

氏 名 酒 向 祐 輝

授与した学位 博 士

専攻分野の名称 学 術

学位授与番号 博甲第3761号

学位授与の日付 平成20年 9月30日

学位授与の要件 環境学研究科資源循環学専攻

(学位規則第5条第1項該当)

学位論文の題目 アントラセンまたはフラレーンを焦点部位に持つポリアミドアミンデンドロンの合成と自己組織化

論文審査委員 准教授 高口 豊 教授 木村 邦生 准教授 小野 努

学位論文内容の要旨

分子の自己組織化システムを材料化学に応用することができれば、ボトムアッププロセスによるナノ材料の設計や、これまでにない機能性、物理的特性等を引き出すことができると期待されるため、盛んに研究が進められている。一方、ポリアミドアミンデンドロンの焦点部位にアントラセンを導入したアントリルデンドロンは、末端置換基の効果によって、様々な分子集合体を形成することがこれまでの研究より明らかとなっている。本研究では、アントラセンの2位にポリアミドアミンデンドロンを持つ新規アントリルデンドロンをはじめて合成し、フラレーンとの複合化と分子配列の制御、ならびにアントラセンの自己組織化を利用した光応答性デンドロン型ゲル化剤の合成とその評価について検討を行った。

1. 水溶性ポリアミドアミンフラロデンドロンの簡便かつ可逆的合成法の開発

C₆₀とデンドロンの複合体であるフラロデンドロンはその両方の性質を併せ持つためにこれまでにない機能性の発現等興味深い知見が得られることが予想され、現在様々な研究が行われている。本研究では簡便かつ可逆的なフラロデンドロンの合成について検討を行った。まず、アントラセンの2位にデンドロン型置換基を持つ新規アントリルデンドロンを合成し、C₆₀とのDiels-Alder反応を検討した。この反応は高収率で進行し、目的とするフラロデンドロンが得られた。さらに得られたフラロデンドロンは、溶媒を選ぶことで逆反応が進行すること、及び、酸性水溶液に可溶であることが明らかとなった。

2. シアノビフェニル基を末端に持つフラロデンドロンの合成と液晶性

フラロデンドロンの自己組織化によるフラレーンのネットワーク構造構築を目的として、フラロデンドロンの末端へのシアノビフェニル基の導入と液晶性について検討した。興味深いことに、合成したフラロデンドロンは、サーモトロピック液晶性を示し、その液晶相は、フラレーンが2次元のヘキサゴナル格子を形成したスメクチックB相であることが分かった。

3. 末端に糖鎖を持つアントリルデンドロンのゲル化と光反応性

本研究では、アントラセンの分子配列と反応性を利用した光応答性ハイドロゲルの作製、及び、その光反応性について検討した。末端にグルコナミドを導入した1世代アントリルデンドロンを、水に35 mM以上の濃度になるように加え、これを一度加熱し完全に溶解させた後、室温まで冷却することで繊維状の会合体を形成し、ハイドロゲルとなることが明らかとなった。また、得られたゲルは高圧水銀灯により室温で4時間光照射することで、アントラセン部位の分子間光付加環化反応が進行し、ゲルからゾルへの転移を伴って、二量体が定量的に得られることが明らかとなった。

論文審査結果の要旨

芳香族機能色素材料であるアントラセンやフラレーン、有機半導体材料や光機能材料として期待される材料であるが、凝集力が非常に高く、ソフトマター（液晶、ゲルなど）中での分子配列制御が困難であるため、結晶状態の応用例が進んでいるのに比べ、ソフトマターの応用例はごく限られている。もし、ソフトマター中で分子配列を自在に制御し、分子間距離や配向を操ることができれば、ユビキタスネットワーク社会に対応したフレキシブルデバイスをはじめとした様々な分野への応用が可能となる。

そこで、本論文では、デンドロン型置換基の持つ自己組織化能に着目し、アントラセンやフラレーンにデンドロン型置換基を導入することで、ソフトマター中での機能性官能基の配列制御法を確立する事を目指した。まず、アントラセンに末端に糖鎖を持つデンドロン型置換基を導入した新規アントリルデンドロンを合成し、その物性について調べたところ、これまでにアントラセン誘導体では例の無い、ヒドロゲルを形成することが明らかとなった。興味深いことに、このヒドロゲルは、可視光照射により、ゲルからゾルへの転移が起こる。これは、アントラセン部位の光二量化反応の進行にともなって、自己組織化により形成された繊維状のネットワーク構造を持つ分子集合状態が壊れるためであることが、NMRなどを用いた詳細な解析により明らかとなった。また、フラレーンに末端にシアノビフェニル基を持つデンドロン型置換基を導入した新規フラロデンドロンを導入したところ、これまで、フラレーン誘導体の液晶相としては報告例の無い、フラレーンがヘキサゴナルにパッキングした構造を持つスメクチックB相と予想される液晶相を発現することが明らかとなった。フラレーンの分子間距離が近いことで、従来に比べ高い電荷移動度を持つ有機半導体材料への応用が期待される。

以上より、デンドロン型置換基の自己組織化能を利用することで、アントラセンやフラレーンの誘導体を作る分子集合状態を制御し、光機能材料や電子材料への応用が可能となり、これまでにない機能性材料の創製手法を提案していることから、本論文は、本論文は博士(学術)の学位論文に値するものと認める。