

専攻名 物性・分子工学専攻  
学籍番号 201930103  
学生氏名 大木 理  
学位名 博士（工学）  
指導教員 山本 洋平

博士論文題目

Studies on bottom-up synthesis of micro-structured materials  
via precise hierarchical molecular assembly

(階層的な分子集積挙動の制御に基づく精巧なマイクロ構造体材料のボトムアップ合成に関する研究)

目次

- 第1章 緒言
- 第2章 自己組織化ねじれ双極マイクロ球体1粒子からの異方的な巨大円偏光発光
- 第3章 球面上の自己組織化メタサーフェス構造による異方的な WGM 共鳴発光の放射
- 第4章 自発的な段階的相分離を利用した  $\pi$  共役ポリマーパッチ状コロイドの形成
- 第5章 リビングかつ異方的な速度論的結晶成長によるお椀型マイクロ単結晶の形成
- 第6章 結言

第1章 緒言

微細なナノ・マイクロメートルスケール領域での合理的かつ精巧な材料工学技術は、産業ならびに科学技術の革新に向けた挑戦的課題の一つである。微細工学技術は大きくトップダウン型とボトムアップ型の2つのアプローチに区分される。トップダウン型はバルク素材を光・電子線リソグラフィ、エッチング、プリンティングなどの加工技術により微細化する戦略であり、現在のナノテクノロジーの主戦力となっている<sup>[1]</sup>。一方、ボトムアップ技術は原子・分子レベルの構成ブロックの自己組織化を制御し創発的機能性材料を構築する戦略である。自己組織化とは、広く無秩序な状態が秩序ある状態へと自発的に組織化していく普遍的な概念である。自然界は有機分子が織り成す膨大な自己組織化ナノ・マイクロ構造体で溢れており、それらは構造色、濡れ性、機械的強度などの物理的性質のみならず、熱平衡の準安定状態に応じて精巧な秩序と機能を構築し、動的な機能発現が求められる生命機構をも司る<sup>[2]</sup>。自己組織化の概念は、分子間相互作用の理解に基づく様々な学問体系を経て技術化を遂げてきた。特に、多彩で優れた光・電子機能のデザインが可能な  $\pi$  共役分子の分子集積工学は、自己組織化の基礎研究の域に留まらず、新しい有機半導体素子開発の発展に不可欠なボトムアップテクノロジーの革新的突破口となり得る<sup>[3]</sup>。

対極のコンセプトにあたるトップダウンならびにボトムアップ技術はそれぞれ微細化と高次組織化を狙い発展を遂げてきた。特に、トップダウン技術の微細加工限界は現在数 10 nm の域にまで達しており、半導体集積回路素子の実装密度の更なる高密度化を実現している。一方、ボトムアップ技術においては、分子間の異方的な相互作用を設計した分子合成に基づき、緻細な超分子ナノ集積体の構造制御を達成している<sup>[4]</sup>。現在も意匠を凝らした様々な超分子構造体の開発が模索される一方で、それらボトムアップ分

子集積材料の多くは未だナノ領域のスケールに留まる。すなわち、その精巧な超分子ナノ構造の機能はマイクロメートル以上の視点において脆く無秩序である。これは殊に光・電子機能材料に向けた応用面において超分子集積体の実践が見据えられない原因の一端となっている<sup>[5]</sup>。この現状を打破するために、精巧な分子集積様式をマイクロメートルスケールにまで拡張した有機マイクロ構造体材料のボトムアップ工学技術の確立が必要である。

本論文では、自己組織化における分子そして超分子スケールで現れる階層的な分子集積挙動の制御に基づき、マイクロメートルスケールでの精巧な有機マイクロ構造体材料のボトムアップ構築を報告する。第2章では、キラリティをもつ $\pi$ 共役ポリマーの自己組織化により、その内部に異方的ならせん超分子集積構造を形成したねじれ双極マイクロ球体を開発し、らせん超分子集積構造と CPL 特性の相関を明らかにした。第3章では、ねじれ双極マイクロ球体の表面に閉じ込められた光の挙動に着目し、マイクロ球体の表面からの異方的な共鳴発光の放射を研究した。第4章では、高分子の液-液相分離による液滴形成に着目し、異なる $\pi$ 共役ポリマーが異方的に相分離した共集合ポリマーマイクロ粒子の自発的形成を実証した。第5章では、面性キラリティをもつ $\pi$ 共役分子の速度論的結晶成長を検討し、リビングかつ一軸異方的なお椀型マイクロ結晶の構築とその制御を実現した。以下にそれぞれの研究成果の概要を記述する。

## 第2章 自己組織化ねじれ双極マイクロ球体1粒子からの異方的な巨大円偏光発光

円偏光は次世代型光技術の情報媒介として脚光を浴びている。バイオイメージングや立体視ディスプレイ、トポロジカルナノフォトニクス<sup>[6-8]</sup>の高解像度化や集積化の観点から指向的な円偏光光源ピクセルの開発が求められる。円偏光発光(Circularly polarized luminescence : CPL)を示す超分子らせん分子集積体は微小円偏光光源としての応用に期待が寄せられている一方で、それらは画素スケールで無配向凝集に至り等方的な CPL 放射に陥る<sup>[9]</sup>。また、そもそも計測に十分な大きさの非対称強度( $g_{lum}$  値)と構造的な安定性を併せもつ分子集積体が極めて限定的であることや、超分子集合体の CPL 分光を顕微鏡下で適切に扱う技術が限られていることも潜在的な異方性 CPL 機能を実証する上での課題であった。本研究では、キラリティをもつ $\pi$ 共役ポリマーの自己組織化により内部に異方的ならせん超分子集積構造をもつねじれ双極マイクロ球体を開発した。巨大な  $g_{lum}$  値と構造的な安定性を併せもつねじれ双極マイクロ球体をモデルとし、らせん超分子集積構造と CPL の異方性の相関の解明を試みた。

剛直な PFBT 主鎖に不斉中心をもつキラリなアルキル側鎖を導入した交互共重合 $\pi$ 共役ポリマー<sup>[10]</sup> (**(S,S)**-PFBT (図 1a)ならびに**(R,R)**-PFBT の自己組織化を蒸気拡散法により検討した。その結果、従来のアモルファス凝集ポリマー球体とは異なり、明瞭な複屈折をもつマイクロ球体が形成し(図 1b, c), 分子のキラリティに依存したスパイラル状の偏光顕微鏡(POM)像を確認した(図 1d)。球体断面の詳細な透過型電子

