

京都大学	博士 (工学)	氏名	久田 雅人
論文題目	Studies on Doubly Heptagon-Fused Acene Derivatives (2つの7員環を縮環したアセン誘導体に関する研究)		
(論文内容の要旨) 近年、曲面構造を有するπ共役系化合物は、有機トランジスタ、発光材料、非線形光学材料など幅広い分野への応用が期待されている。そのため、これらの新たな合成法の確立や物性を解明することは重要な研究課題と言える。曲面構造を付与する手法として、かさ高い置換基、架橋鎖、非6員環の導入といった方法が知られている。その中でも7員環を導入する方法は、負のガウス曲率を有する立体構造の創出、密な分子積層の形成、ドナー性の付与に有利であると知られている。しかしながら、7員環を有するπ共役系化合物の合成例は依然として限られている。申請者は7員環をπ共役系化合物に導入することによる構造および物性への影響を調査することを目指し、2つの7員環を有するπ共役系化合物の合成とその物性評価を行った。学位論文は5章からなり、第1から第4章は機能性有機分子に7員環を導入することによる影響に着目した研究であり、第5章は、7員環を導入することによって形成した歪んだ構造が物理特性に及ぼす影響に着目した研究である。以下はこれらの概要である。 第1章では、大きな双極子モーメントを有するチエノ[3,4-<i>d</i>]ピリダジンおよび<i>N</i>-メチルピロロ[3,4-<i>d</i>]ピリダジンにそれぞれ2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、7員環を縮環したことによる物性への影響を調査した。7員環の導入によりそれぞれ負のガウス曲率を有するサドル構造を示した。またチエノピリダジン誘導体は、一次元カラム状に積層した極性結晶を形成した。<i>N</i>-メチルピロロピリダジン誘導体は部分的にπ-π相互作用したレンガ状積層を形成した。さらに、光学および電気化学的測定の結果、縮環した7員環部位においてもπ共役が有効に拡張されていることが示唆された。さらに、チエノピリダジンおよびピロロピリダジンに由来する大きな双極子モーメントと顕著な湾曲構造により、チエノピリダジン誘導体および<i>N</i>-メチルピロロピリダジン誘導体の面外双極子モーメントは、それぞれ2.0および3.3 Dと算出された。本結果は、双極子モーメントを有する分子に7員環を導入することによって有効にπ共役が拡張できるだけでなく、結晶中での積層様式を制御できる可能性を示した。 第2章では、4つの窒素原子を有する2,3,6,7-テトラアザナフタレンに2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、その物性評価を行った。単結晶X線構造解析の結果、13.0°/Åという大きなねじれ度を有する顕著にねじれた構造を示すことが明らかとなった。また結晶中では、分子の立体構造が噛み合うように直交して配置され、一次元カラム状に積層していることが確認された。量子化学計算の結果、ジフェニレン部位ではπ-π相互作用を、2,3,6,7-テトラアザナフタレン部位ではlone-pair/π^*相互作用を確認することができた。特に1つの分子がlone-pair/π^*の供与体としても受容体としても役割を果たしながら積層した珍しい例であることがわかった。			

