

論文の内容の要旨

論文題目 **Alignment Control and Functionalization of Supramolecular Assemblies**
(超分子集合体の配向制御と機能化)

氏 名 庄司 良子

次世代に求められているような環境低負荷で高機能な有機材料を構築する上で、生体はそのよいモデルである。生体中では、分子が水素結合や π - π スタッキング・ファンデルワールス力などの非共有結合を介して自己組織的に集合体を形成し、動的な機能を発現している。さらにそれらの超分子集合体が、階層的な秩序構造を形成することにより、分子単独では発現しえないような、輸送・情報伝達などの高度で複雑な機能を発現している。このような生体に倣い、分子の組織化および階層構造の形成は、機能的な有機材料の開発において有用なアプローチの一つである。

本論文では、 π 共役分子が自己組織的に形成する一次元分子集合体の開発および配向制御について述べている。 π 共役分子が形成する自己組織性ファイバーや液晶などのソフトマテリアルは、電荷輸送性や発光特性などを発現する機能性有機材料として注目されている。特に一次元集合体は、 π 共役部位の一次元積層構造を介して特定の方向へキャリアを輸送できることから、有機エレクトロニクス材料への展開も期待できる。そのため π 共役分子が形成する一次元分子集合体は、これまで多く開発されてきた。しかし今まで開発された集合体は、マクロスケールではランダムな配向をとっているため、機能は低く、実用化に向けた応用研究の例は少ない。そして、これらを材料へと展開するための次のステップとしては、マクロスケールにわたる配向制御および、高機能化などが重要である。本論文では、電場による自己組織性ファイバーの配向制御そして、液晶と自己組織性ファイバーの複合化による高機能化について報告している。第一章の序論では、以上の本研究の目的およびそれに至る背景を概説している。

第二章では、水素結合性分子が形成する自己組織性ファイバーの電場による配向制御について述べている。電場存在下、マクロスケールにわたって配向した自己組織性ファイバーを得るための分子設計指針として、水素結合性分子に電場に応答して配向する部位として液晶性部位(メソゲン部位)を導入することを提案している。一般にフッ素基を持つ液晶性分子は、フッ素基の効果により大きな双極子モーメントをもつ。そのため、電場によって

マクロスケールにわたってその分子の配向をそろえることが知られている。そこで、水素結合性部位とフッ素基を有するメソゲン部位の両方を併せ持つ分子の合成について述べ、その分子が溶媒中で形成する自己組織性集合体の構造および、それらの電場による配向制御について検討した結果について示している。光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察などの結果から、その分子が有機溶媒に対してゲル化能を示し、ゲル中で配向がランダムなファイバー状集合体を形成していることを報告している。そして、ゾル状態まで加熱したサンプルに対し、交流電場を印加しながら冷却することで、電極間を橋渡しするようにマクロスケールにわたり配向したファイバーが得られることを明らかにしている。さらに、配向性の周波数依存性・電圧依存性の検討結果について示し、配向したファイバー状集合体は、溶媒中における分子のドメイン形成、電場によるドメインの配向、ドメイン間での水素結合の形成、という多段階プロセスにより得られるものと考察している。

第三章では、メソゲン部位を有する π 共役分子が形成した一次元ファイバーの電場による配向制御について述べている。配向した一次元ファイバーの機能化を目指し、水素結合性フェニルビチオフェン誘導体の合成を報告している。そしてその分子が有機溶媒をゲル化し、ゲル中で自己組織性ファイバーを形成していることを明らかにしている。さらに、その分子のゲルをゾル状態で電極セルに封入し、電場を印加しながら冷却することにより、マクロスケールにわたって配向したファイバー状集合体得られることを示している。また、配向したファイバー状集合体中におけるフェニルビチオフェン誘導体の集合構造について、紫外可視吸収スペクトル測定、温度可変赤外吸収スペクトル測定、および偏光赤外吸収スペクトル測定の結果から考察を加えている。そして、ファイバーの成長方向に沿って π - π スタッキングおよび分子間水素結合が形成されていることを報告している。さらに配向したファイバー状集合体について、紫外光照射によりホール輸送に基づく光電流が誘起され、形成された一次元分子集合体が長距離にわたるホール輸送パスとして機能すると結論している。

また、メソゲン部位にフッ素基を持たない化合物の合成について示し、その分子が有機溶媒中で形成する自己組織性ファイバーについて、電場応答性を検討した結果について述べている。そして、その自己組織性ファイバーは電場の影響を受けず、系中で配向がランダムであることを明らかにしている。分子力場計算の結果から、フッ素基を持たないことによりその分子の双極子モーメントは低下し、このことが得られるファイバー状集合体の配向性に大きな影響を及ぼしている可能性があるかと推察している。さらに、水素結合性部位を持たないフェニルビチオフェン誘導体を合成し、その分子が有機溶媒中でファイバー状集合体を形成しないことから、ファイバー状集合体の形成における分子間水素結合の重要性を指摘している。

第四章では、非共有結合性部位と π 共役メソゲン部位の両者を有する分子が形成する集

合体について、液晶状態での光導電性について報告し、非共有結合性部位の電子機能性に対する影響について考察している。アミド基またはエステル基を有するフェニルターチオフェン誘導体および、非共有結合性部位を持たないフェニルターチオフェン誘導体の合成について述べ、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、X線回折測定などを用いた解析により、それらの化合物がスメクチック液晶相を発現することを報告している。さらに、液晶状態における光導電性について飛行時間測定法を用いて検討し、分子間の非共有結合の形成は長距離のキャリア輸送を大きく阻害しないと結論づけている。

第五章では、一次元に電子を輸送するナフタレンジイミド誘導体と、ホール輸送性を示す水素結合性フェニルターチオフェン誘導体からなる複合体の集合構造および、光導電性について述べている。合成したナフタレンジイミド誘導体が単体でカラムナー液晶相を発現し、等方相から電場を印加しながら液晶相へと転移させることによって、カラムが電場方向に沿って配向することを報告している。また飛行時間測定により、カラム状集合体は一次元の電荷輸送能を有することを明らかにしている。さらに複合体について、相転移挙動を示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察などにより解析した結果について報告している。この複合体は、各成分が独立に集合し複合化した秩序構造を有し、ホールと電子の両者の輸送能を有することを示している。

以上のように本論文では、一次元分子集合体の電場による配向制御および、一次元分子集合体の複合化について述べている。これらの研究は、次世代の有機材料を開発するための第一歩であり、超分子化学的なアプローチを用いた有機材料開発の分野に新たな知見を与えるものと期待される。