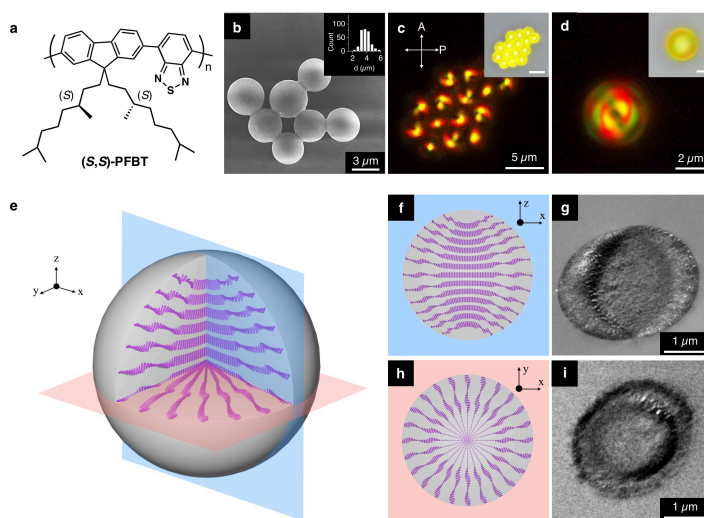


図 1. (a) **(S,S)**-PFBT の分子構造. (b-d) 自己組織化マイクロ球体の SEM(b)および POM(c, d)画像. (e) ねじれ双極マイクロ球体内部の 3 次元分子配向構造モデル. (f-i) ねじれ双極マイクロ球体配向モデルの x-z (f)および x-y(h)断面図と x-z (g)および x-y(i)断面に対応する TEM 画像.

顕微鏡(TEM)観察に基づき内部配向構造のモデル化を行なった。その結果、球体内部では主鎖がらせん分子集積構造を形成し、らせん軸が球体赤道方向に向けて異方的に配向した Twisted Bipolar(ねじれ双極)構造を形成していることを見出した(図 1e-i)。

得られたキラルマイクロ球体は、球体という等方的な形状であるにも関わらず、その内部には異方的な分子配向構造が形成している。この形成メカニズムを明らかにするため、(R,R)-PFBT の自己組織化の経時変化を沈殿物の光学顕微鏡、SEM 観察、そして上澄み液の UV-Vis 測定により追跡した。その結果、貧溶媒蒸気の拡散にともなうポリマー濃厚液滴の形成、続くリオトロピック液晶相転移によるらせん分子配向化、そして配向を保ち固体化する階層的な自己組織化が進行していることを見出した(図 2)。この発見は、これまで「核生成-成長」と捉えていたポリマーマイクロ球体形成メカニズム<sup>[11]</sup>が「液-液層分離と濃縮」により進行していることを明らかにしたものであり、第 4 章の成果に至る新たな知見となった。

キラルマイクロ球体 1 粒子が示す複屈折の角度依存性を調査した。微細な針の先端に(S,S)-PFBT のマイクロ球体( $\mu$ -(S,S)-PFBT)1 粒子を静電的引力で取り付け、角度依存 POM 観察を行なった(図 3a)。その結果、双極軸に垂直な面内回転( $\phi$ )に対してスパイラル状の POM 模様を示し続けるのに対し(図 3b, d)、双極軸に垂直な軸周り回転( $\theta$ )に対して角度に依存した POM 模様を示した(図 3c, e)。この結果は、球体内部の異方的な分子配向構造と高い整合性を示し、マイクロ球体 1 粒子は双極軸の傾きに依存した固有の POM 模様を示していることを見出した。

$\mu$ -(R,R)-および  $\mu$ -(S,S)-PFBT 分散液の CPL を測定した結果、それぞれ  $|g_{lum}| = 0.2$  に達する左および右 CPL の優先的発現を確認した。CPL はマイクロ球体内部に形成したコレステリック配向構造による円偏光の選択的散乱の寄与であり、(R,R)-と (S,S)-PFBT 内部ではそれぞれ右および左らせん集積構造が形成していると考えられる。次に、透過型の顕微 CPL 測定光学系を立ち上げ、石英基板上に散布したマイクロ球体 1 粒子からの CPL 計測を試みた(図 4a)。その結果、 $\mu$ -(R,R)-および  $\mu$ -(S,S)-PFBT1 粒子は、分散液での測定結果と同様に、それぞれ

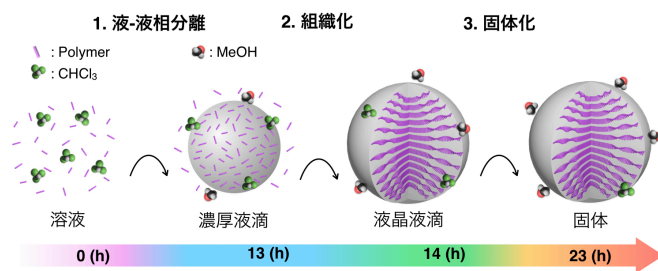


図 2. 蒸気拡散中におけるねじれ双極マイクロ球体の形成メカニズムの模式図。

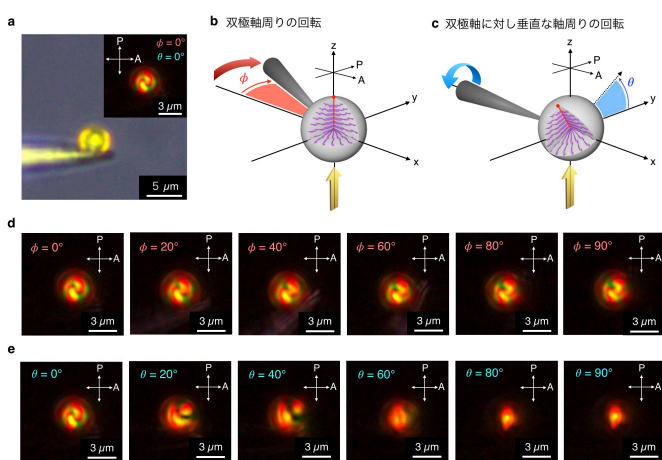


図 3. (a) 針の先端に取り付けた  $\mu$ -(S,S)-PFBT の光学および POM 画像。(b, c) 球体 1 粒子の双極軸周りの回転 ( $\phi$ ) 操作と双極軸に対して垂直な軸周りの回転 ( $\theta$ ) 操作の模式図。(d, e)  $\mu$ -(S,S)-PFBT の 1 粒子が示す POM 像の  $\phi$  (d) ならびに  $\theta$  (e) 方向の角度依存 POM 画像。