京都大学	博士（工学）	氏名	久田 雅人
（論文内容の要旨つづき） 第3章では、ベンゾピロロ[1,4]ジアゾシン骨格に2つの7員環を縮環した化合物の合成と物性評価を行った。この化合物は連続した[7-8-7]員環構造を有する。X線構造解析の結果、8員環部位が桶型構造をとりながら、全体として負のガウス曲率を有するサドル構造を形成することがわかった。また[7-6-7]員環構造を有する参照化合物と比較すると、連続した[7-8-7]員環構造を有する化合物はより大きな非平面構造を示した。一方、量子化学計算の結果、6員環を8員環に置換することにより、歪みエネルギーはむしろ低減することが示唆された。これらの結果より、連続した[6-8-6]員環構造は三次元構造を構築する上で有効な分子構造であることが明らかとなった。 第4章では、機能性有機分子として知られるルブレンに2つの7員環を縮環した新規ルブレン誘導体の合成および物性評価を行った。本化合物は分子内縮環したルブレン誘導体とみなすことができ、分子内縮環による7員環の導入が物性に及ぼす影響を詳細に検討した。その結果、本縮環ルブレンは2種類の立体異性体として単離可能であり、それぞれ負のガウス曲率を有するサドル構造およびねじれ構造を示すことが明らかとなった。NMR測定および量子化学計算に基づく解析から、サドル型異性体はねじれ型異性体よりも熱力学的に安定であることが示された。また、両異性体は室温においてほとんど異性化が進行しない一方で、120℃を超える高温条件下では徐々に異性化が進行することが明らかとなった。光物性評価の結果、両異性体はいずれもルブレンと比較して狭い光学的バンドギャップを示し、7員環部位においてもπ共役が有効に拡張されていることが示唆された。この結果はDFT計算によっても支持され、ルブレンではフロンティア軌道が主としてテトラセン部位に局在しているのに対し、両異性体ではフロンティア軌道が分子全体にわたって広く非局在化していることが明らかとなった。さらに、両異性体は一重項酸素との反応性が低下することで、ルブレンの課題であった光安定性が向上することが示された。過渡吸収測定の結果、ねじれ型異性体は薄膜状態において光照射下で高速な一重項分裂（$\tau = 7.2$ ps）を示すことが明らかとなった。加えて、単結晶有機電界効果トランジスタ測定により、サドル型異性体のホール移動度が代表的な多環芳香族炭化水素（PAH）系有機半導体と同程度であることが確認された。以上の結果より、ルブレンに対して分子内縮環により7員環を導入する分子設計戦略は、光学特性を拡張するだけでなく、ルブレンが本来有する優れた物性を保持できる有効な手法であることが明らかとなった。 第5章では、ナフタレン、アントラセンに2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、Chapter4で合成したテトラセン誘導体も含め7員環を導入することによって形成した歪んだアセン構造が物理特性に及ぼす影響を調査した。三次元的な構造および曲率に依存した特性を有する歪んだアセンは、新規な有機機能性材料の開発や歪んだ芳香環の物性解明に向けて注目を集めている。単結晶X線構造解析および量子化学計算の結果、サドル構造およびねじれ構造を示す2つの立体異性体を確認され、それぞれねじれ構造とサドル構造に歪んだアセン部位を有することがわかった。さらに、ねじれ型異性体は対応するサドル型異性体と比較して吸収スペクトルが長波長化することを示した。量子化学計算の結果、ねじれ型異性体の狭いバンドギャップは、主にアセン部位のねじれ構造における小さなHOMO-LUMOギャップに起因することが示唆された。これらの結果は、歪んだアセンの新たな分子設計指針を提供するとともに、その特異な物性の理解にも新たな知見を与えるものである。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文では有機機能性材料として知られるアセン誘導体に2つの7員環を縮環することによる物性や分子の立体構造への影響に着目しており、得られた主な成果は次のとおりである。

第1章では大きな双極子モーメントを有するチエノピリダジンと *N*-メチルピロロピリダジンにそれぞれ2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、物性への影響を調査した。双極子モーメントを有する分子に7員環を導入することによってその結晶構造を制御できる可能性が示された。

第2章では4つの窒素原子を有する2,3,6,7-テトラアザナフタレンにそれぞれ2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、その物性評価を行った。結晶中で lone-pair/ π^* 相互作用を介した珍しい積層構造を形成することが明らかとなった。

第3章では連続した[7-8-7]員環構造を有する化合物の合成を行い、その物性評価を行った。その結果、連続した[7-8-7]員環構造は小さな歪みエネルギーで大きな非平面構造を構築する上で有用な構造であることを見出した。

第4章では機能性有機分子として知られるルブレンに2つの7員環を導入したルブレン誘導体の合成と物性評価を行った。特に本化合物は分子内縮環したルブレン誘導体とみなすことができ、分子内縮環により7員環を導入したことによる物性への影響を調査した。分子内縮環による7員環の導入は、最長波長吸収バンドの長波長化、光安定性の向上に有効であることが明らかとなった。

第5章ではナフタレン、アントラセンに2つの7員環を縮環した化合物の合成を行い、Chapter4で合成したテトラセン誘導体も含め7員環を導入することによって形成した歪んだアセン構造が物理特性に及ぼす影響を調査した。量子化学計算の結果、ねじれ型異性体の狭いバンドギャップは、主にアセン部位のねじれ構造における HOMO-LUMO ギャップの縮小に起因することが示唆された。これらの結果は歪んだアセンの新たな分子設計指針を提供するとともに、その特異な物性の理解にも新たな知見を与えた。

以上の成果により、本論文は機能性有機分子に7員環を導入することによる構造および物性への影響を明らかにすることで、高機能材料の開発や歪んだ芳香環の物性解明に寄与しており、学術上、実際に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7年12月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、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。