

論文内容の要旨

博士論文題目：分子性グラフェンの芳香族性と機能開拓に関する研究

氏名 田本 彬

(論文内容の要旨)

有機化合物の電荷輸送特性は、分子間の π 共役の重なりにより発現し、芳香族有機化合物の性能向上に向けて様々な検討が行われてきた。2次元に π 共役を拡張した分子である分子性グラフェンも優れた電荷輸送特性が期待できるが、これまでの分子性グラフェンの研究では、合成法の開拓が主目的でありその分子の機能性まではほとんど議論されていない。本研究では、分子性グラフェンの簡便な合成を目指すとともに、その分子構造が結晶構造に及ぼす影響とその機能性の相関を明らかにすることを目的として行われた。

第一章では、これまでに合成が報告されている分子性グラフェン、特に研究例が豊富で電荷輸送特性が報告されているヘキサベンゾコロネン(HBC)についてまとめた。

第二章では、まず HBC よりも π 共役を拡張したノナベンゾコロネン(NBC)の過去の合成例と構造-物性相関の解明の研究について記述した。次に、ピレンを用いた NBC の新規合成ルートを提案し合成を行った。結晶構造をもとに理論計算を行うことにより、HOMO の重なり積分が同手法で計算したルブレンの最大値よりも大きいことが明らかとなり、カラム方向に対して電荷輸送特性を示すが期待された。また、NBC とフラーレン C₆₀ の共結晶化に挑戦し、1対1共結晶を得ることに成功した。共結晶中では NBC とフラーレン C₆₀ がそれぞれカラム構造を形成した分離積層構造であることを明らかにした。理論計算結果より共結晶においても電荷輸送特性が期待され、HOMO の重なり積分に加えて LUMO の重なり積分も大きく電子輸送特性が期待された。実際に、単結晶電界効果トランジスタ(SCFET)を作製し、大気下で電荷輸送特性を評価した。NBC 単体の単結晶では、SCFET において正孔移動度 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を、また NBC とフラーレン C₆₀ の共結晶では正孔移動度 $8.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。さらに、真空下で測定を行うことにより正孔移動度 $5.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、電子移動度 $4.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。共結晶化することで、正孔、電子ともに輸送特性を有するアンビポーラー特性であることを明らかにした。

第三章では、反芳香族ユニットを組み込んだ分子性グラフェンを設計し、平面シクロオクタテトラエン(COT)構造を有するテトラアセナフタテトラフェニレン(TAT)の合成を目指した。合成の最終段階で非芳香族性の COT 構造を有するトリデカシクロレンの酸化縮環反応を行ったところ、TAT は得られず、副生成物が中程度の収率で得られた。反応が進行しなかった要因を解明するため、副生成物の同定と反応機構の解明を行った。副生成物の結晶構造解析により、中心環は 8 員環から 7 員環に環縮小しスピロ構造を有していた。さらに、このスピロ化合物を酸化すると芳香族性の 6 員環まで転位することを明らかにした。これらの結果から非芳香族性の 8 員環を酸化すると環縮小化が進行し、最終的に芳香族性の 6 員環が形成されることを明らかにした。この結果を踏まえて酸化反応を経由しない TAT の合成ルートを提案した。

第四章では、本論文で得られた結果を総括し、今後の展開について記述した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、2次元に π 共役を拡張した分子性グラフェンの分子構造が結晶構造に及ぼす影響とその物性の相関を明らかにすることを目的とする研究である。これまでに多くの分子性グラフェンが合成されてきたが、合成法の開拓が主目的とされており、その分子の機能性については議論されていなかった。本研究では、ヘキサベンゾコロネン(HBC)よりも π 共役を拡張した分子性グラフェンを設計し、構造と機能性の相関の解明を目指し研究が行われた。

本論文ではまず、安定な芳香族6員環のみから構成され、HBCよりも π 共役を拡張したノナベンゾコロネン(NBC)を設計し合成検討が行われた。NBCは、出発原料に多環芳香族分子であるピレンを用いることにより、従来の合成法と比べて短工程化に成功した。単結晶を用いて単結晶電界効果トランジスタ(SCFET)を測定し、カラム方向に対して正孔輸送特性を示すことを明らかにした。しかしながら、NBCの結晶中には溶媒分子を含んでおり電荷輸送特性を低下させる要因であると考え、次に、NBC構造の特徴であるベイエリアを利用することを発案した。NBCとフラーレンC₆₀の共結晶の作製に挑戦し、1対1の共結晶を得ることに成功した。共結晶中において、NBCはカラム構造を形成し、そのカラムに沿ってC₆₀が並び全体はその繰り返しとなった分離積層構造であることを明らかにした。電荷輸送特性の評価を行い、NBC単一の時と比べて50倍の正孔輸送特性を達成した。さらに、真空条件においては電子輸送特性を達成し、共結晶では正孔、電子ともに輸送特性を示すアンビポーラー特性を有することを見出した。

これまでは安定な芳香族6員環のみから構成された分子性グラフェンの報告のみであったが、反芳香族ユニットを組み込んだ分子性グラフェンを設計し、構造の変化がその物性に与える影響について調査することを計画した。具体的には、反芳香族ユニットとして平面シクロオクタテトラエン構造を組み込んだテトラアセナフタテトラフェニレン(TAT)を設計し合成に挑戦した。最終ステップの8員環を有するトリデカシクレンの酸化においてTATは得られず、中程度の収率で副生成物が単離された。反応が進行しなかった原因を明らかにするため副生成物の解析を行うとともに物性について明らかにした。副生成物の結晶構造を解析することにより、中心環が7員環でスピロ構造を有することを明らかにした。非芳香族性の8員環は酸化反応により環縮小化が進行し、7員環となることを見出した。その結果をもとに、酸化反応を経由しないTATの新たな合成ルートが提案された。

本論文では、新規分子性グラフェンを設計し、結晶構造と電荷輸送特性の相関について知見を得るとともに、共結晶による機能性の向上に向けた分子設計指針を示し結晶工学の分野に貢献するものである。また、反芳香族ユニットを導入した分子性グラフェンの合成ルートについて新しい知見を与え、今後の分子設計に関する重要な情報を提供した。よって、審査員一同は本論文を博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。