

論文の内容の要旨

論文題目 **Controlled Solid State Molecular Assembly
Up To Macroscopic Order**
(固相における分子集合体形成)

氏名 陳 振

【1】緒言

汎用品からハイテクデバイスまで有機材料の活躍の場が広がっているが、そのほとんどは固相と呼ばれる凝集状態で用いられている。個々の有機分子の性質は分子構造により決まるが、材料としての性能は凝集状態、すなわち分子同士の相互作用様式にも大きく依存する。そのため、開発した有機材料の性能を十分に引き出すためには、固相での分子の配向・集合体形成をマクロスケールに渡って制御する必要がある。本論文は固相での分子集合体制御を主題とし、大きく2つの研究成果に関してまとめている。第1章から第3章までは高分子を基板に対して大面積に渡り垂直配向させる合理的な戦略を、第4章では固相で自己複製反応と超分子重合を組み合わせることで、巨大 π 共役分子の集合体制御を実現する手法についてまとめている。

【2】第一章：General Introduction

第一章ではこれまで報告されてきた高分子を配向させる技術をそれぞれ分類し俯瞰している。特に液晶性分子の二次元秩序性やポリマーブラシが実現する二次・三次元秩序構造に対し詳述し、「高分子の配向」と「高分子主鎖の配向」の違いを説明している。その上で研究戦略の元となった、3つのアゾベンゼンを側鎖に有する液晶性ポリマーブラシが形成する特異な二次元秩序とその高分子主鎖の垂直配向に関して詳述し、本研究における分子デザインの基礎的なパラメーター（双極子モーメント・ π - π 相互作用の強さ）と、二次元秩序構造が高分子主鎖のホメオトロピック配向の実現に向けて重要な鍵となることを解説している。

【3】第二章：液晶性ポリマーブラシが形成する二次元秩序構造と分子デザインとの相関

第二章では、様々なメソゲンを有する新規な液晶性ポリマー分子の合成とその物性解析を行っている。新たに開発された液晶性ポリマーブラシは体系的にデザインし、分子デザインと液晶性ポリマー分子が形成する秩序構造との相関関係を明らかにしている。特に本博士課程研究では3つの二次元秩序構造が観測されている ($P2_1/a$, $C2/m$, $P6mm$)。これまでポリマーブラシが形成する秩序構造において、体系的に分子デザインと相関を調べた研究は少なく、側鎖の自由度・ポリマー主鎖の分子構造が与える液晶など新たな知見を得ることに成功している。とりわけ、液晶のような小分子では当然のように考慮される双極子モーメントの影響が、ポリマーブラシのような巨大分子においてもその秩序構造を決める重要な因子となっていることは大きな発見であり、次章で議論するホメオトロピック配向実現に向けて鍵となったことについて述べている。

【4】 第三章：ホットプレスが実現する液晶性ポリマーブラシ主鎖のホメオトロピック配向

第三章では二枚のテフロンシートによるホットプレス処理によってどのような液晶性ポリマーブラシがホメオトロピック配向できたか、第二章において登場した分子群について調べている。その結果、液晶性ポリマーブラシが形成する二次元秩序構造が $P2_1/a$, $C2/m$ の時はホメオトロピック配向し、 $P6mm$ ならば配向が制御できないことが明らかとなった。この発見を元に、ホットプレスによるホメオトロピック配向において、テフロンシート界面構造による異方的配向の誘起、並びにその界面からのエピタキシャル成長が重要であると結論づけた。テフロンシートは一次元的に配向しておりその表面を観測すると平行な溝が観測される。ホットプレスすることで液晶性ポリマーブラシが溝に沿って配向しようとし、異方的な秩序構造である $P2_1/a$, $C2/m$ はその軸をテフロンシートと平行になるようにすることで安定化される。一方、より対称的な秩序を有する $P6mm$ ではそのような異方的な配向は実現しづらくホットプレスによる効果が得られなかったと結んでいる。第二章の知見より、 $P2_1/a$, $C2/m$ のような異方的秩序構造を実現するには側鎖のメソゲンの双極子モーメントに因る相互作用が不可欠であり、その存在がひいてはホメオトロピック配向性の有無に影響を与えたと議論している。

【5】 第四章：固相における自己複製と超分子重合

第四章ではフタロシアニンの固相合成と超分子重合を組み合わせることで、原料のフタロニトリルを加熱するだけでフタロシアニン結晶を作成する手法についてまとめている。フタロシアニンは4つのフタロニトリルを環化することで合成される。あらかじめアミド基を有した側鎖をフタロニトリルに導入することで、原料のフタロニトリルが生成したフタロシアニンと水素結合を形成することが出来る。その結果フタロニトリルは環化反応が起こりやすい位置に集められて反応が促進され、その後生成したフタロシアニンは鑄型となったフタロシアニンと水素結合で連結された結果、フタロシアニンからなる超分子ポリマーが形成される。固相で自己複製反応と超分子重合を実現することで、さらに超分子ポ

リマー同士がラテラル方向に相互作用し結晶化する。その結果、原料のフタロニトリルを固相で加熱するだけでフタロシアニンの針状結晶を作成できるとしている。フタロシアニンのような巨大な π 共役分子は溶解性も低く、集合体形成を制御するのが容易でない。本手法はフタロシアニン材料の新しい集積化方法であり、材料科学に大きく貢献すると述べている。

【6】 結言:

最終章では固相での集合体制御の材料物性に与える影響を再度考察し、分子設計の段階から集合体形成を考慮する重要性を説明している。また本論文の研究は、ポリマーブラシ・フタロシアニンと2つの分子を用いているが、その戦略・分子設計指針は汎用的なものであり、得られた成果は材料科学・超分子科学の研究分野において広く貢献できると結んでいる。