

審査の結果の要旨

氏 名 肖 琦

らせん構造は DNA の二重らせん構造や、タンパク質の α -ヘリックスなどのように自然界において数多く見られる特徴的な構造である。有機化学、高分子合成化学、超分子化学の進歩により、人工的にも多様ならせん状分子が合成され、広く研究されるようになった。その特異な形状から、らせん状分子およびらせん状分子集合体は、非線形光学材料やセンシング材料、不斉触媒への応用が期待されている。本論文では、オリゴチオフエン誘導体を中心骨格とした分子を用い、らせん状の折りたたみ構造および、らせん状分子集合体の構築に成功しており、これらの分子化学的および電気化学的性質について報告している。

第 1 章では本論文の序論として、らせん状構造をもつ高分子について総説し、特に合成高分子に関して代表的な研究をそれぞれの特徴・性質に着目して解説している。次に、オリゴチオフエンに焦点を当て、直鎖状、環状、あるいは樹状といった分子形状がその電気化学的性質に及ぼす影響について詳細に述べられており、本研究の目的分子であるらせん状オリゴチオフエンの有機電子材料としての可能性について説得力のある形で解説している。

第 2 章では、まず縮環オリゴチオフエンのプロペラ状位置異性体としてエンド体、アンチ体、エキソ体の 3 種類についてその合成と分子形状の違いについて述べている。DFT 計算に基づいて分子形状の検証を行い、分子内の硫黄原子の立体的な反発によってこれらの分子骨格が平面構造から大きく歪んだものであることを示した。このうちエンド体はヘキサゴナルカラムナー液晶へと自己集積化し、分子間で硫黄-硫黄間相互作用が生じる結果、カラム内で三重らせん構造を与えることを見出した。このエンド体のカラムナー液晶は両性電荷輸送能を示し、従来の液晶半導体の中でもトップクラスの高いキャリア移動度を実現した。また、エンド体とフラーレン誘導体を混合して調製した薄膜が光起電特性を示すことを見出しており、これは可視光領域の吸収が小さいオリゴチオフエンを有機薄膜太陽電池への応用につなげる発展性の高い成果である。

第 3 章では、異なる側鎖と末端基を有する一連のらせん状オリゴチオフェン八量体を合成し、これらが極めて高い熱的安定性を示すことを示した。この安定ならせん構造は、既に報告されているオルトフェニレン誘導体とは異なり、側鎖や末端基、温度、溶媒の変化によってほとんど影響を受けないものである。このオリゴチオフェン八量体にキラル側鎖を導入することで、らせん構造を維持したまま、らせんキラリティーが高速に反転することを見出した。本研究により、特異な性質を有する一連の新たな芳香族フォルダマーが開拓されたことになる。

以上、本論文では、チオフェン誘導体からなるらせん状構造体を超分子化学的な自己集積化およびフォルダマーの 2 種類の手法で構築することを報告している。ここで提案・実証された分子設計および機能は基礎科学的にも重要な意義を持つとともに、有機半導体材料の開発にも大きく貢献することが見込まれる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。