

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トリプチセン超分子足場を用いた 電子系機能団および 共役高分子の二次元集積化と光・電子物性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	福光真人
Author(English)	Masato Fukumitsu
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第228号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,富田 育義,吉沢 道人,岡本 敏宏,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第228号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

論文題目：トリプチセン超分子足場を用いた π 電子系機能団および π 共役高分子の二次元集積化と光・電子物性に関する研究

近年、グラフェンをはじめとした二次元材料が注目されており、それに伴い、 π 電子系機能団の二次元集合体が発現する光・電子物性を探求することへの関心が高まっている。しかしながら、分子の自発的な構造化によって二次元集合体を構築することは容易ではない。分子ユニットを特定の次元性に配置する方法として超分子足場が提案されている。超分子足場とは、化学修飾を施してもそれ特有の集合構造の形成を保證する分子ビルディングブロックである。著者の所属する研究室では、長鎖アルコキシ基を有する三脚型トリプチセン誘導体が「二次元入れ子構造 + 一次元積層構造 (2D+1D 構造)」からなる集合構造を与えるとともに、様々な機能団を二次元に集積化させる超分子足場として機能することを報告している。本研究では、三脚型トリプチセンを二次元超分子足場として用いた π 電子系機能団および π 共役高分子の二次元集積化とそれらの光・電子物性に着目した機能を開拓した。本博士論文は、優れた光・電子物性を発現するアセン類やポリチオフェン、フラレーンを対象とした二次元集積化とそれらの物性の解明を目的とした研究について述べたものであり、全七章から構成されている。

第一章「序論」では、 π 電子系分子や π 共役高分子の構造-物性相関、ならびに超分子足場の概念とそれを用いた分子ユニットおよび高分子の集積化について概説し、本研究の目的と意義について述べた。

第二章「アセン修飾トリプチセン誘導体の合成と集合構造」では、アセン類であるペンタセンとアントラセンに三脚型トリプチセン超分子足場をサンドイッチ型に修飾した誘導体の合成と熱物性、集合構造について述べた。詳細なX線回折測定から、どちらの誘導体も固体およびキャストフィルム中において、トリプチセン超分子足場の二次元集合化によってアセン類からなる二次元アレイを形成することを見いだした。

第三章「アセン修飾トリプチセン誘導体の二次元集合体の一重項分裂特性」では、アセン修飾トリプチセン誘導体のキャストフィルムを対象に、分光学的手法を用いて一重項分裂特性を詳細に検討した結果について述べた。フェムト秒過渡吸収分光測定の結果、クロモフォア間で十分な電子的な相互作用を形成するペンタセン修飾トリプチセン誘導体は、高速かつ効率的な一重項分裂による励起一重項状態から励起三重項対の生成と、それに続く二つの励起三重項状態への効率的な解離を示すことを明らかにした。一方、クロモフォア間に電子的な相互作用が働かないアントラセン修飾トリプチセン誘導体では、一重項分裂は観測されなかった。三脚型トリプチセンを超分子足場として用いる本アプローチによって、効率的な一重項分裂の発現に求められる「クロモフォア同士の十分な軌道の重なり」と「クロモフォア周りにコンフォメーション変化を許容する空間」の両方を満たす集合構造へと π 電子系分子ユニットを集積化できること示した。

第四章「トリプチセン修飾ポリチオフェンの合成と自己集合挙動」では、ポリチオフェン

の 3 位に側鎖を介して三脚型トリプチセン超分子足場を置換した π 共役高分子の合成と集合構造について述べた。この系では、トリプチセンにより誘起される構造化により、 π 共役鎖の平面性の向上とともに、主鎖周りにドーパントを収容できる空間の創出を期待した。トリプチセンの含有量やモノマーの官能基の種類に着目して計四種類のトリプチセン修飾ポリチオフェンを合成した。粉末 X 線回折測定により、全ての系でトリプチセン超分子足場の二次元集合化によってポリチオフェンが構造化することを明らかにした。モノマーとして 3-メチルチオフェンを含むトリプチセン修飾ポリチオフェンにおいては、形成した二次元集合構造が一次元積層した集合構造を形成することを示した。

第五章「トリプチセン修飾ポリチオフェンの化学ドーピング特性と電子および電気的性質」では、各種ホールドーパントを用いたトリプチセン修飾ポリチオフェンのキャリアドーピングに関する検討と、それらの集合構造と電気伝導特性について述べた。種々のドーパントを用いてキャリアドーピングを施した場合においても、それらの二次元構造は保持され、さらにポリチオフェンの主鎖周りに対アニオンが収容されることを見いだした。さらに、ドーピングフィルムは比較的良好な電気伝導率を示すことを明らかにした。これらの結果は、導電性高分子の導電性を決定づける対アニオンの位置を制御する上で有用な知見を提供するものである。

第六章「フラーレン修飾トリプチセン誘導体の合成と集合構造」では、側鎖であるテトラエチレングリコールの数が異なるフラーレン修飾トリプチセン誘導体を合成し、その熱物性と集合構造に関する検討を述べた。二本のテトラエチレングリコール鎖を修飾したフラーレン修飾トリプチセン誘導体は固体状態でクロロホルム蒸気に曝すことにより、バイレイヤー型の二次元集合構造を形成することを見いだした。この集合構造において、フラーレン同士が近接しており、優れた導電性や熱電変換特性の発現が期待される。

第七章「総括」では、本研究で得られた結果について総括した。