

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	福光 真人	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	福島 孝典	教授	庄子 良晃	准教授
	審査員	富田 育義	教授		
		吉沢 道人	教授		
岡本 敏宏		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は、「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」と題し、日本語で書かれ、全七章から構成されている。近年、 π 電子系分子を用いた二次元集合体の構築やその光電子機能への関心が高まっているが、合理的に分子を二次元集積化させる方法論は確立されていない。本論文では、優れた二次元集積化能を示す三脚型トリプチセンを超分子足場とする方法論により、 π 電子系分子や π 共役高分子を二次元集積化した構造体を創製し、それらの物性について検討した結果がまとめられている。

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ている。

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設計、合成、およびそれらが形成する集合体の構造について詳述している。粉末 X 線回折測定から、いずれの誘導体も、固体状態およびキャストフィルムにおいて、トリプチセン足場の二次元集積化によりアセンクロモフォアの二次元アレイを形成することを明らかにしている。

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、フェムト秒過渡吸収分光法を含む種々の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ている。ペンタセン誘導体の集合体では、クロモフォア同士が電子的に相互作用する結果、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が起こる。一方、アントラセン誘導体の集合体では、クロモフォア間に有効な相互作用がなく、一重項分裂を示さない。これにより、トリプチセンを超分子足場とする手法により、効率的な一重項分裂の発現に必要な「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」を両立する集合構造へと π 電子系分子ユニットを集積できることを実証している。

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、トリプチセン超分子足場により誘起される構造化によって 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する空間を創出することを目的に、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 共役高分子を合成し、それらの集合化挙動について検討した結果について述べている。トリプチセンの含有量やモノマーの官能基の種類を考慮し、計四種類のトリプチセン修飾ポリチオフェンを合成している。構造解析の結果から、全ての系でポリチオフェンが二次元的に集合化することを示している。モノマーとして 3-メチルチオフェンを含む系では、二次元集合構造が一次元積層した、トリプチセン超分子足場が誘起する特徴的な構造形態をとることを見いだしている。

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、その結果得られた集合体の構造と電気伝導特性について述べている。種々のドーパントによりキャリアを導入した場合でも、中性状態で見られる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明らかにしている。電気物性の評価から、ドーパしたポリマーのフィルムが比較的良好な電気伝導性を有することを示している。

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、柔らかいテトラエチレングリコールを側鎖とするフラーレン修飾トリプチセン誘導体の合成と集合化挙動に関する検討結果が述べられている。側鎖が二本の系では、固体状態でクロロホルム蒸気にさらすことで、バイレイヤー型の二次元集合構造の形成が示されている。この集合体中でフラーレン同士が近接していることを明らかにしており、この特徴から、適切なキャリアドーピング処理により優れた電気伝導性や熱電変換特性の発現が期待されることを議論している。

第七章「総括」では、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、本研究では、三脚型トリプチセン超分子足場を用いたアプローチにより、 π 電子系機能団や π 共役高分子を合理的に二次元集積化する手法を確立するとともに、クロモフォアや高分子鎖周りの空間を含めた集合体設計の新概念を提唱した。さらに本研究は、 π 電子系機能団からなる二次元集合体の物性解明を通じて、有機エレクトロニクスやエネルギー変換材料などへの応用展開の可能性も示すものであり、理學上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。