

論文の内容の要旨

論文題目 **Structural Control and Functionalization of
Supramolecular Composite Systems**
(超分子複合システムの構造制御と機能化)

氏 名 平井 友樹

生体は刺激応答性、環境適合性、多機能性などを有する次世代材料の良いモデルとなると考えられる。生体において分子は、水素結合、ファンデアワールス力などの、弱く、可逆的な分子間相互作用を介して超分子構造体を形成し、動的で高い機能を発揮している。また、多種多様な分子が階層的に組織化し、さまざまなレベルで協調することによって単独の分子では成し得ない複雑な応答性を示す。分子間相互作用を適切に設計・制御し、分子の集合構造を階層化していくことは、生体のような機能性分子システムを構築していく上で重要であると考えられる。

液晶、物理ゲルといった機能性有機分子は非共有結合によって多様な自己組織体を形成する。本論文ではこれら機能性分子の複合化について研究を行った。複合化により得られる液晶物理ゲルは、階層的なマイクロ相分離構造を有するソフトな固体である。液晶と低分子ゲル化剤の協調的な自己組織化、およびそのマイクロ相分離界面における相互作用により、従来の液晶複合材料には見られない動的な機能が発現する。本研究では、液晶・ゲル化剤の分子構造に電子・イオン活性部位を導入することで、液晶物理ゲルの電子・イオン機能化を行った。

第一章の序論では本論文の目的と戦略について述べた。また、関連する超分子材料について基礎的事項を概説した。

第二章では発光性分子集合ファイバーの配向制御について述べる。オリゴパラフェニレンビニレン誘導体が形成する自己組織化ファイバーとスメクチック液晶を複合化し、液晶物理ゲルを作製した。作製した複合体を平行ラビングセルに封入して観察を行うと、配向したスメクチック液晶のレイヤー方向に異方的に配向したファイバーが観察された。

配向した自己組織化ファイバーの紫外・可視および赤外偏光吸収スペクトルを測定し、ファイバー中での分子の配向方向を調べた。その結果、オリゴパラフェニレンビニレン誘

導体はファイバーの長軸（スメクチック相のレイヤー方向）と直交する方向に分子の長軸を向けて並んでいることが分かった。

オリゴパラフェニレンビニレン誘導体が形成するファイバーは比較的強い蛍光を発する。そこで、配向したファイバーの偏光蛍光スペクトルを測定した。ファイバーの発光はその長軸と一致する方向、つまり、オリゴパラフェニレンビニレン誘導体の分子長軸とは直交する方向に偏光していることが分かった。

オリゴパラフェニレンビニレン部位の遷移モーメントが分子長軸と一致することを考慮すると、このような偏光吸収・発光の挙動は通常予想される方向と異なる。この異常な偏光発光挙動は、i) ファイバー長軸と直交した単分子による偏光吸収、ii) ファイバーを通じた効率的な励起子の拡散、iii) 強く凝集した会合分子へのエネルギー移動とその会合体に由来した偏光発光、といった多段階の光化学プロセスを経て生じるものと考えられる。

第三章、第四章ではそれぞれイオン伝導性液晶、液晶性半導体の自己組織化ファイバーとの複合化に関する研究を報告する。

第三章ではイオン伝導性液晶と光応答性ファイバーの複合化について報告する。剛直なメソゲン部位と親イオンのオリゴエチレンオキシド部位からなる Rod-Coil 型のジブロック分子にリチウムトリフラートを添加するとスメクチック液晶性が発現し、組織化した二次元イオンチャネルを通じた異方的イオン伝導性が発現する。ここに、ゲル化剤として光応答性のアズベンゼン基を有するシクロヘキサジアミド誘導体を複合化し、液晶ゲルを作製した。

複合体におけるゲル化剤の光異性化挙動を、紫外可視および赤外吸収スペクトル測定により調べた。その結果、ゲル化剤はファイバー中でも効率的に *trans-cis* 光異性化し、これに伴って水素結合が解離することが分かった。引き続き熱によるアニーリングを行うとゲル化剤の *cis-trans* 逆異性化が起こり、水素結合が再形成された。光による水素結合の解離・形成により、マクロには可逆的なゲル-ゾル転移が観察された。

この光誘起ゲル-ゾル転移に伴って液晶ゲルの構造が変化した。紫外光照射前には大きさ約 1 μm 程度のポリドメイン構造が観察されたのに対し、紫外光照射後には全体に液晶が垂直配向したモノドメイン状態が得られた。このような変化は光誘起ゲル-ゾル転移とゾル状態における液晶の自発的な再配向により生じたと考えられる。

