

京都大学	博士（工学）	氏名	張 政 (ZHANG ZHENG)
論文題目	End-Functionalized Helicenes: Chiroptical Response and Chiral Assembly Studies (末端修飾型ヘリセンのキラル光学応答性および集合体構造に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、らせん状 π 共役化合物の末端修飾がキラル光学応答および電子物性に及ぼす影響を体系的に調査した研究であり、序章および5章から構成されている。 序論では、キラリティーを有する有機化合物の構造的特徴と円偏光選択的な光応答性の原理について包括的に概説している。また、これまでに報告された代表的ならせん状化合物の円偏光発光特性、ならびに結晶状態における分子配列と電荷輸送特性について整理している。従来、平面型の π 共役化合物については、その密な結晶パッキング構造に由来する高い電気伝導度を示す有機固体材料が多く報告されている。一方で、らせん状化合物については、超分子配列制御に関する知見がこれまでほとんど得られていない点が未解決の課題であった。キラリティーを有する有機固体材料は、高い円偏光選択応答性やスピン選択的な電荷移動といった高度な機能発現が期待される重要な物質群である。これらの背景を踏まえ、著者はらせん状化合物の「末端修飾」に着目し、電子状態と集合体構造の双方を制御することを目指した本研究の学術的意義と目的を記述している。 第1章では、ヘリセン末端に2,1,3-チアジアゾール環を導入した新規化合物テトラアザジチア[n]ヘリセン (TD[9]H) を分子設計し、連続フロー光環化反応を用いた効率的合成法を確立した。合成された TD[9]H は、無置換[7]ヘリセンと比較して蛍光波長の長波長化 ($\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$) を示し、円偏光発光 (CPL) において有機小分子として顕著に高い非対称性因子 ($g_{\text{CPL}} = 0.04$) を示した。密度汎関数法による解析から、この高い g 値は、磁気許容である $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に伴う大きな遷移磁気双極子モーメント ($m = 2.3 \times 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$) に起因することが示唆された。分子軌道解析の結果、TD[9]H の LUMO は電子求引性の末端チアジアゾール環部位に局在する一方、HOMO はヘリセン骨格部位に局在する傾向が認められた。さらに、HOMO および LUMO はそれぞれ C_2-antisymmetry および C_2-symmetry という異なる空間対称性を有することが判明した。この対称性の異なるフロンティア軌道間の電子遷移が、大きな遷移磁気双極子モーメントの発現に寄与していると結論付けられた。本章の結果は、末端修飾による遷移モーメント制御が、高効率 CPL 材料設計において有効であることを実証するものである。 第2章では、π 拡張構造がヘリセン骨格のキラル光学応答に与える影響を詳細に検証するため、TD[7]H を出発物質として、ピラジン環を介して π 拡張した一連の末端修飾型ヘリセン誘導体を合成した。特に末端にテトラセンを導入した誘導体では、テトラセン部位の狭い HOMO-LUMO ギャップを反映して長波長側に顕著な吸収帯が現れ、その溶液は赤色を呈した。円二色性 (CD) 測定および理論計算の結果、末端 π 系をナフタレンからテトラセンへと拡張するにつれて、$S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における g_{CD} 値が 0.27 からほぼ 0 まで顕著に減少することが明らかになった。詳細な解析により、この現象は遷移電気双極子モーメント (μ) の増大、遷移磁気双極子モーメント (m) の減少、および両者のなす角 ($\theta_{\mu,m}$) が直交 (90°) に近づくことに起因すると結論づけられた。本章では、分子構造のどの部分が円二色性シグナルの発現に寄与するかを考察するために、遷移電気双極子モーメント密度の寄与を、遷移磁気双極子モーメントに垂直な成分および平行な成分の2つに分割して解析する独自の手法を導入した。これらの詳細な解析から、大きな g_{CD} 値を得るためには、フロンティア軌道がキラリティーを持つ			

