

論文内容の要旨

博士論文題目：共役拡張に基づいた機能性分子の物性変化と構造相関に関する研究

氏名 山下 正貴

(論文内容の要旨)

有機機能性材料の開発において芳香族有機化合物の π 共役拡張は、電子構造や分光特性、電気物性に影響を与えるが、高い電荷輸送能や近赤外吸収発光特性が期待される一方、大気安定性や有機溶媒への溶解度が低く、合成自体が困難であることが多い。本論文では、新しい機能性分子の開発を目的に、テトラチアフルバレン (TTF) やチアンスレン (THA) などの含硫黄分子や高次アセンを長軸方向に共役拡張した化合物の合成法の確立と物性評価を目指し研究を推進した。

1章では、機能性材料として古くから研究されているアセンを例にして、長軸方向への π 共役拡張が電子構造や分光特性に与える効果について概説した。

2章および3章では、正孔輸送特性を示すアセン縮環 TTF において π 共役拡張が与える電子物性の変化について調べるために、テトラセン縮環 TTF (ベンゼン縮環数 $n=4$, DT-TTF) の合成と物性評価を行った。2章では、溶液中での物性を評価するために、置換基を導入して溶解度を向上させた Ar-DT-TTF を設計合成し、分光特性および理論計算から、DT-TTF はこれまで報告されているアセン縮環 TTF ($n=1,2,3$) とは異なり、テトラセンとしての性質が大きいことを明らかにした。また、フェニル基を導入した Ph-DT-TTF の単結晶は、理論計算より得られた π 平面間の HOMO の重なり積分値がヘキサセンやルブレンの最大値より大きく、有機半導体材料として有望であることが示唆された。そこで3章では、無置換 DT-TTF の合成に前駆体法を用いて挑戦した。ビシクロ[2.2.2]オクタジエン骨格を有する熱前駆体の合成に成功し 220~290 °C で目的物へ変換することを熱重量分析より明らかにした。これらの検討により、有機溶媒に難溶な DT-TTF の効率的な合成法の確立に成功した。

4章では、 π 拡張 THA の物性と酸化挙動について調べるために、アントラセン縮環 THA (BA-THA) を合成する方法を確立し、その中性およびジカチオンの物性を調査した。ESR スペクトルおよび吸収スペクトルから、THA の2電子酸化種は π 共役が分子全体に広がる閉殻基底構造 (THA²⁺) をとるのに対し、DA-THA²⁺は2つのアセン上に独立な2つの不對電子を持つ基底開殻状態であることを明らかにした。

5章では、正孔輸送特性の向上を目指し、アセン縮環 TTF にイミド基を導入したナフタレン縮環 TTF ビスイミド (DN-TTFBI) の合成を行った。ベンゼン縮環体と比べると、共役を拡張したことで、HOMO 準位が 0.3 eV ほど安定化した。またイミド窒素上にヘキシル基を導入した DN-TTFBI の FET 特性を調査した結果、イミド基を導入したことでナフタレン縮環 TTF の正孔移動度を保ったまま、on/off 比を向上させることに成功した。

6章では、高次アセンの単分子観察を実現するために、ノナセンおよびジプロモヘプタセンの光前駆体の合成法を確立した。これら分子は、大気下での単離の報告例はないが、超高真空下で高次アセンへと変換可能であり、高次アセンの電子構造に関する知見が得られることが期待される。

7章では、本論文で得られた成果を総括し、今後の研究展開について記述した。

| | |
|----|-------|
| 氏名 | 山下 正貴 |
|----|-------|

(論文審査結果の要旨)

本論文は、芳香族化合物の π 共役拡張に基づく物性変化と構造の相関を明らかにするために、 π 共役拡張分子の合成法の開発を目的とした研究である。芳香族化合物の電子物性・分光特性などの性質は π 共役を拡張することで大きく変化し、HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小や薄膜中での電荷移動度の向上が期待される。一方で π 共役拡張は大気中における安定性や有機溶媒に対する溶解性の低下をもたらすため、合成や取り扱いが困難となる。本研究では、研究知見の豊富なアセンを鍵骨格として、置換基導入や前駆体を利用した π 共役拡張分子合成法の開発が行われた。具体的には、テトラチアフルバレン (TTF) やチアンスレン (THA) を拡張した分子の設計、合成、物性評価と高次アセンに変換が可能な前駆体の合成に成功した。

本論文ではまず、正孔輸送特性を示すアセン縮環 TTF の長軸方向への π 共役拡張が与える物性の変化について調べるために、テトラセン縮環 TTF (DT-TTF) の合成検討が行われた。難溶性と推測される DT-TTF に対して、置換基を導入し可溶化することで、分光特性、単結晶構造解析を可能とし、分子そのものの電子物性を明らかにすることに成功した。また単結晶構造を元にした理論計算により、DT-TTF 骨格が有機半導体材料として有望であることを見出した。熱前駆体法を用いた合成手法により無置換 DT-TTF の合成にも成功した。

一方、DT-TTF の合成中間体から、アントラセン縮環 THA の合成に展開した。実験的に、THA と酸化挙動を比較検討し、THA の 2 電子酸化ではアントラセン様の閉殻構造を有するジカチオンが生じるのに対し、アントラセン縮環 THA の 2 電子酸化は二つの不対電子を持つ開殻構造を与えることを見出した。

さらにアセン縮環 TTF にイミド基を導入したナフタレン縮環 TTF ビスイミド (DN-TTFBI) の合成と FET 特性の評価を行った。分光特性や FET 特性を DN-TTF と比較したところ、イミド基の導入により正孔移動度を保ったまま、on/off 比を向上できることを明らかにした。また、ベンゼン縮環 TTF ビスイミド (DB-TTFBI) と比べて、共役を拡張したことにより、HOMO 準位を 0.3 eV ほど安定化させることに成功した。

最後に、炭素と水素からなる最も基本的な π 共役拡張分子と言える高次アセンに着目し、高次アセンに変換が可能な前駆体の合成を行った。合成検討の結果、ノナセンおよびジブロモヘプタセンの光前駆体の合成法確立に成功した。これら前駆体は超高真空下で高次アセンへと変換可能であり、走査型トンネル顕微鏡測定や原子間力顕微鏡測定などと組み合わせることで、高次アセンの電子状態について観測することが可能である。

以上、本論文では合成が困難とされる π 共役拡張含硫黄芳香族分子や高次アセンの合成法の確立に成功し、電子構造や分光特性、電気物性についての知見を深めることに成功した。本研究で得られた知見は、低分子有機半導体材料を含む機能性有機材料科学の分野に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。