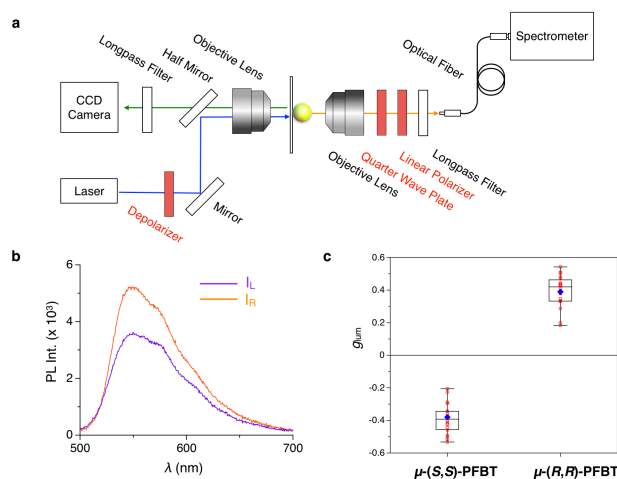


図 4. (a) 顕微 CPL 分光光学系の模式図。(b)  $\mu$ -(S,S)-PFBT1 粒子からの CPL スペクトル。(c)  $\mu$ -(S,S)-PFBT ならびに  $\mu$ -(R,R)-PFBT それぞれ 20 粒子から得られた  $g_{lum}$  値(@546 nm) のボックスプロット。

左および右 CPL の優位的な発光を示した(図 4b). 20 粒子の平均の $|g_{lum}|$ は  $\mu$ -(R,R)-および  $\mu$ -(S,S)-PFBT でそれぞれ+0.39 と-0.38 であり, 粒子毎に 0.2–0.5 程度のばらつきが確認された(図 4c).

微細なニードルの先端に取り付けたマイクロ球体 1 粒子に対し, 回転操作に伴う顕微 CPL 計測を行うことで, 球体内部の異方的らせん分子集積構造と CPL 機能の相関を精査した(図 5a). その結果, キラルマイクロ球体が示す CPL の  $|g_{lum}|$ は双極軸方向( $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ )に対し 0.2 程度である一方で, 赤道方向( $\theta = 90^\circ, 270^\circ$ )に対し最大で 0.5 に至る明瞭な角度異方性が観測された(図 5b)<sup>[12]</sup>. 本研究で作製したねじれ双極マイクロ球体は, 微小 CPL 光源応用の側面の他にも, キラルな光物質相互作用や配向トポロジカル欠陥の学理にも発展をもたらし得る新しいキラル材料となり得る.

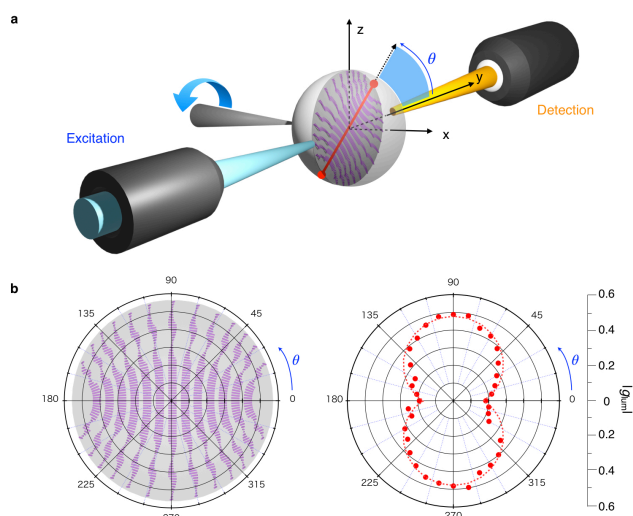


図 5. (a) 双極軸に垂直な軸周りの回転( $\theta$ )に対する角度依存顕微 CPL 分光の模式図. (b) キラルマイクロ球体の双極軸に対する  $g_{lum}$  値(@546 nm)の角度 $\theta$ 依存プロット.

### 第 3 章 球面上の自己組織化メタサーフェス構造による異方的な WGM 共鳴発光の放射

現代の光技術の飛躍的な発展の先に光集積回路を実現がある<sup>[13]</sup>. 集積化にさしあたり, Whispering Gallery Mode(WGM)光共振器は光増幅や非線形光学応答を担う必須光学素子の一つとなる. WGM では, 高屈折率な誘電体に内部全反射を介して閉じ込められた光のうち, 共振器モードと一致した波長のみが増幅する共鳴現象が起きる<sup>[14]</sup>. 有機半導体である  $\pi$  共役ポリマーが形成した良質な自己組織化マイクロ球体は, 光学利得と共振器機能を併せもつ発光性 WGM 光共振器素子としての一面をもち, その優れた共鳴効果は, ポリマーのアモルファス集積による形態的にも光学的にも等方的(球対称)な特徴に強く依存する<sup>[15]</sup>. 一方, 第 2 章で作製したねじれ双極マイクロ球体は, 形態的には球対称であるにも関わらず, 光学的には異方的な複屈折を示し, 光学的な球対称性が破れていると推察される. 本研究では, ねじれ双極マイクロ球体を用いて光学的な対称性の破れが WGM 共振器特性に与える影響に着目したところ, マイクロ球体より異方的な WGM 共鳴発光の放射を確認した. また, その異方的な放射が球面上に形成する分子のねじれメタサーフェス構造に起因する可能性を見出した.