京都大学	博士（工学）	氏名	張 政 (ZHANG ZHENG)
ヘリセンユニットに局在化する必要があるという明確な知見が得られた。これらの結果は、キラル分子の光学応答を分子軌道レベルで最適化するための重要な設計指針を提供するものである。 第3章では、TD[7]H および TD[9]H のラセミ結晶状態において、末端チアジアゾール環に由来する特異な二重窒素-硫黄（N⋯S）相互作用が形成されることを発見した。この相互作用は、窒素-硫黄結合においてこの結合方向と反対側に静電的に正の部位（σ ホール）が形成され、この部位と別分子の窒素原子の非共有電子対（静電的に負の部位）が相互作用する「カルコゲン結合」に由来すると考えられる。ホモキラル体（<i>(P)</i>-体）の結晶構造制御を試みたところ、興味深いことに、ラセミ結晶とは顕著に異なる結晶配列の発現が認められた。単結晶 X 線構造解析により、<i>(P)</i>-TD[7]H は並進操作に基づくカラムナー構造を形成し、一方で、<i>(P)</i>-TD[9]H は π-π 相互作用を介した一次元らせんカラム構造を形成することを明らかにした。結晶構造に基づく PWSCF 法を用いた量子化学計算および非共有結合相互作用（NCI）解析の結果から、従来のヘリセンではらせん骨格内部の水素原子が反発することに由来して、一次元らせんカラム構造の形成が困難であることが示唆された。らせん末端に五員環かつ水素原子を持たない「立体障害の少ない」チアジアゾール環を導入することで、一次元らせんカラム構造が安定に形成できる。この知見は、らせん状化合物の超分子構造制御の観点から有用な分子設計指針である。<i>(P)</i>-TD[9]H の結晶構造における隣接ダイマー間の相互作用エネルギー（$\Delta E_{\text{total}} = -113.9 \text{ kJ mol}^{-1}$）は、平面構造を持つ参照分子であるコロネンと同程度であった。これは、末端チアジアゾール環の導入による分子末端部位の立体反発の軽減が、一次元カラムナー構造内での密な π-π 相互作用の形成を可能にしたことを裏付ける結果である。さらに、光時間分解マイクロ波吸収伝導度測定（FP-TRMC 法）により、TD[9]H は最大光伝導度 $\Phi \Sigma \mu_{\text{max}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を示し、有機半導体としての有用性が確認された。 第4章では、第1章および第2章で得られた知見に基づき、理論計算を駆使した高 g 値を示すらせん状化合物の分子設計をさらに発展させた。具体的には、末端にピレン骨格を導入したヘリセン誘導体を新たに合成し、その円偏光発光特性を評価した。ピレン置換体は無置換[7]ヘリセンと比較して大きな磁気遷移双極子モーメント（m）を有し、結果として高い g_{CPL} 値を示した。また、ピレンの導入位置によりフロンティア軌道の電子分布および分子内 π-π スタッキング様式が顕著に変化し、吸収・発光特性に明確な差異をもたらすことを見出した。これらの結果は、ヘリセン末端への π 拡張構造修飾が、光学遷移特性と発光特性の精密制御に有効であることを示している。 第5章では、ヘリセン骨格末端への金属錯体導入による三次元的なキラル超分子構造の構築を試みた。その結果、金属錯体の配位によって分子間相互作用が増強され、分子集合体における円偏光応答および電荷輸送特性が顕著に向上することを見出した。特に、吸収および円二色性スペクトル測定では、1500 nm を超える近赤外領域において顕著な CD シグナルを示したことから、HOMO-LUMO ギャップが極めて狭い固体材料が構築されていることが認められた。本成果は、金属錯体を利用したヘリセン末端修飾が、単分子の分子機能設計から超分子機能化に至るまで、新たな物質科学の研究領域を切り拓くものであることを示唆している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ヘリセン骨格を有するらせん π 共役分子に対して末端修飾による多彩な官能基導入を行い、円偏光応答性および分子集合構造に及ぼす効果を体系的に明らかにした研究成果をまとめたものである。本研究で得られた結果は下記の通りである。

1. 末端に 2,1,3-チアジアゾール環を導入した化合物を設計し、連続フロー光環化反応を用いた高効率な合成法を確立した。**TD[9]H** は大きな遷移磁気双極子モーメント ($|m|$) に由来して、無置換ヘリセンに比べて長波長発光および高い円偏光選択性 ($g_{CPL} = 0.04$) を示した。

2. ピラジン架橋による π 拡張末端構造を導入し、 π 拡張に伴い非対称性因子 (g_{CD}) が 0.27 から 0 まで減少することを見出した。理論化学計算により、遷移電気双極子モーメント ($|\mu|$) の増大と $|m|$ の減少、さらに両者の角度が 90° に近づくことがその要因であると解明した。

3. 末端修飾型らせん状化合物のラセミ結晶において、末端チアジアゾール環由来の $N\cdots S$ 相互作用を確認した。単結晶構造解析により、[7]ヘリセン誘導体が直線的カラム構造、[9]ヘリセン誘導体がらせん状一次元カラム構造を形成することを明らかにした。結晶状態での顕著な光伝導度 ($\Phi\Sigma\mu_{\max} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) から、有機半導体としての可能性を示した。

4. ピレン置換ヘリセンを新たに設計し、zig-zag 端を持つ分子構造およびらせん骨格の末端部位での π - π 重なり様式に由来して、フロンティア軌道準位と分子軌道分布が影響を受け、極めて高い円偏光発光の非対称性因子 ($g_{CPL} = 0.065$) が達成されることを示した。

5. ヘリセン末端に金属錯体を導入し、1500 nm を超える近赤外領域の光応答性を示す 3 次元キラル超分子構造を構築することにより、良好な円偏光応答と電荷輸送特性を示すことが示唆された。

以上、本論文ではらせん状 π 共役化合物の有機合成とそれらの光学応答特性、自己集合特性、および電氣的物性を調べることにより、分子構造に特徴的な分子機能が発現することを見出しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 8 年 1 月 23 日に、本論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。