

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Functional Molecular Systems by Structurally Elaborated Triptycenes
著者(和文)	LeungKing Chi
Author(English)	King Chi Leung
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10425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,富田 育義,金原 数,山田 陽一,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10425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)	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		Leung King Chi	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	福島孝典	教授	審査員	布施新一郎	准教授
	審査員	富田育義	教授		小泉武昭	准教授
		金原 数	教授			
		山田陽一	特定准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Development of Functional Molecular Systems by Structurally Elaborated Triptycenes」と題し、1,8,10,13 位に置換基を有する種々のトリプチセン誘導体の自己集合挙動や、それによってもたらされる集合体の機能について論じたものである。本論文は英文で記述され、全六章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、本論文の主題である剛直な三枝羽分子トリプチセンに関する過去の研究例を紹介するとともに、本研究の鍵化合物である 1,8,10,13 位置換トリプチセン誘導体の設計について述べている。

第二章「Triptycene-Based Supramolecular Scaffold for Tailoring the Two-Dimensional Arrays of Fullerene into Organic Thin Film」では、1,8,13 位に長鎖アルコキシ基を有する三脚型トリプチセンが、自己集合化により「2 次元 (トリプチセンの入れ子状集積化) + 1 次元 (アルキル基を介した層状構造)」として特徴付けられる秩序構造を大面積で形成するという、当研究室で得られている知見を発展させ、アルコキシ基側鎖とは反対側の橋頭位に官能基化が可能な末端アセチレンを導入した新規トリプチセンの設計ならびに、超分子足場としての応用について述べている。末端アセチレンおよびアセチレン末端に電子輸送機能を有する C₆₀ を導入した誘導体を合成し、その自己集合挙動を検討した結果、これらが既報の三脚型トリプチセンと同様、様々な基板上で自己集合し高秩序構造をもつ薄膜を与えることを示した。時間分解マイクロ波電導度測定により、得られた C₆₀ 集積膜が分子集合構造の特徴を反映し、異方的な電導特性を示すことをも明らかにしている。さらに、この C₆₀ 集積膜を活性層として用いた有機電界効果トランジスタにおいて、ソースドレイン電極間距離が広がるほど移動度が向上するという特異な挙動を見出している。その要因として、トリプチセン超分子足場により得られた C₆₀ 集積膜のドメインサイズがソースドレイン電極間距離よりも大きく、電極間でドメイン境界の影響を受けないためと考察している。

第三章「Triptycene-Based Supramolecular Scaffold for Tailoring the Two-Dimensional Arrays of *p*-Type Semiconducting Molecular Units into Organic Thin Film」では、第二章で開発した橋頭位置換三脚型トリプチセンに、正孔輸送性の機能団である benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) を導入した誘導体の合成と、その集合化挙動について述べている。トリプチセンの分子半径よりも小さい BTBT を導入した誘導体においても、三脚型トリプチセンに特徴的な「2 次元+1 次元」構造形成による大面積自己集合化が起こることを見出している。第二章と本章の検討結果に基づき、アセチレン部位を橋頭位に有する三脚型トリプチセンが、機能団を高度な構造秩序をもって集積化させる超分子足場として機能することを示した。

第四章「Unidirectional Alignment of Supramolecular Polymer Tailored by Triptycene-Based Supramolecular Scaffold」では、カルボン酸イオンを有する 1,8 位置換トリプチセン誘導体の設計、合成と、その水中での自己集合挙動の検討結果について述べている。この新規トリプチセン誘導体が、水中でファイバー状の一次元構造体へと自己集合することを見出し、詳細な X 線回折実験から、トリプチセンがこのファイバー内で入れ子状に集合していることを明らかにしている。さらに、このファイバーの溶液を流動させながら CaCl₂ 溶液へ展開すると、巨視的に配向の揃ったファイバーの集合体得られることも見出し、その光学的異方性についても議論している。分子集合体の配向制御は重要な課題であり、分子設計と簡便な手法で実現していることは特筆すべきである。

第五章「Development of a Rigid Bulky Monophosphine Ligand from Asymmetrically Substituted Triptycene Skeleton」では、1,8 位に異なる置換基を有するキラルなトリプチセンを基本骨格とし、特徴的な骨格を有する不斉モノホスフィンリガンド (1-methoxy-8-diphenylphosphinotriptycene) を開発し、パラジウム触媒反応への応用について述べている。例えば、鈴木-宮浦クロスカップリングがこのモノホスフィンリガンドと Pd(OAc)₂ を数十モル ppm 程度用いるだけで定量的に進行することから、このリガンドの高い触媒活性を実証している。光学分割したトリプチセンリガンドを用いたスチレンへの不斉ヒドロシリル化反応では、58% ee という比較的高い不斉収率を実現している。これはトリプチセンを基本骨格とした不斉配位子の初めて不斉触媒反応である。修飾基の継続的な検討により、さらに優れた配位子の開発につながる可能性について言及している。

第六章「Conclusion」では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、本研究は、構造的に作り込まれた種々の新規トリプチセン誘導体の合理的設計を通じ、機能団を合目的的に集積化するための超分子足場や触媒配位子の新たなモチーフを提供するものである。これらの成果は、機能性有機材料の開発に大きく寄与する可能性を有しており、理学的に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。