(S,S)-PFBT(図 6a)の蒸気拡散法による  $\mu$ -(S,S)-PFBT に加え, ミニエマルジョン法によりアキラルな PFBT (a-PFBT, 図 6e)の速度論的凝集化マイクロ球体( $\mu$ -a-PFBT)を作製した. SEM 観察により, いずれも良質なマイクロ球体の形成を確認した(図 6b, f). POM 観察の結果,  $\mu$ -a-PFBT は暗色像を示し, 従来のポリマーマイクロ球体と同様, アモルファス凝集性を示した(図 6g, k). また,  $\mu$ -(S,S)-PFBT

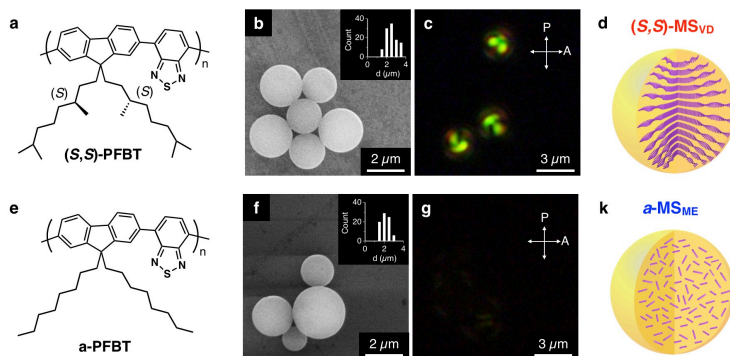


図 6. (a, e) (S,S)-PFBT (a) と a-PFBT (e)の分子構造. (b, f)  $\mu$ -(S,S)-PFBT (b)と  $\mu$ -a-PFBT (f)の SEM 画像. (c, g)  $\mu$ -(S,S)-PFBT (c)と  $\mu$ -a-PFBT (g)の POM 画像. (d, k)  $\mu$ -(S,S)-PFBT (d)と  $\mu$ -a-PFBT (k)の分子集積模式図.

はねじれ双極構造による固有の POM 像を示し、異方的分子配向構造の形成が確認された(図 6c, d).

顕微分光装置を用いて球体 1 粒子からの発光スペクトルを測定した. その結果,  $\mu$ -(S,S)-PFBT,  $\mu$ -a-PFBT はいずれも WGM 共鳴発光を示した(図 7a). 得られた WGM PL スペクトルをもとに光閉じ込め効率(Q 値)を算出した結果、平均 Q 値は  $\mu$ -a-PFBT と  $\mu$ -(S,S)-PFBT でそれぞれ 497 と 53 を示し、ねじれ双極マイクロ球体の光共振器特性が低いことが確認された. また、マイクロ球体 1 粒子は強励起時に WGM レーザー発振に至ったが、先の Q 値と整合性が取れる形で、その平均発振閾値 ( $P_{th}$ )からも  $\mu$ -(S,S)-PFBT の光損失が最も大きいことが確認された(図 7b). 以上の結果から、球体内部のねじれ双極構造の形成と WGM 光共振器特性の間には負の相関性が見出された.

光閉じ込め挙動の更なる詳細を把握するため、 $\mu$ -(S,S)-PFBT の蛍光をハイパースペクトルカメラで観察した. その結果、双極軸を基板に対し平行に配置した場合の観察を行った場合において、その蛍光像は波長に依存した異方的な光散乱を示した. 特に、TM モードの波長において特に強い発光の放射が確認され、円周上において光の散逸点はトポロジカル欠陥近傍ならびに双極軸に対し対角線上に位置する領域の 4 箇所に見られた(図 8a). それぞれの領域から抽出した PL スペクトルからも TE モードに対し TM モードの強い発光が確認された. その一方で、基板に対し双極軸を垂直に配置した同一の  $\mu$ -(S,S)-PFBT と  $\mu$ -a-PFBT は球体円周上からの等方的な発光放射を示し、従来の WGM 共振器の特徴である球対称の共振器形状による等方的な光散逸の挙動が確認された(図 8b).

WGM 共鳴発光現象は球体界面における光の内部全反射により生じるため、ねじれ双極マイクロ球体の表面の分子配向が対角線上に異方的な共鳴発光散逸現象の手掛かりとなり得る. そこで、液晶液滴におけるねじれ双極構造の表面の分子配向を参照した. その結果、ねじれ双極構造の表面では分子がトポロジカル欠陥を起点とし、つむじ状の分子配向構造を形成していることが明らかになった<sup>[16, 17]</sup>. これは、 $\mu$ -(S,S)-PFBT の球体表面ではトポロジカル欠陥を起点としたメタサーフェス構造のようなねじれた屈折率分布が形成されているものと捉えることができる. トポロジカル欠陥上は分子配向の特異点にあたり、屈折率の非連続性が閉じ込め光の散乱に寄与していると考えられる. また、このつむじ状の分子配向は

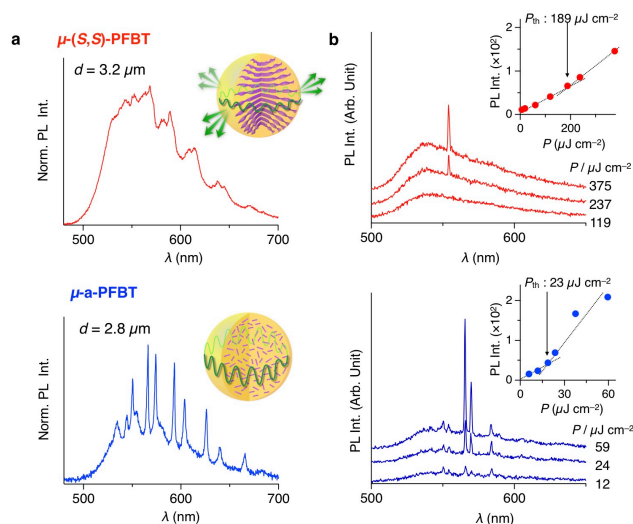


図 7. (a, b)  $\mu$ -(S,S)-PFBT と  $\mu$ -a-PFBT 単一粒子からの WGM 発光スペクトル(a)と強励起下における WGM レーザー発振スペクトル(b).