ポリドメイン状態、垂直配向状態の液晶ゲルについて、イオン伝導挙動を交流インピーダンス法により調べた。ポリドメイン状態の複合体ではイオン伝導度の異方性が観測されず、伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。この場合、ファイバーによって誘起されたポリドメイン構造によってイオンの長距離輸送は著しく阻害されていると考えられる。これに対し、垂直配向状態の複合体ではイオン伝導度に異方性が見られ、スメクチックの層方向の値は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、層法線方向の値は $5.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ （異方性約 20 倍）となった。

このように、光照射後の均一配向した液晶ゲルにおいては液晶の二次元的な親イオンチャンネルを通した効率的なイオン輸送が期待される。

第四章では液晶性半導体と自己組織化ファイバーの複合化について報告する。p型半導体特性を示すヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体と水素結合性ゲル化剤を複合化することにより、液晶物理ゲルを作製した。液晶ゲル状態においては、分散したファイバーによって1 μm 程度のポリドメインドメイン構造が誘起された。ヘキサンに浸漬して液晶を取り除いた後、原子間力顕微鏡を用いてファイバーのモルホロジーを観察したところ、直径約30 nm、空孔の直径が約数百 nm の分散したファイバー状ネットワークが形成されていることがわかった。X線回折測定において、ファイバー導入前後で同様のパターンが観測されたことから、ファイバー導入後も液晶のミクロなカラムナー組織構造は維持されていることがわかった。

得られた複合体について Time-of-Flight 法によりホール移動度の測定を行った。その結果、液晶単独では $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であった移動度が、ファイバーネットワークの導入によって $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上にまで増加することがわかった。移動度向上のメカニズムについて知見を得るために、ホール移動度の電場および温度に対する依存性を調べた。その結果、分散したファイバーネットワークの導入によって液晶の分子運動の抑制され、このことが移動度の増加に重要であることが示された。

第五章では p 型の半導体特性を有するスメクチック液晶性オリゴチオフェン誘導体と n 型の半導体特性を有する水素結合性ペリレンビスイミド誘導体を複合化することにより液晶物理ゲルを作製した。ファイバーと液晶の間に形成される p-n 接合界面を自己組織化により制御すれば、新しいタイプのバルクヘテロジャンクションを構築できると期待できる。

複合体の相転移挙動を解析したところ、ペリレンビスイミド誘導体は液晶の等方相中で自己組織化し、ランダムに分散したネットワークを形成することがわかった。原子力間顕微鏡によりペリレンビスイミド誘導体が形成するファイバーを観察したところ、直径は約50 nm 程度であった。

各種分光測定、電気化学測定および量子化学計算により液晶性チオフェン誘導体、水素結合性ペリレンビスイミド誘導体の HOMO および LUMO を決定した。これらの結果から、複合体においチオフェン誘導体の電子ドナー性、ペリレンビスイミド誘導体の電子アクセプター性が確認できた。

白色の定常光照射下、液晶単独と複合体の光電流を測定した。その結果、複合体では陽極照射時、正電荷に由来する光電流が約二桁近くも増大することが分かった。これは、バルクに分散した p 型液晶と n 型ファイバーのヘテロ接合界面においてキャリアの生成が大きく促進されたためであると考えられる。また、陰極照射時、液晶単独では負電荷に由来する有意な光電流が観測されなかったのに対し、複合体では比較的大きな値が観測された。このよう

な両極性の光導電性はマイクロ相分離した液晶とファイバーを通して、ホールと電子が独立に輸送されることを示唆している。水素結合部位を持たないペリレンビスイミド誘導体を複合化した場合にはこのような現象が観測されなかったことから、水素結合による双連続構造の形成が機能発現の鍵となっていると考えられる。

第六章では液晶物理ゲルの安定化に着目し、自己組織化ファイバーの重合を行った。ゲル化剤の分子骨格にメタクリロイル基を導入し、ネマチック液晶と複合化することにより液晶物理ゲルを作製した。開始剤を添加し、複合体に紫外光照射を行うとファイバーの重合はゲル状態で効率的に進行し、液晶物理ゲルが安定化した。

得られた複合体は安定な電気光学応答を示した。複合体はファイバーの導入によって誘起されたポリドメイン構造のため効率的な光散乱性を示す。ここに電圧を印加すると液晶が電場の方向に一軸的配向するために、光透過状態へと変化した。重合前の複合体は繰り返しの電圧印加によってコントラストや閾値特性が劣化したのに対し、重合後の複合体はこのような劣化を生じることなく非常に安定した特性を示した。

第七章では本論文の結論と展望を述べる。液晶やゲル（自己組織化ファイバー）といった複数の分子集合体を複合化していくことは、生体のような階層的な構造を有する分子システムを構築するための第一歩である。本研究においては、分子間相互作用およびナノ~ミクロンスケールの相分離を適切に利用することで、複数の機能性分子が協調的に作用する超分子システムのモデルの一例を提示できたと考えている。