

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 本柳 仁

自己組織化によって分子配列がナノスケールで制御されたパイ共役分子は、電子・光電子材料として注目されている。ディスク状のパイ共役分子では、強いパイスタッキング相互作用により自己組織化することで一次元カラム構造を形成し、一次元カラム方向への異方的なキャリア移動が期待され、新しい光電子材料として興味を持たれている。しかしながら、これらパイ共役分子の集合体も他の自己組織化により生成する分子集合体と同様に、物理的・化学的刺激に対して構造的に不安定であり、材料としての適用範囲が制約される。従って、ナノ構造を制御した機能材料開発においては、自己組織化プログラムとともに構造安定化プログラムを開拓することも重要な課題である。本論文では、全体を通じて自己組織化によって形成される両親媒性ディスク状パイ共役分子集合体の構造安定化を目的とした研究について述べている。

序論では、パイ共役分子の自己集合体と自己集合体の構造安定化について概観している。代表的なディスク状分子であるヘキサベンゾコロネン(HBC)およびトリフェニレン(TP)に着目し、新たな分子設計を提案している。ナノチューブ構造へと自己組織化することが知られている両親媒性HBCにおいては、特に構造の可逆的安定化に注目している。

第1章では、可逆な酸化還元反応を利用した共有結合形成による両親媒性HBCの自己組織化ナノチューブの構造安定化について述べている。チオール基とジスルフィド結合は酸化還元反応により可逆的に相互変換が可能である。このような特徴を有するチオール基をアセチル基で保護したチオアセチル基を両親媒性HBCの親水性側鎖の末端に導入し、自己組織化挙動を検討した結果、これまでの両親媒性HBCと同様のサイズを有するナノチューブ構造の形成を明らかにしている。大気中アルカリ条件下で得られたHBCナノチューブを処理することで、チオール基の脱保護・酸化反応がチューブ構造を保持したまま進行し、有機溶媒に安定な表面重合したナノチューブが得られたと述べている。さらにこの系に還元剤としてジチオスレイトールを添加し、加熱還流することにより、チオールモノマーへの脱重合を達成している。また、チューブ構造を保持したままの表面重合はこれが初めての例であると述べている。

第2章では、可逆な光化学反応を利用した共有結合形成による両親媒性HBCの自己組織化ナノチューブの構造安定化について述べている。クマリンを利用することで、第1章とは異なり、外部から試薬類を添加することなく、光という外部刺激に応答する表面重合と脱重合を実現している。クマリンは、照射波長を選択することにより[2+2]型の環化付加反応とその結合開裂を制御することが可能である。クマリンを有する両親

媒性HBCを自己組織化させることで、クマリンという嵩高い置換基を有しているにも関わらず、これまでと同様のサイズを有するナノチューブが得られたと述べている。キャストして得られるクマリンHBCから成るナノチューブフィルムに 300 nm以上の光を照射したところ、良溶媒であった CHCl_3 に完全に不溶化したことから、クマリンの光二量化によってチューブを形成しているモノマー間の重合が示唆されたと述べている。また電子顕微鏡観察から、この光反応後もチューブ構造が保持されていることを明らかにしている。一方、光照射により得られたナノチューブに、EtOH中で波長 250–350 nmの光を照射した後、 CHCl_3 で希釈したところ、黄色溶液へと変化した。この溶解度の変化は、ナノチューブ内のクマリン二量体が解裂し単量体を再生したことに由来すると述べている。UV・IRまたマスペクトルから、これらの光照射による溶解度の変化がクマリンの二量化形成と解裂に伴う変化であることを明らかにしている。さらにこれらの知見を基に、フォトリソグラフィーを利用したHBCナノチューブフィルムのパターンングを試みており、ポジ型およびネガ型両方のリソグラフィーが可能であることを実証している。これらはボトムアップ手法で形成した構造体を、さらにトップダウン手法で加工するという新たなナノ構造体形成の提案であり、その意義は大きい。

第3章では、イオン間相互作用を利用した非共有結合による TP の一次元カラムナー液晶の構造安定化について述べている。偏光顕微鏡観察および DSC 測定の結果から、単純なデシル基を有する TP 化合物では、液晶相を示す温度範囲がわずかに $11\text{ }^\circ\text{C}$ ($69\text{--}58\text{ }^\circ\text{C}$) であるのに対して、イミダゾリウム塩を有する TP 誘導体では、 $111\text{--}47\text{ }^\circ\text{C}$ と幅広い温度領域 ($64\text{ }^\circ\text{C}$) でカラムナー液晶相が発現することを明らかにした。また、イミダゾリウム塩からなるイオン液体を外部から添加することで、この液晶相がさらに安定化し、 $117\text{--}4\text{ }^\circ\text{C}$ とより幅広い温度領域で液晶相を示すことを見出している。液晶形成の際に、低温領域においては、イミダゾリウム塩が TP コアの結晶化を妨げ、一方、高温領域では、イミダゾリウム塩がアニオンを介したイオン間相互作用によりネットワークを形成し、構造安定化に寄与しているためであると述べている。

結論では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文では、両親媒性ディスク状パイ共役分子に基づく自己組織化集合体の溶媒や熱に対する構造安定性を評価するとともに、光反応性を利用した自己組織集合体のフォトリソグラフィーへと展開するという材料設計の新しいアプローチが提案されていると同時に、その実現について述べられている。これらの成果は、今後の有機材料工学、特に有機導電性材料の発展に寄与するところが大きい。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。