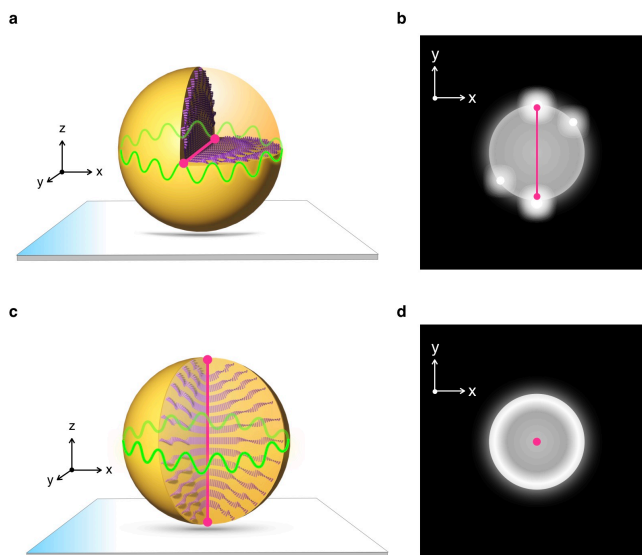


図 8. (a) 基板に対し双極軸を平行に配置した  $\mu$ -(S,S)-PFBT のモード図と観察した球体を示す POM 像. (b)  $\mu$ -(S,S)-PFBT 1 粒子が示す異方的 WGM PL 放射の蛍光像モード図. (c) 基板に対し双極軸を垂直に配置した  $\mu$ -(S,S)-PFBT のモード図と観察した球体を示す POM 像. (d)  $\mu$ -(S,S)-PFBT 1 粒子が示す等方的 WGM PL 放射の蛍光像モード図.

原点对称性をもつことから、異方的な光散逸点が斜め対角線状に現れる現象に相関があり得る。マイクロ球体の双極軸を基板に対し平行に配置した際に、円周を周回する光が屈折率のねじれの影響を最も強く受けることが対角線上の異方的な共鳴発光放射の原因となっていることが考えられる。また、エナンチオマーである(*R,R*)-MS<sub>VD</sub>の光散乱の挙動は(*S,S*)-MS<sub>VD</sub>と概ね鏡像の関係にあることを確認している。本研究は、ねじれ双極マイクロ球体はその等方的な外形にも関わらず異方的な WGM 共鳴発光の放射を示し、それが球面上で光学的にねじれた自己組織的メタサーフェス形状により生じ得ることを見出した。

#### 第4章 自発的な相分離の進行を利用した $\pi$ 共役ポリマーパッチ状コロイドの形成

第2, 3章では、自己組織化マイクロ球体の内部と表面に形成した精巧な超分子構造とそれに起因した異方的な発光機能を探索した。しかし、その異方的な内部構造にも関わらず、外形は球対称性を示している。これは等方的な液相を舞台とした液-液相分離現象に基づく分子集積挙動のためである<sup>[18, 19]</sup>。液-液相分離により形成する高分子の濃厚液滴は、高分子の濃縮にあたり普遍的に現れる速度論的なプラットフォームであり、殊に高分子の結晶性が低い場合において、濃厚液滴は等方的な圧力下のもの凝集が進行するために最終的な形状は球対称に至る。本研究では、第2章で見出した高分子の液-液相分離挙動にポリマー相分離過程を導入することで、 $\pi$ 共役ポリマーブレンド溶液から球対称を破る異方的なマイクロコロイドのボトムアップ構築を試みた。

蒸気拡散法にて良質な自己組織化マイクロ球体の形成が報告されている黄緑色と赤色交互共重合ポリマーP1(図9a, c)とP2(図9b, e)の共集合を検討した。P1に対しP2を質量重量比で10 wt% ( $f_{P2} = 0.1$ )混合したP1/P2ブレンド溶液に対し蒸気拡散法を施した結果、異方的な直線型のダンベル状マイクロ粒子の形成を確認した(図9d)。その粒子は球状部位と柱状部位からそれぞれ橙色と赤色の異なる蛍光色を示した(図9g)。P1とP2はそれぞれ黄緑色(図9f)と赤色(図9h)の発光を示すことから、柱状部位はP2、球状部位はP2が微量に混入したP1により構成されていると考えられる。

異なるP2の混合比( $0.2 \leq f_{P2} \leq 0.5$ )での共集合を検討した結果、球体と直線型粒子の他に、三角型、四面体型、八面体型、デルタ十面体型のような様々な幾何学的対称性をもつ異方的なコロイド粒子の形成が確認された(図10a)。

得られたマイクロ構造体の詳細なSEM観察をもとに、各 $f_{P2}$ で形成した対称形状の割合を解析し結果、 $f_{P2} \leq 0.2$ では90%以上の割合で直線型のダンベル形状が選択的に形成し、 $f_{P2} \geq 0.3$ では $f_{P2}$ の増加に伴ってより高次の対称構造をもつ粒子が形成することが明らかになった。なお、このように多面的機能を単一粒子に集積した粒子はパッチ状コロイドとし

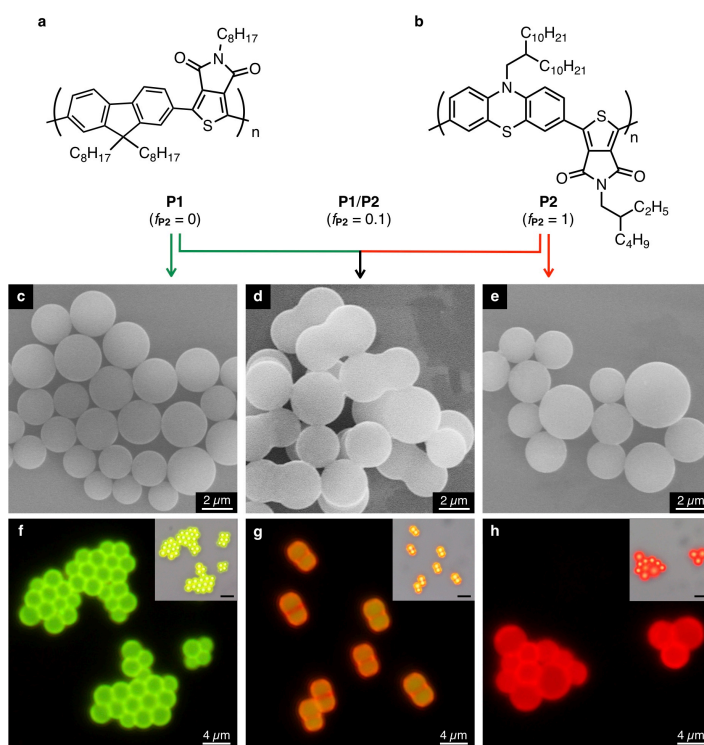


図9. (a, b) 交互共重合 $\pi$ 共役ポリマーP1(a)とP2(b)の分子構造. (c-e) P1 (c), P1/P2 ( $f_{P2} = 0.1$ ) (d),ならびにP2 (e)の自己組織化マイクロ構造体のSEM画像. (f-h) P1 (f), P1/P2 ( $f_{P2} = 0.1$ ) (g),ならびにP2 (h)の自己組織化マイクロ構造体の蛍光顕微鏡画像.

