

氏名(本籍)	しょうむら 正村 亮(長野県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6037号
学位授与年月日	平成24年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	特異構造を有する π 共役系分子の合成と機能に関する研究

主査	筑波大学教授	博士(工学)	青柳隆夫
副査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	田口哲志
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	竹内正之
副査	物質・材料研究機構	博士(工学)	樋口昌芳
	グループリーダー		

論文の内容の要旨

分子構造と物性・機能とは低分子、高分子に関わらず密接に関係している。例えば同一元素のみから構成されるグラフェンやカーボンナノチューブ、ダイヤモンドなどは、その次元と構造が変化すると物性が劇的に変化する。すなわち、目的の機能を指向した精密な分子設計によって、望みの機能の発現が期待できることを示している。

有機化合物は、軽量、コンパクト、フレキシブルな材料を構築できる可能性がある物質群である。とりわけ π 共役系有機分子は、精密な分子設計を施すことによって、特異な光学的特性を示すこと、 π 結合に由来する剛直な骨格を有すること、また優れた導電性を示すことが特徴として挙げられ、次世代のエレクトロニクス材料の中心となりうる材料である。このような π 共役系有機分子を機能性材料として用いるために重要なことは、目的とする機能を指向した緻密な分子設計に他ならない。本論文では、 π 共役系有機分子の構造を制御することで発現する新規な物性、機能について検討し、分子レベルで構造が制御された機能性材料の創製を目指した。

第2章では、新規な有機配位子を有する機能性金ナノ粒子の合成と、電気化学手法を用いた金属イオンセンシング特性について報告した。環状フェニルアゾメチン(CPA)のE型、Z型イミンの構造上の性質の違いを利用した合成法を利用することで、酸化還元活性な金ナノ粒子(Au-CPA)が得られた。また、得られたAu-CPAをセンシングプローブとして用いることで、酸化還元電位の変化より各種金属イオンの定量が可能となった。これは特異構造を有する有機分子の特性を生かした新規材料であると言える。本研究での結果は単にセンシング材料を示しただけでなく、無機材料と有機材料を複合化する新規な手法を示したと言え、今後ハイブリッド材料や表面化学の分野において活用されることが期待される。

第3章では、キラルな3回対称ケージ状化合物(PACs)を合成し、その構造上の特徴について議論した。PACsはキャップ部位、軸部位、パネル部位から構成されており、このパネル部位であるフェニル基は溶液中にて自由に回転している。一方でキャップ部位やイミン結合で構成されている軸部位は剛直であり、自由

に回転可能な部位を持ちながらも、化合物全体としてのキラリティーに変化は見られず、298 K ~ 343 K において安定な骨格を有していることを報告した。生体内においては、「鍵と鍵穴」に例えられるように非常に高度な分子認識能の発現によって我々の生命活動が営まれている。このような高度な認識能は目的の分子のみをターゲットとした精密なサイズ、形状に由来するものである。本研究で報告したキラルケージ分子は、様々な環境下において構造変化が少ないキラルレセプターとして、精密な認識能の発現が期待できる。また π 共役系に由来する光学特性、電気化学特性を有することからその検出方法においても幅広く、今後医学、創薬分野における基礎研究において貢献できると考えられる。

第4章では、導電性の高分子主鎖が絶縁体によって覆われている Insulated Molecular Wires (IMWs) を用いて、ポリマーフィルム中での導電性高分子鎖のドーピングレベルとキャリア種との相関関係について報告した。従来の導電性高分子においては、ポリマー鎖間の相互作用が強く働くため、導電性高分子鎖1本の中で生成するキャリア種が明確に区別できず平均値として観測されていた。本研究ではIMWsを用いることで、導電性高分子鎖1本1本の中で生成するキャリア種を実験的に、明確に区別された種として捉えることに成功した。本研究で得られた知見は、導電性高分子における電荷輸送メカニズムを解明する有力な情報となるだけでなく、分子導線のようなエレクトロニクス材料としての利用も考えられる。従って、大容量デバイスの小型化が期待される有機エレクトロニクス分野の更なる躍進の足がかりになり得る。

以上、本研究では分子構造を精密に制御することで、2章、3章では低分子において、4章については高分子において新規な物性、機能を発現する例を明かに示した。またそれにより有機化学の垣根を超えたハイブリッド材料、医学、エレクトロニクスといった各分野への応用の可能性を示すことができた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

近年、 π 共役系分子種が特異な電子・光機能を発現することから、 π 共役系分子を利用した軽量、コンパクト、フレキシブルな電子デバイス構築に関する応用研究が盛んに行われている。著者は π 共役系分子の構造を制御することで発現する機能に着目し、特異構造を有する低分子、高分子を合成し、それぞれの物性、機能を検討した。その結果、有機・無機ハイブリッド材料への金属イオンセンシング能の付与、精密な認識能が期待されるケージ状化合物の構造特性の解明、ならびに導電性メカニズム解明に資するキャリア種の明確な同定など新たな知見を得る事に成功した。 π 共役系分子の構造を制御することで発現する機能に関する本研究成果は、今後有機エレクトロニクスをはじめとした機能性有機材料の分野の発展に寄与するものと考えられる。

平成24年2月15日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。