

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	三脚型トリプチセンを基盤とした高秩序大面積有機薄膜の設計と機能に関する研究
Title(English)	Study on the design and functions of the organic thin films with macroscopic structural order based on the tripodal triptycenes
著者(和文)	清木規矢
Author(English)	Noriya Seiki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10423号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,小泉 武昭,小坂田 耕太郎,宍戸 厚,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10423号, Conferred date:2017/3/26, 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

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	清木規矢		指導教員(主)： Academic Advisor(main)	福島孝典
			指導教員(副)： Academic Advisor(sub)	小泉武昭

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「三脚型トリブチセンを基盤とした高秩序大面積有機薄膜の設計と機能に関する研究」と題し、分子の自己集合により高秩序大面積有機薄膜を構築するための方法論の開拓を目的として、構造秩序の長距離伝搬を可能にする新たな集合化モチーフを考案し、このコンセプトを具現化する分子として設計した三脚型トリブチセンが形成する薄膜の集合構造および特性について研究した成果をまとめたものである。

第一章では、分子集合膜の大面積での配列・配向構造の制御方法の概略を記載するとともに、三脚型トリブチセン誘導体の設計について記載した。高秩序大面積有機薄膜の構築へ向けて、二次元平面における分子・分子集合体の空間充填構造について考察し、3枚羽プロペラユニットの入れ子状相互貫入による2次元ヘキサゴナル構造を考案した。この構造では、ドメイン境界形成の原因となるような、並進および回転運動が制限され、構造秩序の長距離伝搬が可能になると期待した。規則的な2次元構造が形成できれば、その1次元積層化による「2次元(入れ子状ヘキサゴナル構造)+1次元(積層構造)」構造に基づいて3次元空間が高秩序に充填されると考えた。この空間充填デザインを具現化する分子として、三枚羽プロペラ構造を有するトリブチセン分子に着目し、トリブチセン骨格に位置選択的に長鎖アルキル鎖を導入した三脚型トリブチセン誘導体を設計した。

第二章「大面積高秩序構造を有する有機薄膜の合理的合成」では、長鎖アルキル置換三脚型トリブチセンが形成する大面積高秩序構造を有する有機薄膜の作製および特性について述べた。バルク固体状態の三脚型トリブチセン誘導体の集合構造の検討から、三脚型トリブチセン誘導体が考案した「2次元(入れ子状ヘキサゴナル構造)+1次元(積層構造)」モチーフを形成することを見出した。さらに、加熱溶融状態からの冷却により作製した薄膜がセンチメートル規模でモノドメイン構造を形成することを示し、第一章で提唱したコンセプトを実証した。また、スピノコートや真空蒸着法により成膜することで、三脚型トリブチセンが様々な基板上で完全に配向した分子薄膜を形成することを示した。さらに、真空蒸着法により構築した薄膜がセンチメートル規模でモノドメイン構造を有することを明らかにした。また、三脚型トリブチセン薄膜が高い配向規則性からもたらされる異方的光吸収特性を有すること、および絶縁層を経由する異方的キャリア輸送特性を有することを示した。

第三章「自発的な溶媒分子の取り込みを駆動力として仕事をさせる配向膜」では、内部ジアセチレン部位を有するアルキル側鎖を導入した三脚型トリブチセンが、有機溶媒蒸気の取り込みを駆動力として異方的かつ可逆に層間距離を伸縮する配向分子膜を形成するという発見について述べた。バルク固体状態の新規三脚型トリブチセンの集合構造の検討から、この分子が「2次元+1次元」構造を形成することを見出した。さらに、ジアセチレン置換三脚型トリブチセンが「2次元+1次元」構造を保ったまま、ある種の有機溶媒分子をその層間に取り込みゲル化することを見出した。また、有機溶媒蒸気存在下においても、バルク固体状態のジアセチレン置換三脚型トリブチセンはその層間にのみ溶媒分子を取り込み、異方的かつ可逆的に層間長を伸長させることを明らかにした。さらに、この三脚型トリブチセンがスピノコート法や真空蒸着法により成膜することで、基板上に完全に配向した分子膜を形成することを示した。ジアセチレン置換三脚型トリブチセンから構成される薄膜を有機溶媒蒸気にさらすと、有機溶媒分子が「2次元+1次元」構造の層間にのみ取り込まれ、層間距離が異方的かつ可逆に伸長することを見出した。配向膜の熱重合についても検討し、配向構造を維持した溶媒に不溶な薄膜の形成を示した。原子間力顕微鏡の技術を駆使することで、この重合膜が異方的かつ可逆に膜厚を伸長する際の力学的パラメーターおよび仕事量を定量的に算出した。

第四章「環拡張三脚型トリブチセンの集合化挙動と励起ダイナミクス」では、三脚型トリブチセンのトリブチセン部位を環拡張した環拡張三脚型トリブチセン誘導体を構築し、集合構造と物性の相関について述べた。三脚型トリブチセンのベンゼン環をキノキサリン骨格に基づいて拡張した、二種類の環拡張三脚型トリブチセン誘導体を合成し、導入するアルキル側鎖と環拡張したトリブチセン骨格の体積バランスの違いにより異なる集合構造が形成されることを示した。さらに、同じ骨格を持ちながら異なる集合構造を形成する二つの環拡張三脚型トリブチセン誘導体の薄膜状態における、励起ダイナミクスおよびキャリア伝導性が明確に異なることを示し、集合構造と物性の相関を明らかにした。

第五章では、本論文を総括した。

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、東工大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 Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	清木規矢		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	福島孝典
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	小泉武昭

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This doctoral thesis entitled “Study on the design and functions of the organic thin films with macroscopic structural order based on the tripodal triptycenes” describes the development of a rational design strategy for functional organic thin films with high structural integrity at macroscopic length scales.

In Chapter 1, general methods and significance of controlling molecular alignments in organic films are first summarized. Second, based on geometrical consideration for tessellation, a rational design strategy for realizing a large-area domain-boundary free organic thin film is proposed, in which a “2D + 1D” assembly structure composed of the 2D nested hexagonal packing of tripodal triptycene derivatives plays a key role. 1D stacking of such 2D hexagonal arrays is considered beneficial for achieving a perfectly oriented film with 3D structural integrity.

Chapter 2 describes the synthesis and self-assembly behavior of tripodal paraffinic triptycenes that was designed to substantiate the strategy. The assembly structures and properties of the triptycenes in the bulk solid and thin film states are detailed, which demonstrates that the tripodal paraffinic triptycenes provide an excellent molecular building block to form a “2D + 1D” assembly structure. By virtue of this unique structuring capability, a domain-boundary free, macroscopic molecular thin film can be obtained using spin-coating and vacuum evaporation. The thin films of the triptycenes are proven to show particular charge-transport properties as well as ability to modify surfaces of solid substrates.

Chapter 3 describes the synthesis and self-assembly behavior of a tripodal triptycenes with diacetylene-containing side chains. This chapter also focuses on an unexpected finding that thin films of this triptycene derivative undergo an anisotropic and reversible expansion/contraction motion upon spontaneous adsorption of organic vapors.

In Chapter 4, the design and synthesis of  $\pi$ -extended tripodal paraffinic triptycenes are described. Depending on the substitution pattern of the paraffinic side chains, the  $\pi$ -extended triptycenes assembles into a particular structure through different nested packing. In this chapter, the conducting properties and excited-state dynamics of  $\pi$ -extended triptycene films are also shown.

Chapter 5 describes the conclusions of this doctoral thesis, which include the summary and scopes of the present study.

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、東工大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 Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).