て知られている<sup>[20]</sup>. しかしこれまでに高分子ブレンド溶液の自己組織化によりパッチ状コロイドのボトムアップ構築を制御した例は未だない.

これらのパッチ状コロイド粒子の形成メカニズムを提案する(図 10b). MeOH 蒸気の拡散により **P1/P2** 溶液ははじめ液-液相分離によりブレンド液滴を形成する. 更なる蒸気の拡散に伴い, 液滴内部では同一ポリマー間での凝集安定化を駆動力にポリマー間での相分離が進行する. この時, 液滴に含まれる **P2** の体積に応じて異なる対称性のパッチ上コロイドが形成するものと考えられる<sup>[21]</sup>. 本研究では, 階層的な相分離を利用することで, 異方的な共役ポリマーパッチ状コロイドのボトムアップ構築を実証した.

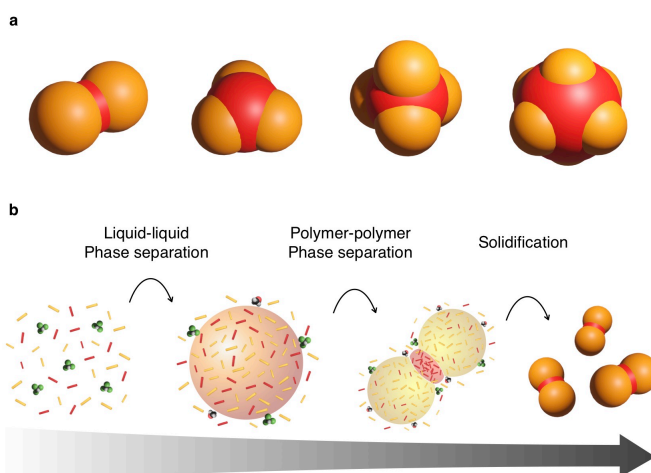


図 10. (a) 異なる  $f_{P2}$  での **P1/P2** 共集合から形成された多面体マイクロ粒子形状の模式図. (b) 想定される階層的な液-液相分離ならびにポリマー相分離を介したパッチ状コロイド粒子の形成メカニズムの模式図.

## 第 5 章 リビングかつ異方的な速度論的結晶成長によるお椀型マイクロ単結晶の形成

材料科学における分子結晶工学の発展は目覚ましく, 熱平衡環境下における精巧な結晶工学技術が確立されている. その一方で, 雪の結晶外形を代表とするデンドリティックな形状をもたらす速度論的結晶成長の制御に多大な関心が寄せられている<sup>[22]</sup>. 速度論的結晶成長では, 熱平衡環境下では獲得が困難な結晶面を表出が可能であり, 新しい形や機能を併せもつ分子結晶, 金属ナノ粒子, 多孔質結晶などを実現する有望な自己組織化戦略となりつつある<sup>[23]</sup>. しかし, 速度の速い成長様式がゆえに, 外形, サイズ, 配向などの制御は未だ困難であり, デンドリティックな結晶成長制御の低い自由度の克服が課題となっている. 本研究では, 面性キラリティをもつ  $\pi$  共役分子が, リビングかつ単一軸方向へのデンドリティックな結晶成長を経て, 器のトポロジーをもつマイクロ単結晶を形成することを見出した.

面不齊な[2,2]パラシクロファンを中心骨格とする  $\pi$  共役分子(**(S<sub>p</sub>)-CP**(図 11a)ならびに**(R<sub>p</sub>)-CP**<sup>[24]</sup>)のエタノール過飽和溶液(1.0 mg mL<sup>-1</sup>)を調整し, 石英基板上に滴下して溶媒を蒸発させることで基板状での自己組織化を検討した. 基板表面の SEM 観察の結果, マイクロ結晶の形成を確認した. 形成した結晶は, 逆六角錐の中心に凹な空孔を形成したお椀型の形状を示し, 基板に対して垂直な方向へ異方的な成長をしていた(図 11b). このマイクロ結晶 1

粒子の単結晶 X 線構造解析を試みた結果, **(S<sub>p</sub>)-CP** と**(R<sub>p</sub>)-CP** は共に六回対称の逆格子点を示し, それぞれ空間群  $P6_5$  と  $P6_1$  に帰属されるデンドリティックな単結晶であることが明らかになった(図 11b). 分子間相互作用の詳細な解析の結果, 分子は  $\pi$ - $\pi$  相互作用と C-H/O 水素結合を介して  $ab$  平面に 2 次元シートを形成し,  $c$  軸に方向に C-H/O 水素結

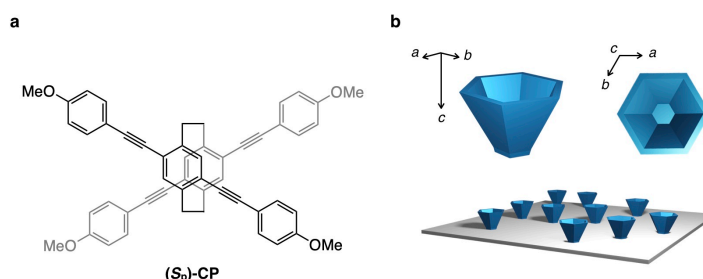


図 11. (a) **(S<sub>p</sub>)-CP** の分子構造. (b) 基板状に形成した自己組織化お椀型マイクロ結晶の模式図と結晶構造解析に基づくお椀型マイクロ結晶の結晶方位.

