

京都大学	博士（工学）	氏名	横山 創一
論文題目	Exploration of Photoreaction and Cooperative Self-Assembly of Photofunctional Molecules at Two- Dimensional Surface toward Nanodevices（ナノデバイスに向けた二次元表面における光機能性分子の光反応と協同的組織化の研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、固液界面上における有機分子の配列プロセスの理解と有機分子が形成する配列パターンの光制御に関する研究を有機分子設計指針からまとめたものであり、5章からなっている。 第1章は、固液界面における有機分子の配列形成メカニズムを調べるため、新しい吸着モデルの提唱を試みている。このモデルでは従来の Langmuir 型吸着モデルに分子核形成・伸長の二段階のプロセスからなる協同性を取り入れており、このモデルによって、フォトクロミックジアリールエテン分子の開環体濃度に対する分子配列の表面被覆率変化を再現することに成功している。開環体は配列表面被覆率の高い濃度依存性を示し、これは開環体の配列間に現れる強い分子間相互作用に引き起こされたことが示唆された。また、ジアリールエテン閉環体が配列を形成しない現象を利用して、ジアリールエテン分子を用いた配列の形成・消失を光制御可能であることを実証した。 第2章は、第1章で示した協同的組織化モデルから得られる各パラメータ（核形成平衡定数・伸長平衡定数・協同性パラメータ）が分子の骨格（アルキル鎖長や官能基）にどのような影響を受けるか調べている。アルキル鎖長の異なったジアリールエテン分子を合成し、分子の表面被覆率を調べたところ、伸長平衡定数はアルキル鎖長の増加に伴って指数関数的に増加し、分子配列の相互作用は伸長平衡定数と高い相関性を持つことが判明した。また、アミド基をエステル基に変えた誘導体についても調査したところ、伸長平衡定数の値は著しく減少し、協同性も低下することが判明した。このことから、アミド基を導入すると強い分子間相互作用である水素結合によって伸長平衡定数を増加させることが可能であることを明らかにした。 第3章は、フォトクロミックターアリーレン分子を用いて固液界面における分子配列を光制御することを目指した。各異性体が形成する配列を調べたところ、ターアリーレン分子の開環体では濃度変化に伴った二種類の配列が確認された。閉環体では配列を示さず、縮環体では開環体と異なる一つのハニカム状の配列が確認された。閉環体への可視光照射は開環体由来の二種類の配列を形成し、開環体および閉環体への紫外光照射は縮環体由来のハニカム状の配列を与えた。これらを組み合わせることで固液界面において4つの配列状態を3段階で光誘起配列転移させることが可能であることを実証した。 第4章は、中心炭素に軸置換基を有するトリアザトリアンギュレン分子の光開裂反応の軸置換基依存性を調査した。フェニルエチニル基を軸置換基として有する分子は、プロトン性極性溶媒中で光照射によって軸置換基とトリアザトリアンギュレンカチオン分子に定量的に解離することが判明した。また、分子の軸置換基を変えた誘導体を合成したところ、トリアザトリアンギュレン分子の HOMO-LUMO ギャップが小さくなる程、光反応性が低下することを明らかにした。 第5章は、中心炭素に置換基としてフェニルエチニル基を有するトリフェニルメタン誘導体の光開裂反応および金基板上での光反応性を調査した。トリフェニルメタンの架橋原子を変えた各分子に対してエタノール中で光照射することにより、カチオン体が定量的に生成し溶液が着色することが判明した。また、フェニルエチニル基を有するトリアザトリアンギュレンを金基板上に自己組織化単分子膜を形成し、エタノール/金界面上で光解離反応を引き起こすことが可能であることを走査型トンネル顕微鏡を用いて実証した。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固液界面上における有機分子の配列プロセスの解明ならびに、フォトクロミック分子が形成する配列パターンの光制御を有機分子設計によりアプローチし、研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) アミド基を有するフォトクロミックジアリールエテン分子はグラファイト-オクタン酸界面上で、濃度の微小変化に対して急激な被覆率変化を示すことを明らかにした。これは従来のLangmuir 吸着モデルに核形成・伸長の二段階のプロセスからなる協同性を取り入れることで説明することができ、シミュレーション解析から、この分子が高い協同性を示すことが判明した。さらに濃度変化に対して敏感な被覆率変化を示す現象を利用し、光照射に伴った配列の形成・消失を制御することに成功した。
- 2) 上記の協同的組織化モデルにより得られる伸長平衡定数の値の妥当性を調べた。アルキル鎖長の異なったジアリールエテン分子を合成し、伸長平衡定数を調べたところアルキル鎖長の増加に伴って指数関数的に増加することが判明した。また、アミド基をエステル基に変えた誘導体についても調査したところ、伸長平衡定数の値は著しく減少し、協同性も低下した。このことから、アミド基を介して形成される水素結合は伸長平衡定数を増加させることが可能であることを見出した。
- 3) フォトクロミックターアリーレン分子を用いて固液界面における光応答挙動を調べた。その結果、開環体では濃度変化に伴った二種類の配列が確認され、閉環体では配列を示さず、縮環体では開環体と異なる一つの配列が確認された。これらを組み合わせることで固液界面において4つの配列状態を3段階で光誘起配列転移させることが可能であることを示した。
- 4) 中心炭素に軸置換基を有するトリアザトリアンギュレン分子の光開裂反応の光応答挙動を調査した。フェニルエチニル基を軸置換基として有する分子はプロトン性極性溶媒中で光照射によって軸置換基とトリアザトリアンギュレンカチオン分子に定量的に解離することが判明した。また、分子のHOMO-LUMO ギャップが小さくなる程、光反応性が低下することを明らかにした。
- 5) 中心炭素に置換基としてフェニルエチニル基を有するトリフェニルメタン誘導体の光開裂反応を調査した。トリフェニルメタンの架橋原子を変えた各分子に対してエタノール中で光照射することにより、カチオン体が生成し溶液が着色した。また、金基板上に形成したSAM膜に対して、エタノール/金界面上で光照射を行うことで、光反応する様子を走査型トンネル顕微鏡により観察することが可能であることを見出した。

以上、本論文は、固液界面における分子配列に着目し、分子配列の光制御だけでなく、分子配列の形成条件が分子設計によって予測可能となる新しい吸着モデルを提唱しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年8月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2015年 9月 24日以降