Osaka University Knowledge Archive

Title	Constructions and Properties of Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives
Author(s)	Shigemitsu, Hajime
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/26258
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

〔 題　名 〕 Constructions and Properties of Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives
（デヒドロベンゾアヌレン誘導体による超分子ナノファイバーの構築と機能）

学位申請者　　重光　孟

本博士論文は、デヒドロベンゾアヌレン(DBA)誘導体からなる超分子集合体の分子配列および自己集合形態の制御を目的として行われた研究をまとめたものである。本論文は、緒言、第一章～第五章および総括より構成される。第一章～第二章では、結晶中におけるDBA誘導体の分子配列制御および分子配列と物性の相関について述べた。第三章～第五章では、DBA誘導体による超分子ナノファイバーの機能について記述した。

緒言では、本研究の背景および目的、意義について述べた。

第一章では、カルボキシル基を有するC_3対称性DBAとジメチルスルホキシド(DMSO)との共結晶化による、特異なπスタック構造の構築について述べた。得られた共結晶は、DBA積層方向には高いキャリア移動度(1.5×10^{-1} cm^2/Vs)を示す一方で、その直交方向には12倍低いキャリア移動度(1.3×10^{-2} cm^2/Vs)を示す、極めて異方的な電荷キャリア輸送能を発現した。本研究によって、DBA類がキャリア輸送材料として非常に有望であることが明らかとなった。

第二章では、メチルエステル基を修飾したDBAによる結晶多形について論じた。分子構造は同一でありながら、分子配列が異なる結晶の物性を検討することで、その相関についての知見が得られた。また、包接結晶のゲスト脱離に伴う構造転移に関する研究も行ったところ、ゲスト分子の種類が構造転移後の構造を決める主要因であることを明らかとした。

第三章では、DBAによる超分子ナノファイバーの構築およびゲル化剤としての機能について述べた。従来の超分子ナノファイバーの分子設計とは、全く異なった新規分子設計を提案し、DBAの超分子ナノファイバーおよび超分子ゲルを作成した。DBAによる超分子ゲル化剤の創製は従来、困難であると考えられていたが、得られたDBAは少量で多様な有機溶媒をゲル化させることができる非常に優れたものであった。

第四章では、超音波によって、劇的に電気物性が変化する超分子ナノファイバーについて記述した。本研究の超分子ナノファイバーは、外部刺激に応じて電気物性を変化させる初めての例である。本章では、その超分子ナノファイバーの超音波応答性および電気物性の変化の理由について解明に取り組んだ。その結果、従来の刺激応答性超分子とは全く異なる機構で超音波応答性が発現していることが明らかとなった。この解析結果に基づき、『超音波応答性超分子ナノファイバー』の分子設計指針の提案に至った。また、電気物性変化は分子配列の変化に由来することも明らかにした。

第五章では、第三章で提案した新規分子設計を適応した3種類のDBA誘導体から得られた、5つの高結晶性超分子ナノファイバーについて述べた。それらの超分子ナノファイバーは高結晶性であり、優れたキャリア移動度を有していた。また、すべての超分子ナノファイバーの分子配列を決定し、電気物性との相関の解明に取り組んだ。その結果、電気物性に優れた分子配列様式を明示することに成功した。さらに、溶液中での集合挙動や自己集合挙動についても研究を行い、本分子設計の汎用性や自己集合過程に関する知見が得られた。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　重光　孟　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	菊地　和也
	副 査	教授	金谷　茂則
	副 査	教授	福住　俊一
	副 査	教授	伊東　忍
	副 査	教授	高井　義造
	副 査	教授	渡部　平司
	副 査	教授	兼松　泰男
	副 査	准教授	藤内　謙光

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、デヒドロベンゾアヌレン(DBA)誘導体からなる超分子集合体の分子配列および自己集合形態を制御し、優れた物性を発現させることを目的としている。本研究では、水素結合や分子形状を巧みに利用して、DBA 誘導体の分子配列および自己集合形態の制御を達成している。その過程で生まれた超分子ナノファイバーの新規分子設計指針は、従来では構築が困難であった高結晶性ナノファイバー構築への礎となるものである。本論文の主な成果を以下に要約する。

（1）カルボキシル基を有する C_3 対称性 DBA とジメチルスルホキシド(DMSO)との共結晶化による、特異なπスタック構造の構築に成功している。得られた共結晶は、DBA 積層方向には高いキャリア移動度を示す一方で、その直交方向には、12 倍低いキャリア移動度を示す、極めて異方的な電荷キャリア輸送能を発現していた。本研究によって、DBA 類がキャリア輸送材料として、非常に有望であることが明らかにしている。

（2）特定位置にメチルエステル基を修飾し、DBA 誘導体による多数の結晶多形を創出している。分子構造は同一でありながら、分子配列が異なる結晶の物性を検討することで、その相関についての知見を得ている。また、ゲスト包接結晶のゲスト脱離に伴う構造転移に関する研究も行い、ゲスト分子の種類が構造転移後の構造の支配的要因であることを明らかにしている。

（3）DBA による超分子ナノファイバーの構築およびゲル化剤としての応用に成功している。従来の超分子ナノファイバーの分子設計とは、全く異なった新規分子設計を提案し、DBA の超分子ナノファイバーおよび超分子ゲルを作成している。その結果、従来では困難であると考えられていた DBA による超分子ゲル化剤の創製を達成し、得られた DBA は少量で多様な有機溶媒をゲル化させることができる、非常に優れたものであることを実証している。

（4）超音波によって、劇的に電気物性が変化する超分子ナノファイバーを見出している。本研究の超分子ナノファイバーは、外部刺激に応じて電気物性を変化させる初めての例である。その超分子ナノファイバーの超音波応答性および電気物性の変化の理由を解明している。驚くべきことに従来の刺激応答性超分子とは、全く異なる機構で超音波応答性が発現していることを明らかにしており、この解析結果に基づいて『超音波応答性超分子ナノファイバー』の汎用的な分子設計指針の提案にも至っている。また、電気物性変化は分子配列の変化に由来することも明らかにしている。

（5）提案した超分子ナノファイバー構築の新規分子設計に基づいた 3 種類の DBA から 5 つの高結晶性超分子ナノファイバーを得ている。それらの超分子ナノファイバーは、高結晶性であり、優れたキャリア移動度を有していることを明らかにした。さらに、すべての超分子ナノファイバーの精密な分子配列を決定し、光および電気物性の分子配

列との相関解明に取り組んだ結果、優れた電気物性を示す分子配列様式を明示することに成功している。また、溶液中での集合挙動や種々のDBA誘導体の自己集合挙動についても研究を行い、本分子設計の汎用性や自己集合過程に関する知見が得られている。

以上のように本論文では、DBA類を用いて多様な機能をもつ超分子構造体を構築し、その光および電気物性に関する詳細な検討を行っている。これらの成果は、超分子化学、有機材料科学、結晶工学など幅広い分野の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。