合した構造をしている。側鎖は通常、分岐アルキル鎖 (Alk)、分岐トリエチレングリコール鎖 (TEG) などの、嵩高く柔軟な側鎖で構成される。これらの側鎖は、複数の配座を取り得るためにエントロピーが大きく、室温で液体状態となる。また、 π コアを側鎖により立体的に隔離することで、 π 分子の安定性が向上する。このような特異な構造により、 π 分子液体は液体の流動性と π 共役系の光電子特性を兼ね備え、低揮発性、熱安定性および光安定性などの利点を有するため、自由変形できる光電子素子への応用が期待されている。 π 分子液体のさらなる機能調整は、将来の液体材料開発において重要であり、一般的には化学修飾やドーパントの混合によって実現される。化学修飾は固有の π 機能の精密な制御を可能にする一方で、時間と労力を要す難点がある。混合とは、2 つ以上の成分を物理的手法で混合し、新たな融合特性を持つ材料を形成するプロセスを指し、混和性は、これらの物質が均一に混合され、分子レベルで単一の相を形成できるか否かを表す重要な特性である。

π 分子液体混合の研究は、異なる π 電子系を組み合わせることで、材料性能の相乗的な向上、または新たな融合機能の創出が期待できる。本学位論文で着目した機能性 π 液体混合における課題は、相界面の局所分析並びに混合物の緻密な特性評価を含む相溶性の判断および制御である。

本論文の第 2 章では、Alk- π 分子液体同士の混合について検討されている。嵩高いゲルベ型アルキル側鎖 (オクチルドデカン基、 $C_{8}C_{12}$) を導入し、 π 官能基としてベンゾチアジアゾールジチオフェン (TBT)、ベンゾチアジアゾール (B)、およびチオフェン (T) を選択して、一連のジアルキル化フェニル誘導体 (Alk- π 液体) : Alk-TBT、Alk-B、および Alk-T を設計および合成した。これら Alk- π 液体は化学構造と物理的性質が類似しているため、DSC のような一般的な方法では混合物の混和性を正確に判断できない。そのため本研究では、レオロジー分析における「時間温度重ね合わせ原理 (TTS)」を用いて混和性を検証する方法を提案している。TTS では、混合物が連続的で滑らかなレオロジーマスターカーブを描画できる場合は混和性があると判断でき、連続

的な曲線とならない場合は、均質的な混和と判断できない。実験結果では、三種類の **Alk- π** 液体の混合系がマスターカーブを適正に描き、高い混和性と均一性を実証した。この混和性を担保に、**Alk- π** 液体の精密な機能制御の実施例として、「発光色制御」を検討している。**FRET** 効果により、二成分または三成分 **Alk- π** 液体混合系の発光色は、成分比を調整することで精密に制御できた。得られた発光色は広い可視光領域をカバーし、アクセプター比の増加に伴って規則的に変化した。また、理論計算結果も駆使し、**Alk- π** 液体の各発色団の極性の違いを初めて認識するに至っている。

第 3 章では、 π 分子液体の非混和性混合について検討している。**Alk** 鎖を **TEG** 鎖に置き換えて、**TEG-B** および **TEG-T** を合成した。**TEG** と **Alk** 鎖の極性の違いにより、**Alk- π** 液体と **TEG- π** 液体の混合体では顕著な液体-液体相分離挙動を示した。**Alk-B/TEG-T** 混合物では、各液体に対応する 2 つのガラス転移温度が観察され、二相の独立性が確認された。また、界面局所分析の結果、二相間には中間混合領域は形成されず、明確な相分離が維持されていること、発光色の混和が生じないこと、明確な界面を有したまま流動的に形状を変化させる特徴を持つことを見出している。

第 4 章では、両親媒性 π 分子液体に焦点を当て検討を行っている。**B** または **T** の π 分子の両側に **Alk** 鎖と **TEG** 鎖を導入し、新規な両親媒性 π 分子液体 (**Am-B** および **Am-T**) を合成した。**Alk- π** 液体、**TEG- π** 液体、**Am- π** 液体の形態、物理的性質、表面濡れ性、光物理的性質、分子緩和挙動の類似点と相違点を体系的に比較した。例えば、**B** シリーズの液体では **TEG** 鎖の数が増えるにつれて、発光色は緑から黄緑、そして黄色へと変化する「側鎖クロミズム」効果を示すことを見出した。このような三種類の π 分子液体の機能比較は、両親媒性 π 液体の構造-物性相関についての理解を深めるだけでなく、 π 分子液体の混和性と機能性の精密制御への新たな知見を提供し、安定した相界面を持つ機能性液体システム構築に向けた重要な指針を与えている。また、**Am- π** 液体では二種類のダイナミクスを示す特異性も確認している。

要約すると、本博士論文では、代表的な三種類の π 分子液体を設計・開発し、構造の違いとそれらが混和性に及ぼす影響に焦点を当て、基本物性と混合挙動について詳細な検討を行った。その結果、 π 分子液体の構造と混和性の相関に関する予備的なモデルを確立し、将来的に π 分子液体材料の高機能化と混和性制御を実現するための理論的基礎と実践的な道筋を示した。よって著者は、北海道大学博士（ソフトマター科学）の学位を授与される資格あるものと認める。