

論文の内容の要旨

論文題目 Control of Structures and Alignment of
Supramolecular Assemblies
(超分子集合体の構造と配向の制御)

氏 名 山口 大輔

分子の自己組織化の制御は、次世代の高機能性材料を開発する上で不可欠な分子技術の一つである。生体では、様々な分子が自己組織的に階層構造を形成し、さらに外部環境に応答することで、複雑で高度な機能を発揮している。一方、人工材料においても、動的な分子間相互作用を利用した新しい自己組織化分子材料が開発されてきている。例えば、光や機械的刺激により液晶の動的な秩序構造を制御し、異方的なイオン輸送や発光色スイッチングなどの機能開拓が行われている。自己組織化材料の中でも、分子からなるファイバー状集合体は一次元構造を有する機能材料として注目されている。液晶場や電場などの外部環境は、ファイバー状集合体を形成する低分子ゲル化剤の異方的な自己集合を可能にし、光学特性の向上や異方的な発光・輸送などの機能発現に有用なことが報告されている。適切な分子設計と外部環境制御による分子の集合構造とその動的挙動の制御は、動的機能を有する分子性ソフトマテリアルを開発する上で重要なアプローチと考えられる。本論文では、液晶及び自己組織化ファイバーについて、分子の自己組織化プロセスを活用し、さらに刺激と外部環境制御により分子集合構造と配向が制御された新しい超分子集合体の構築について述べている。

第一章では、序論として自己組織化材料の集合構造とその制御について概観し、本研究の目的について述べている。

第二章では、 π 共役部位を有するゲル化剤分子からなる双安定な自己組織化ファイバーを開発し、熱刺激による準安定-安定相転移挙動とそれに伴う光導電機能の変化について述べている。また、液晶配列場を用いた光導電性ファイバーの配向の制御を報告している。溶液中でのゲル化剤分子の自己組織化を速度論的に制御することで、準安定状態と安定状態の双安定なファイバー状集合体を得られることを、紫外可視吸光度測定、示差走査熱量測定、X線回折測定により明らかにしている。また、紫外光照射下での光電流測定により、

このファイバーは熱相転移に伴い光導電性機能に変化することを見出している。さらに、液晶配列場によるファイバーの配向制御が効率的な電荷輸送に有効であることを示している。

第三章では、酸化還元特性を示す安定有機ラジカル部位を有する自己組織化ファイバーの開発とその配向制御について述べている。サイクリックボルタンメトリーと紫外可視吸光度の同時測定により、溶液中でラジカル分子が色を変化させながら一電子酸化および一電子還元されることを明らかにしている。この分子は有機溶媒及び液晶溶媒中でファイバー状集合体を形成し、ファイバー状態においても酸化還元特性を示すことを見出している。さらに、液晶配列場においてファイバーが異方的に配向して形成されることを報告している。

第四章では、液晶配列場における自己組織性ファイバー形成の温度条件制御によるファイバーの配向制御について述べている。液晶分子が配向したスメクチックA相中において、アミノ酸誘導体が形成するファイバーを、液晶分子の長軸方向にのみ配向した状態から、長軸及び短軸の両方向に配向した格子状ファイバー構造へと温度制御により作り分けられることを報告している。偏光赤外吸収スペクトル測定により、スメクチックA相の層構造の変化がファイバーの配向方向の変化に寄与していると考察している。

第五章では、光刺激応答性液晶分子の光異性化に伴う超高速な分子集合構造変化について述べている。スメクチックB相を示すアゾベンゼン液晶分子について、超高速時間分解電子線回折測定により、直線偏光した紫外光を液晶の層に垂直な方向から照射すると、直線偏光方向への層内の六回対称秩序の高配向化が100ピコ秒スケールで生じることを明らかにしている。これは過渡紫外可視透過測定により求めた液晶状態における光異性化の時間スケールと一致していることを報告している。粗視化した分子モデルによる分子動力学計算とあわせることで、直線偏光紫外光の照射による一方向への分子構造変化が隣接分子間での立体的な反発を引き起こし、協同的な分子の集団運動が生じることで、スメクチックB液晶の層内の配向秩序が向上するという結論を導いている。

第六章では本論文の結論を述べている。第五章までの研究結果を総括し、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、外部環境を制御することによる液晶及び自己組織化ファイバーの分子集合構造と配向の制御、また機能化の結果について示している。これらの結果は、自己組織化を利用した超分子システムの構築と高機能発現のための新たな知見をもたらすものであり、超分子化学、材料化学、機能分子化学の分野の進展に貢献するものである。