

Title	Modification and Functions of Self-assembled Porous Monolayers Formed at the Solid-Liquid Interfaces
Author(s)	入谷, 康平
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61828
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、 〈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

論文内容の要旨

氏 名 (入 谷 康 平)

論文題名

Modification and Functions of Self-assembled Porous Monolayers Formed at the Solid-Liquid Interfaces
(固液界面において形成される多孔性自己集合単分子膜の修飾と機能)

論文内容の要旨

固体表面において形成される有機分子の多孔性自己集合単分子膜は、テーラーメイド触媒やセンサーなどへの応用の観点から、近年、活発に研究されている。しかし、多孔性多単分子膜の空孔内部の化学的環境を制御した研究はこれまで報告されていない。以上の観点から本研究は、単分子膜に高度な機能を付与するために、固液界面において種々の官能基により空孔内部の化学的環境を変化させ、その二次元空間に特異的な相互作用で特定のゲスト分子を捕捉することを目的として行った。そのため、アルキル基と末端に官能基をもつアルキル基が交互に置換されたデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体が形成する自己集合単分子膜のハニカム型配列を用いた。単分子膜の構造とゲスト分子の捕捉に関する情報は、走査型トンネル顕微鏡を用いて観測することにより得た。

まず、官能基としてフルオロアルキル部位をもつDBA誘導体が、有機溶媒/グラファイト界面において、フルオロアルキル部位を空孔内部に配置した単分子膜を形成すること、その空孔にフッ素化されたゲスト分子が親フッ素相互作用により選択的に共吸着されることを明らかにした。次に、極性のオリゴエーテル部位をもつDBA誘導体を合成し、この分子が有機溶媒/グラファイト界面において形成する単分子膜の空孔に、極性のオリゴエーテル部位もつ六角形ゲスト分子が選択的に共吸着されることを明らかにした。さらに、官能基として電荷移動相互作用によりゲストと錯形成できる亜鉛ポルフィリン部位をもつDBA誘導体を合成し、この分子が有機溶媒/グラファイト界面で亜鉛ポルフィリン部位を空孔内部に環状に配置した単分子膜を形成すること、C₆₀フラーレン存在下ではその上にC₆₀が配置されることを明らかにした。

次に、単分子膜の脆弱性を克服するため、イミン結合で連結された単分子膜の構築に取り組んだ。そのため、官能基としてアミノフェニレン部位をもつDBA誘導体と、アルデヒド部位をもつゲスト分子を合成し、有機溶媒/グラファイト界面においてDBA誘導体の単分子膜の空孔にゲストが共吸着されること、酸触媒的作用により一部の空孔でイミン結合が形成されることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (入 谷 康 平)			
		(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授	戸部 義人
	副 査	教 授	真島 和志
	副 査	教 授	宮坂 博
	副 査	教 授	茅田 博一

論文審査の結果の要旨

固体表面において形成される有機分子の多孔性自己集合単分子膜は、テーラーメイド触媒やセンサーなどへの応用の観点から、近年、活発に研究されている。しかし、単分子膜に高度な機能を付与するため、多孔性多単分子膜の空孔内部の化学的環境を制御することが求められている。以上の観点から本論文は、アルキル基と末端に官能基をもつアルキル基が交互に置換されたデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体を合成し、固液界面において、DBA誘導体が形成する多孔性単分子膜の空孔内部の化学的環境を変化させ、その空孔に特異的な相互作用で特定のゲスト分子を捕捉できることを記述したものである。単分子膜の構造とゲスト分子の捕捉に関する情報は、走査型トンネル顕微鏡を用いた観測に基づいて得ている。

第一章では、固体表面において形成される多孔性自己集合単分子膜の形成とその空孔へのゲスト共吸着について述べている。さらに、本研究の動機および位置づけについて述べ、DBA誘導体が固液界面において形成するハニカム型自己集合単分子膜について、その先行研究について記述している。

第二章では、フルオロアルキル部位により修飾された二次元空孔を構築し、その空孔にフッ素化されたゲストが親フッ素相互作用により共吸着されることを明らかにした。

第三章では、オリゴエーテル部位により修飾された二次元空孔に、オリゴエーテル部位もつゲストが双極子相互作用により共吸着されることを述べている。

第四章では、亜鉛ポルフィリン部位を空孔内部に環状に配置した単分子膜を構築し、その上に電荷移動相互作用によりフラレンが配置されることを明らかにした。

第五章では、単分子膜の脆弱性を克服するために、アミノフェニレン部位をもつDBA誘導体が構築する配列と、その空孔に吸着されたアルデヒド部位をもつゲストをイミン結合により連結できることを述べている。

以上のように、本論文は、固液界面において形成される多孔性自己集合単分子膜の空孔内部の化学的環境を制御し、その空孔に特異的な相互作用によりゲストを捕捉できることを述べたものである。これらの結果は、二次元空間におけるホスト-ゲスト化学という新たな研究分野を開拓することにより超分子化学の発展に貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものとして認める。