合を介した積層構造を構築していることが明らかになった。また、マイクロ結晶は(001)面で基板と接着し、側面は{102}面に対応していた。マイクロ結晶が形成した基板の粉末 X 線回折(XRD)パターンを測定した結果、 $2\theta = 27.5^\circ$ (面間距離  $d = 3.2 \text{ \AA}$ )にのみ強い回折ピークが観測された。この回折ピークは単結晶構造の面指数(0012)に対応し、基板上に形成したほぼ全てのお椀型マイクロ結晶が結晶格子  $c$  軸を基板に対し垂直に配向させていることを確認した。

基板上のお椀型マイクロ結晶形成は基板の広い範囲で高い単一粒径分散性を示した。結晶成長プロセスの詳細な挙動を把握するため、蛍光顕微鏡下で( $S_p$ )-CP の結晶成長を追跡した。その結果、過飽和溶液の滴下から核生成、成長、停止の一連の過程が 15 秒未満で一斉に進行し、その間、結晶は広範囲に渡りサイズの均一性(PDI < 0.02)を保ち成長するというリビングな特徴が確認された。さらに、結晶成長途中における構造体の SEM 観察と溶液の蛍光強度の経時変化の包括的な解析の結果、お椀型マイクロ結晶は、六角プレートの成長、頂点の優位的成長、そして側面の充填成長という過飽和度の変化に依存した成長様式の変遷を経て構築されていることを明らかにした(図 12a, b)。

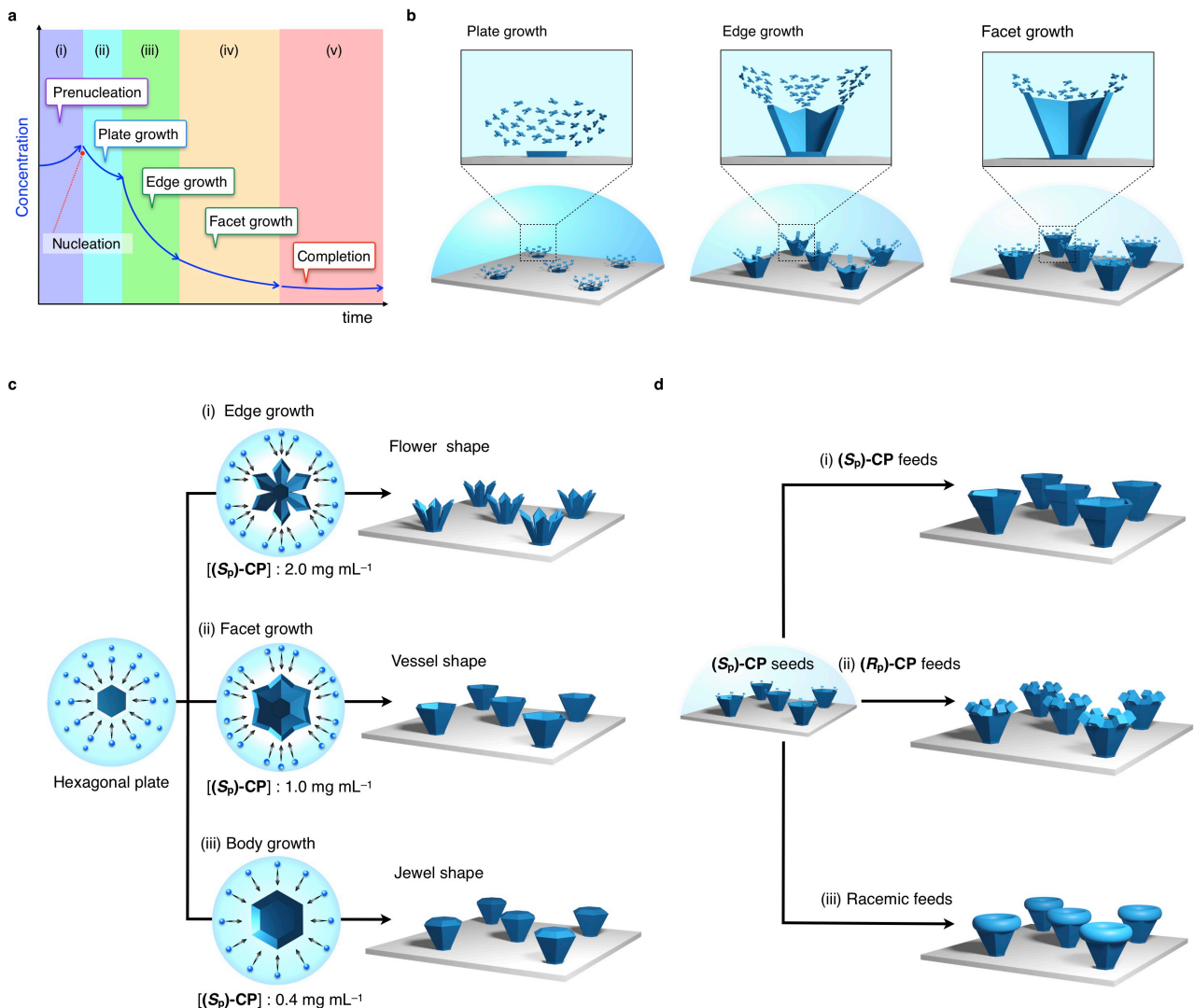


図 12. (a) お椀型マイクロ結晶成長における成長様式の時間変遷模式図. (b) 六角プレート、頂点の優位成長、壁面形成における分子集合の模式図. (c) 異なる過飽和濃度におけるマイクロ結晶の形状制御と実験結果に基づく模式図. (d) キラル選択的な階層的結晶成長と実験結果に基づく模式図.



