

Title	Studies on Syntheses and Properties of Encapsulated Oligothiophenes for Molecular Electronics
Author(s)	遠藤, 克
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59169
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	えん どう まさる 遠 藤 克
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 5 4 7 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Syntheses and Properties of Encapsulated Oligothiophenes for Molecular Electronics (分子エレクトロニクスのための被覆部位を有するオリゴチオフェンの合成と物性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 安 蘇 芳 雄 (副査) 教 授 神 戸 宣 明 教 授 関 修 平 教 授 三 浦 雅 博 教 授 茶 谷 直 人 教 授 井 上 佳 久 教 授 明 石 満 教 授 馬 場 章 夫 教 授 生 越 専 介 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 芝 田 育 也

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、精密な分子設計に基づくオリゴチオフェンの開発を通して、単分子エレクトロニクスにおける分子構造―単分子導電挙動相関を評価する方法について述べたものである。本論文は、緒言と本論三章および総括で構成されている。

第一章では、両末端に電極と接合可能な官能基を有する10 nmサイズのチオフェン24量体の合成および物性について議論した。両末端に電極と接合可能な官能基を有するチオフェン24量体の合成法としては、チオフェン6量体をビルディングブロックとして用いる収束的合成が有効であった。物性評価からは、長鎖オリゴマーの末端への電極と接合可能な官能基の導入により、 π 共役骨格は本質的な影響を受けないことが明らかとなった。

第二章では、両末端に電極と接合可能な官能基を有する完全被覆型オリゴチオフェンの合成、物性、および単分子導電挙動評価について議論した。チオフェン環に対してスピロに置換したフルオレン部位を有するチオフェンをモノマーとして用いることで、すべてのチオフェン環上に被覆部位を有する完全被覆型オリゴチオフェンの合成に成功した。物性測定から、合成したオリゴマーは明解な鎖長―物性相関を示し、被覆部位の導入により π 共役骨格への本質的な影響はないことが明らかとなった。両末端に電極との接合官能基を有するオリゴマーの合成にも成功し、STMブレークジャンクション法を用いた単分子導電挙動評価からは、理論計算とよく相関する結果が得られた。精密に設計された被覆部位の導入により本質的なオリゴチオフェンの導電挙動評価が可能であるということを実証した。

第三章では、電子受容性を有する被覆型オリゴチオフェンの合成および物性について議論した。高い電子受容性を有するジオキソシクロペンタ[c]チオフェン骨格に嵩高いビス-*t*-チルフェニル基を導入したモノマー、およびこのユニットを含むオリゴマーの合成に成功した。各種測定から、合成したオリゴマーは明解な鎖長―物性相関を示し、被覆部位の導入により π 共役骨格への本質的な影響はないことが明らかとなった。電気化学的評価からは最低空軌道のエネルギー準位の大幅な低下が示唆され、従来のオリゴチオフェンとは大きく電子状態の異な

る分子ワイヤであることが明らかとなった。

総括では、以上の研究成果を要約し、本論文の結論とした。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、分子一つで構成される電子素子を構築する「単分子エレクトロニクス」の実現を目的とし、精密な分子設計に基づくオリゴチオフェンの開発を通して、最も基本的な抵抗素子である分子ワイヤにおける、分子構造―単分子導電挙動相関を明らかにするための研究について述べたものであり、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) 両末端に電極と接合可能な官能基を有するオリゴマーとしては有数の、10 nmサイズのオリゴチオフェン分子ワイヤの合成法の確立に成功している。さらに、その基礎物性について評価を行い、長鎖オリゴマーにおいては末端への電極と接合可能な官能基の導入により、 π 共役骨格の電子状態は本質的な影響を受けないことを示している。

(2) 両末端に電極と接合可能な官能基を有し、すべてのチオフェン環に被覆部位としてスピロに縮環したフルオレンを導入した完全被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤの開発に成功している。さらに、各種オリゴマーの基礎物性評価、およびSTMブレークジャンクション法を用いた単分子導電挙動評価から、構造―物性―単分子導電挙動相関についての議論を行い、適切に設計された被覆部位を有する分子ワイヤの開発により本質的な単分子ワイヤの評価が可能であるということを実証している。

(3) 被覆部位を有するオリゴマーとしては類を見ない、高い電子受容性を有するオリゴチオフェンの開発に成功している。さらに、基礎物性評価を通じて、構造―物性相関について議論を行い、被覆部位の導入により π 共役骨格への本質的な影響はないこと、および電子受容性のジオキソシクロペンタ[c]チオフェン骨格の導入により電子受容性が大きく向上することを示している。

以上のように、本論文は、構造有機化学の観点に基づいて、オリゴチオフェンの近傍の環境および電子状態の制御により単分子ワイヤの導電挙動評価を系統的に行うための分子設計指針を与えており、単分子エレクトロニクスの実現に大きく貢献している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。