

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	福光 真人		審査員主査： Chief Examiner	福島 孝典

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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証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ブチセン誘導体が「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、三脚型トリブ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「アセン修飾トリブ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ブ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、トリブ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「アセン修飾トリブチセン誘導体の二次元集合体の一重項分裂特性」では、アセン修飾トリブ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ブチセン誘導体は、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ブチセン誘導体では、一重項分裂は観測されなかった。三脚型トリブ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「トリブ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ブ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、トリブ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。トリブ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ブ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、全ての系でトリブ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ブ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「トリブ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ブ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「フラレン修飾トリブ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レン修飾トリブ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レン修飾トリブ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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 福光 真人
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
審査員主査： 福島 孝典
Chief Examiner

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Two-dimensional (2D) assemblies consisting of π -electronic systems have attracted increasing attention in a wide range of areas, because of their potential to exhibit particular properties arising from the dimensionality. However, it is rare for molecules to spontaneously assemble into a 2D structure. Our group has recently reported that tripodal triptycene derivatives not only form highly ordered assemblies with a “2D hexagonal packing (2D)+1D stacking (1D)” structure but also serve as supramolecular scaffolds to align various molecular units in two-dimensions. The author has demonstrated two-dimensional assemblies of π -electronic chromophores and π -conjugated polymers by using tripodal triptycene as a 2D supramolecular scaffold and elucidated the photoelectronic and electronic properties of these 2D structures.

Chapter 1 describes the background and a brief summary of the present study.

Chapter 2 focuses on the synthesis and self-assembled structure of acene-appended triptycene derivatives. Detailed X-ray diffraction analysis revealed that acene-appended triptycene derivatives form 2D arrays of acenes units such as pentacene and anthracene by two-dimensional assembly of triptycene supramolecular scaffolds.

Chapter 3 describes the singlet fission properties of acene-appended triptycene derivatives in the film state. Detailed steady-state spectroscopic and time-resolved spectroscopic analysis revealed that the 2D arrays that result from a pentacene-containing system exhibit fast and efficient singlet fission properties.

Chapter 4 presents the synthesis of polythiophenes having tripodal-triptycene supramolecular scaffolds in the side chains. The thermal properties and self-assembled behavior of triptycene-appended polythiophenes are also discussed.

Chapter 5 focuses on the self-assembled structure and electrical conduction properties of triptycene-appended polythiophenes after chemical doping. Triptycene-appended polythiophene forms a two-dimensional structure upon chemical doping with counter anions accommodated in the side-chain region. This results in relatively high electrical conductivity.

Chapter 6 describes the synthesis and self-assembled structure of fullerene-appended triptycene derivatives with a reduced number of tetraethylene glycol (TEG) chains. The fullerene-appended triptycene derivative with two TEG chains was found to form the desired bilayer “2D+1D” structure.

In Chapter 7, the concluding remarks of the present Ph.D study are presented.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).