

Title	Static and Dynamic Modulation of Supramolecular Structures and Fluorescence Properties of Organic Ammonium Sulfonates in the Solid State
Author(s)	溝部, 祐司
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48418
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	溝 部 祐 司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21118 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Static and Dynamic Modulation of Supramolecular Structures and Fluorescence Properties of Organic Ammonium Sulfonates in the Solid State (固相における有機スルホン酸アミン塩の超分子構造と蛍光特性の静的および動的変調)
論文審査委員	(主査) 教授 宮田 幹二 (副査) 教授 金谷 茂則 教授 福住 俊一 教授 菊地 和也 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

論文内容の要旨

本論文は、固相における超分子構造の有用な構築手段として有機スルホン酸アミン塩を利用し、固体蛍光の簡便な変調方法の確立、超分子構造体と固体蛍光との相関関係の解明、さらに固体蛍光の動的変調の達成まで発展させた研究結果について示した。緒言、第一章～第五章および総括より構成される。

緒言では、本研究の背景、目的および意義について述べた。

第一章では、モノスルホン酸およびジスルホン酸アミン塩において、それぞれの置換基に依存して得られた固相における多様な超分子構造を、X線構造解析を基に考察した結果について述べた。この結果から、この有機塩が様々な超分子構造体を構築するシステムとして有用であることを示した。

第二章では、アントラセンジスルホン酸アミン塩が、アミンを変えることにより、その超分子構造および固体蛍光を様々に変調可能であることを示した。さらに、超分子構造と固体蛍光との相関関係として、従来から指摘されていた「蛍光体間の近接」だけでなく、結晶中における「蛍光体の固定化」も固体蛍光に大きく影響することを初めて示した。

第三章では、前章で示された相関関係に基づいて、実際に超分子構造体の設計指針をたて、固体蛍光強度の強化を試みた結果について示した。この設計指針により、前章でほとんど蛍光を発しない超分子構造から比べて、大きく蛍光強度を増大させることに成功した。この結果から、得られた相関関係が固体蛍光の強化戦略として有用であることを示した。

第四章では、多種類の構成要素で結晶を構築し、さらにそれらを協同的に働かせ、より高度な固体蛍光特性を得ることを目的として行った研究結果について示した。これまでの二成分系から、新たにゲストとして分子情報源を導入した三成分系を設計、構築した。その結果、アミンとゲストに特異的なアントラセン部位の超分子構造および固体蛍光特性が得られた。このゲスト依存的な変化は、ゲスト分子の分子情報転写による特異的な配列の達成とその固体蛍

光特性への翻訳という一連の過程によって説明されることを示した。

第五章では、外部刺激応答的なゲスト分子の動的挙動と連動してホストが動く「超分子マシン」を結晶中において初めて構築した研究結果について述べた。このホストの運動に伴って固体蛍光も動的にスイッチすることが見出された。この超分子マシンは、動作の観測や繰り返しが可能、アウトプットとしての明確な機能の発現など「マシン」としての要件を満たした。さらにゲスト分子によって動作のオンオフを行うことができることを明らかにし、分子情報を読み取る機械としての可能性を示した。

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。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機分子の超分子構造に依存した固体物性の制御方法の確立、および超分子構造と固体物性との相関関係の解明を大きな目的とし、有機スルホン酸アミン塩を用いて超分子構造と固体物性の系統的な検討を行っている。これらの研究結果に基づき、超分子構造が固体蛍光へ及ぼす影響について新しい概念が提案されている。さらにこの相関関係に基づいた分子系の選択によって、固体蛍光強度の増大や固体蛍光特性の動的変調を達成している。本研究は、我々の提唱する「有機分子の情報と表現」に関する一般概念の確立に対して新たな切り口を与えるものであるとともに、機能性有機固体材料の開発に革新的な知見を与えるものである。本論文の主な成果を次に要約する。

(1) 種々のスルホン酸アミン塩において、それぞれの置換基に依存して得られた固相における多様な超分子構造について X 線構造解析を基に考察し、スルホン酸アミン塩が様々な超分子構造体を構築するシステムとして有用であることを明らかにしている。

(2) アントラセンジスルホン酸アミン塩を用いることにより、アントラセン部位の分子配列および固体蛍光を簡便かつ多種多様に変調させることに成功している。分子配列と固体蛍光の系統的な検討により、超分子構造が固体蛍光に与える因子として、従来から指摘されていた仮説を立証するだけでなく、新たに「結晶中における蛍光体の固定化」も重要な因子であることが初めて提唱されている。さらにこの相関関係に基づいて、実際に超分子構造体を設計、構築することにより、固体蛍光強度の強化に成功している。

(3) より多くの構成成分を協同的に働かせ高度な固体蛍光特性を発現させることをねらいとして、アントラセンジスルホン酸アミン塩とゲストからなる三成分系へと発展させている。その結果、アミンとゲストに特異的なアントラセン部位の超分子構造および固体蛍光特性を達成している。

(4) この三成分系が、結晶中において分子情報を鍵とする動きを示すことが提案されている。外部刺激応答的なゲスト分子の動的挙動と連動してホストが運動し、これに伴い固体蛍光も動的にスイッチさせる「超分子マシン」が初めて提唱されている。

以上のように、本論文は超分子構造とその固体蛍光を簡便かつ多種多様に変調させることが可能な有機スルホン酸アミン塩を開発し、蛍光体の分子配列が固体蛍光に及ぼす影響を系統的に検討することによって、これらの相関関係について多くの知見をまとめている。さらにこの知見を利用し、固体蛍光強度の強化および固体蛍光の動的変調などの固体機能へ展開している。これらの成果は、超分子化学、有機固体化学、結晶工学、光化学、高分子化学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。