

論文審査の結果の要旨

氏名 上田 祥之

本論文は五章から構成されており、有機分子を機能性材料として応用する際に、より良い性能を発現させるための秩序だった分子配向を導く手段について、縮合多環芳香族化合物の新規合成法に基づいて論じている。

第一章では序論として、縮合多環芳香族化合物の分子配向を制御するという本研究の目的、ならびに汎用性の高い縮合多環芳香族化合物の新規合成法の開発を目的達成の手段として用いることを議論し、本研究の背景として縮合多環芳香族化合物の機能性材料としての重要性、また、分子配向制御のための分子間相互作用の利用について概説している。

第二章では、三回対称軸を持つ平面状の縮合複素多環芳香族化合物、ベンゾトリフラン (BTF) およびベンゾトリピロール (BTP) 誘導体の新規合成法および分子配向について述べている。論文提出者の所属研究室で以前開発されたトリアルキニルトリフルオロベンゼン誘導体から 2,5,8-三置換 BTF を得る手法は、反応時間が数日と長く、また基質適用範囲が狭いという欠点が存在したが、論文提出者による更なる条件検討により、水酸化セシウム-水和物を用いることで1時間という短い反応時間で多様な 2,5,8-三置換 BTF を良好な単離収率で得ることが可能となった。加えて、共通の出発物質に種々のナトリウムアミドを作用させることにより 1,2,4,5,7,8-六置換 BTP の合成も可能となった。続いて、これらの方法で合成した BTF および BTP 誘導体が単結晶において多様な充填配向を示すことが、X線構造解析の結果として述べられている。これは、縮合多環芳香族化合物の分子配向に基づく様々な用途への応用が、適切な分子設計を行うことで可能であることを示唆する。このことは、走査型トンネル顕微鏡を用い、中国科学院のグループとの共同研究として実施された、2,5,8-トリフェニル BTF の HOPG ならびに金基板上での二次元的な配向制御の結果からも裏付けられ、論文提出者が目的とする分子構造に基づいた分子配向制御という概念を実体化するものとして BTF や BTP という分子骨格が適していることが実証された。

第三章では、論文提出者が修士課程における研究で確立した多置換ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC) の選択的合成法を用いることで種々の新規 DBC 誘導体を合成し、その充填構造ならびに電荷輸送材料としての応用可能性が述べられている。初めに、単結晶 X線構造解析により、DBC 誘導体がいずれもねじれた基本骨格を持つこと、また、単結晶中では分子が層状構造を

形成し、各層がずれて重なり合うことにより Brickwork 型の充填構造を示すことが示されている。引き続き、この充填構造により効率的な分子間相互作用が引き起こされていること、そのために DBC 誘導体が両極性電荷輸送特性を示し、電荷移動度が DBC 基本骨格上の置換基によって向上することが述べられている。これらの結果は、ねじれ構造が秩序だった充填構造を導くための有用な骨格として働くことを明らかにした。また、分子の基本骨格上の置換基が物性を制御するために有用であることを表し、多様な置換基を分子に付与することの出来る汎用性の高い縮合多環芳香族化合物の合成法の価値を示した。

第四章では、論文提出者の所属研究室で以前行われた、炭素架橋オリゴ (*p*-フェニレンビニレン) (COPV) をリンカーとして用いた分子の色素増感太陽電池への応用に関する研究を踏まえ、より高いエネルギー変換効率が期待されるチオフェン環またはフラン環の縮合した COPV 類縁体、COTV および COFV をリンカーとして用いた新しい色素の分子設計、およびその合成が述べられている。COTV および COFV の合成は副反応の進行を防ぐために、巧みに設計した反応前駆体を用いて行われた。また、COTV の修飾に基づく新しい色素の合成法が述べられている。この分子は、COPV を用いた色素よりも長波長領域に吸収帯を持ち、より幅広い波長領域の太陽光をエネルギーに変換可能な効率の良い色素増感太陽電池デバイスへの応用可能性が示唆される。

第五章は、本研究の総括である。多様な置換基を付与可能な、汎用性の高い縮合多環芳香族化合物の合成法を開発することにより、中心骨格および置換基双方に由来する多様な分子間相互作用の利用が可能となり、二次元および三次元に亘る多様な分子配向を導くことに成功したこと、また、分子配向の制御が有機分子の機能性材料としての応用の際に有益であることについてまとめている。

なお、本論文第二章は本学中村栄一博士、辻勇人博士、Guillaume Cantagrel 博士、中国科学院化学研究所 Li-Jun Wan 博士、Ting Chen 博士との共同研究の成果であり、また本論文第三章および第四章は中村栄一博士、辻勇人博士との共同研究の成果であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は、縮合多環芳香族化合物の新規合成法の開発、およびそれらの合成法を用いて得られた種々の誘導体の物性研究により、分子配向の制御に関する、さらには有機半導体デバイスの性能向上に関する多くの知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。