

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡辺 浩行
論文題目	Azaphenylene-based $\pi$ -Conjugated System (アザフェナレンを基盤とする $\pi$ 共役系の構築)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文は、非ベンゼン型共役系を持つフェナレニルアニオンと等電子構造のアザフェナレン類について合成・光学特性・電子物性に関してまとめたものであって、全9章からなっている。非ベンゼン型共役系とは、<math>6\pi</math> 電子系を基本骨格に持たない縮環構造から構成される <math>\pi</math> 共役系を指す。これまでそのような共役系を持つ分子の合成はアズレンやトロポンの誘導体について報告されているが、その物性については未解明な点が多かった。近年、アズレン誘導体について有機エレクトロニクス分野への応用が報告されており、非ベンゼン型共役系は基礎と応用の両面から興味深い研究対象であると考えられる。特に、アザフェナレン類が示す分離したフロンティア軌道(最高被占軌道:HOMO と最低空軌道:LUMO)や禁制な HOMO-LUMO 遷移といった他の特徴も先行研究によって示唆されており、ベンゼン型共役系にはあまり見られない特徴である。しかしながら、これらを積極的に利用することで新たな材料開発へ繋げる試みはこれまでになされてこなかった。</p> <p>本博士学位論文では、まずアザフェナレン類の新たな合成法を開拓し、様々な誘導体についてその電子物性・光学特性を始めとする物性を評価している。特に分離したフロンティア軌道に着目することで、アザフェナレン類のフロンティア軌道を分子修飾によって独立に制御できることを示唆している。また、禁制な HOMO-LUMO 遷移を変化させることで、通常発光を示さないアザフェナレンが HOMO-LUMO 遷移に由来する発光を示すことを明らかにしている。さらに、アザフェナレンを含む高分子や分子集合体について、その電子物性や集合挙動についても詳細に検討している。</p> <p>第1章では、アザフェナレン類のうち窒素原子を5つ有するペンタアザフェナレン(Pentaazaphenylene, 5AP)について、アミドから容易に調製可能なイミドイルクロライドを経由する5APの新たな合成法の開発が述べられている。従来法では嵩高い置換基を5AP骨格に導入することは困難であったが、本論文で述べられている方法は電子求引性から供与性まで様々な置換基に適用されている。多様な置換基を導入することが可能になった結果、置換基の導入位置によってその置換基効果が異なるという5APの分離したフロンティア軌道による特異な挙動を見出している。</p> <p>第2章では、HOMOに影響する置換位置に電子供与性基を、LUMOに影響する置換位置に電子求引性基をそれぞれ導入した5AP誘導体を合成し、光学特性の評価を行っている。第1章で見出した置換基効果を利用することでHOMOとLUMOを独立に制御し、広い <math>\pi</math> 共役系や異種の <math>\pi</math> 共役系の組み合わせといった従来の分子設計とは一線を画する方法で近赤外色素の創出に成功している。</p> <p>第3章では、第1章の合成法を6つの窒素原子を有するヘキサアザフェナレン(Hexaazaphenylene, 6AP)にも拡張した結果が述べられている。6APは窒素原子の位置による異性体が存在するが、窒素原子の電気陰性度が分離したフロンティア軌道の一方に影響するためにその物性は大きく異なることが明らかにされた。一般に窒素原子は誘起的な電子求引性によって軌道の準位を低下させる作用がある。6APのある異性体では窒素原子が HOMO 準位の低下に寄与して吸光波長の短波長化が見られたのに対</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡辺 浩行
<p>し、もう一方の異性体では LUMO 準位の低下が引き起こされて吸光波長が長波長化した。これは、アザフェナレンの分離したフロンティア軌道に由来する結果であり、フロンティア軌道が重なっているベンゼン型 <math>\pi</math> 共役系では見られない挙動である。</p> <p>第 4 章では、窒素原子の高い電気陰性度が 5AP と 6AP の物性に強く影響することに着目している。適切な位置の窒素原子とルイス酸性なホウ素原子との錯体を形成することで窒素原子の誘起的な電子求引性をさらに強め、深い LUMO 準位と近赤外吸光特性を併せ持つ色素を合成することに成功している。</p> <p>第 5 章では、アミノ基を有するアミノペンタアザフェナレン誘導体の合成と光学特性について述べている。平面性の高い剛直な構造を持つ分子は優れた発光特性を示すことが多いが、アザフェナレン類は禁制な HOMO-LUMO 遷移を有し発光をほとんど示さない。第 5 章では、通常のアザフェナレン類とは異なり、アミノペンタアザフェナレンではアミノ基が共役に参加することで HOMO-LUMO 遷移が変化し発光性が誘起されることを述べている。</p> <p>第 6 章では、ホウ素錯体部位を有する 5AP 誘導体が発光性を示すことを述べている。この錯体では、HOMO 準位に寄与する窒素原子にホウ素原子が作用することでフロンティア軌道のうち HOMO の準位のみが低下し、ホウ素上の置換基に由来する軌道が新たに現れる。その結果、第 5 章とは異なる機構によって HOMO-LUMO 遷移が変化し発光性を示した。</p> <p>第 7 章では、5AP と種々のモノマーの共重合体を合成しその電子状態について考察している。光学特性や電気化学特性の評価、また対応する量子化学計算の結果から、5AP モノマーの分離したフロンティア軌道に由来して共役系高分子主鎖中に孤立した軌道が存在することが示唆された。第 1 章から第 4 章までで見られた 5AP の分離したフロンティア軌道は高分子においても存在し、特異な電子状態の形成につながる事が明らかになった。</p> <p>第 8 章では、5AP への求電子反応が高い位置選択性で進行することを活かし、酸化重合による位置選択的な高分子量体の合成について述べている。一般的に酸化重合は位置選択性に乏しいが、5AP の場合は HOMO が存在する場所としない場所が明確に異なるために選択的に反応が進行することが NMR 測定と MALDI-TOF-MS 測定による構造解析から示唆された。</p> <p>第 9 章では、確立した合成法によって液晶性置換基を 5AP へ導入し、位置異性体によって集合挙動が変化することを論じている。液晶性置換基を有する 5AP は広い <math>\pi</math> 平面と長いアルキル鎖によって液晶性を示すことが偏光顕微鏡観察・熱測定・X 線回折測定による構造解析から示唆された。さらにその集合構造を詳細に検討した結果、液晶性置換基を導入する位置によって異なる相転移挙動が誘起されることが明らかとなった。すなわち、他の章で述べた電子的な違いに加え、集合挙動への影響という点でも 5AP への置換基効果が持つ位置依存性が示された。</p> <p>以上のように、本博士学位論文はアザフェナレン類を基盤とする <math>\pi</math> 共役系について低分子及び高分子の両面から幅広く考察したものである。</p>			