溶液の過飽和度に依存する成長様式を利用して、マイクロ結晶の更なる形状制御を検討した。お椀型マイクロ結晶の形成濃度( $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ )よりも低濃度( $0.4 \text{ mg mL}^{-1}$ )と高濃度( $2.0 \text{ mg mL}^{-1}$ )で自己組織化を行った結果、それぞれ凸面型と分岐型の六回対称性マイクロ結晶の形成を確認し、過飽和度の変調によるデンドリティック結晶の形状制御に成功した(図 12c)。さらに、形成したお椀型マイクロ結晶に対し同一のキラリティの過飽和溶液を添加した結果、二重に成長したお椀型マイクロ結晶が形成した一方で、ラセミ体またはキラリティが異なる場合には、不連続な凝集体の形成に至った(図 12d)。この結果は、お椀型マイクロ結晶の縁はキラリティを認識し更なる成長を促す活性部位である事を意味し、末端活性というリビングのもう一つの特徴を備えていることを明らかにした。

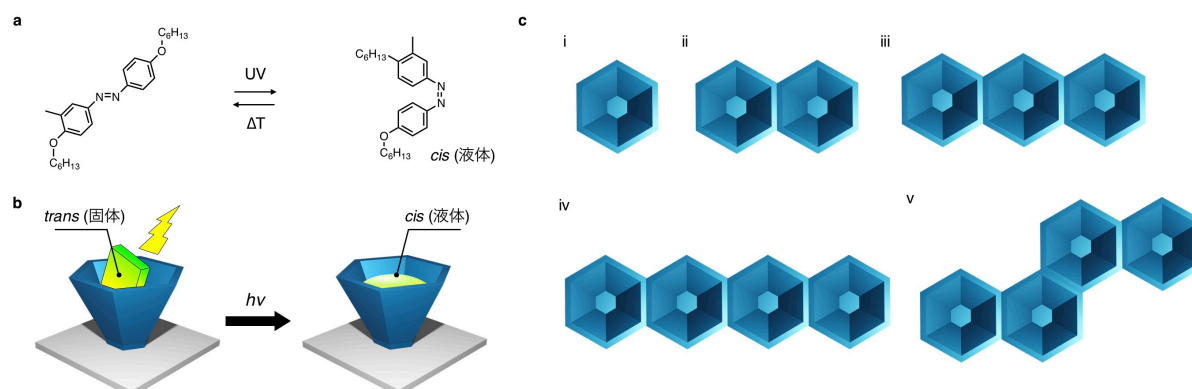


図 13. (a) 固体-液体相転移をともなう AZO の光異性化反応. (b) お椀型マイクロ結晶空孔部に挿入した AZO 微結晶の紫外線照射前ならびに照射後の模式図. (c) 確認された多環芳香族炭化水素を模した結晶集積体の模式図.

マイクロ結晶の空孔を利用し、微小体積の流動体を制御する器としての機能を検討した。モデルとして、紫外線照射により固体(*trans*)と液体(*cis*)の相転移を示すアゾベンゼン誘導体(AZO)の光異性化反応を用いた(図 13a)<sup>[25]</sup>。マイクロ結晶の空孔に挿入した AZO の微結晶へ紫外線を照射した結果、空孔内での光異性化反応の制御を実証した(図 13b)。この他にも、ポリマー粒子の熱融解、溶媒による溶解など、微量な体積の液体を扱うマイクロカップとしての機能を見出した。また、この単分散性の高い六回対称マイクロ結晶は敷き詰めが可能な幾何形状をもつ。基板上では、多環芳香族炭化水素を模した結晶集積体の形成を確認しており、自己組織化マイクロ結晶の更なる高次集積化が期待できる(図 13c)。

## 第 6 章 結言

本論文では、マイクロメートルスケールでの精巧な  $\pi$  共役分子集積材料のボトムアップ構築とその機能に関する研究を行なった。第 2 章と第 3 章では、キラル  $\pi$  共役ポリマーがもつ「液晶」という超分子的な異方性と「液滴」という高分子の等方的な自己組織化挙動が協奏したことで、異方的な CPL や WGM 共鳴発光を放射する自己組織化マイクロ球体の作製に成功した。第 4 章では、異なる  $\pi$  共役ポリマーブレンド液滴におけるポリマー相分離が液滴に異方性をもたらすことで、球対称性を破る異方的なパッチ状コロイドへの自己組織化を実証した。第 5 章では、面性キラリティをもつ  $\pi$  共役分子の基板状での核生成と速度論的な結晶成長を制御することで、カップ状のマイクロ結晶のリビングかつ一軸異方的な構築を見出した。これらの精巧な自己組織化マイクロ構造体は、分子ならびに超分子スケールで現れる分子集積挙動の進行を適切に制御した結果達成されたものであり、従来の一辺倒な自己組織化では成し得

なかった新しい分子集合体と機能をマイクロメートル領域で実現した。本論文は、分子集積材料のボトムアップ構築技術の確立に向けた更なる基礎理解に貢献すると同時に、より精巧な集積化制御と機能創発に向けた新たな道を切り拓くものである。

[参考文献]

- [1] H. D. Yu, M. D. Regulacio, E. Ye, M.-Y. Han *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6006–6018.
- [2] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [3] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp *Science* **2012**, *335*, 813.
- [4] O. Dumele, J. Chen, J. V. Passarelli, S. I. Stupp, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907247.
- [5] T. Christoff-Tempesta, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 447-454.
- [6] N. Nishizawa, B. Al-Qadi, B. T. Kuchimaru, *J. Biophotonics* **2020**, e202000380.
- [7] D.-Y Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **2006**, *49*, 505-508.
- [8] J. Ni et al., *Science* **2021**, *374*, eabj0039.
- [9] J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445-3452.
- [10] D. D. Nuzzo *et al.*, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713–12722.
- [11] S. Kushida *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4580–4586.
- [12] O. Oki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8772–8779.
- [13] Y. Yan *et al.*, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3627–3638.
- [14] K. Tabata *et al.*, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 59202.
- [15] D. Okada *et al.*, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1801–1808.
- [16] P. Oswald, A. Dequit, G. Poy, *Liq. Cryst. Rev.* **2019**, *7*, 142–166.
- [17] O. O. Prishchepa, V. Ya. Zyryanov, A. P. Gardymova, V. F. Shavanov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, *489*, 410–419.
- [18] P. Van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen, *J. Membr. Sci.* **1996**, *117*, 1–31.
- [19] S. Alberti, A. Gladfelter, T. Mittag *Cell* **2019**, *176*, 419-434.
- [20] W. Li, H. Palis, R. Merindol, J. Majimel, S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 1955–1976.
- [21] K. H. Ku, Y. J. Kim, G. -R. Yi, Y. S. Jung, B. J. Kim, *ACS Nano* **2015**, *9*, 11, 11333–11341.
- [22] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Grow. Des.* **2003**, *3*, 711-716.
- [23] Z. Yang *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908108.
- [24] M. Gon, Y. Morisaki, R. Sawada, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2291-2298.
- [25] Y. Norikane *et al.*, *Organic letters* **2014**, *16*, 5012-5015.