

審査の結果の要旨

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られている。

第一章は、本論文の序論であり、自己組織化材料の集合構造とその制御に関する研究の背景および、本論文における研究の目的が述べられている。

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られている。また、液晶配列場を用いた光導電性ファイバーの配向制御について報告されている。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が、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されている。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が変化することが見出されている。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

に有効であることが示されている。

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られている。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が明らかにされている。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が見出されている。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が報告されている。

第四章では、液晶配列場における自己組織化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られている。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が報告されている。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されている。

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られている。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が明らかにされている。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が報告されている。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が導かれている。

第六章では本論文の結言が述べられている。第五章までの研究結果を総括し、今後の展望が述べられている。

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されている。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。

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。