



Title	Development of Theory for Treating Structures, Electronic States and Properties of Stacked Aggregates Composed of Antiaromatic Molecules
Author(s)	杉森, 亮太
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/101725">https://hdl.handle.net/11094/101725</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 杉 森 亮 太 )	
論文題名	Development of Theory for Treating Structures, Electronic States and Properties of Stacked Aggregates Composed of Antiaromatic Molecules (反芳香族分子からなる積層集合系の構造、電子状態、物性を扱うための理論開発)
論文内容の要旨	
<p>本学位論文では、電子・光・磁気機能の複合的な発現と制御が期待される、反芳香族分子からなる積層集合系が示す特異な構造、電子状態、物性を扱うための理論を開発した。新たに開発した理論に基づき、<math>4n\pi</math>反芳香族分子集合構造の安定化機構、電子状態、構造—物性相関を明らかにしている。本論文は3部から構成される。</p> <p>第一部では、反芳香族分子集合系を扱うための理論や解析手法について記述した。第二部では、実在反芳香族分子であるNi(II)ノルコロールからなる積層二量体の電子状態や物性の変化、エネルギー安定化機構を検討した。具体的には、高活性な開殻電子系を持つ<math>4n\pi</math>反芳香族分子を近接積層させると、芳香族分子に類似した構造、電子状態、物性を示すという積層芳香族性の機構解明を行った。この複雑な構造、電子状態、物性の変化を理論的に扱う解釈性と予測性を両立させた独自の理論モデルと計算・解析法を構築し、積層芳香族性の発現機構の<math>\pi</math>電子数に基づく解釈を初めて提案した。また、実在反芳香族分子の積層二量体に対して分子間相互作用エネルギーの構成要素を解析し、開殻性に基づく分子設計戦略を提案した。第三部では、反芳香族分子からなる積層集合系の応答物性を議論した。反芳香族分子集合系の構造—電子状態—物性の相関関係をフロンティア分子軌道(MO)の対称性やトポロジーの観点から解析する方法論を、摂動論に基づく状態和表現、Hückel分子軌道の解析表現、遷移選択則を組み合わせることで構築した。その方法論に基づき、二量体のみならず多量体における構造や磁場応答物性の分子位置依存性を初めて明らかにした。</p> <p>本論文で開発した理論は、反芳香族分子のみならず、様々な分子の積層集合系に対して拡張適用可能な一般性を有している。これらの方法論は、反芳香族分子の化学の深化だけでなく、単分子と集合系の構造、電子状態が協働して発現する新奇物性や量子機能の開拓にも大きく貢献すると期待される。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 杉 森 亮 太 ）		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 北河 康隆
	副 査	教 授 平井 隆之
	副 査	教 授 久木 一朗
	副 査	准教授 岸 亮平
	副 査	准教授 内田 幸明

論文審査の結果の要旨

近年、軽量で材料が安価かつ加工が容易な有機 $\pi$ 共役分子に基づく電子デバイス材料の新規開拓に期待が集まっている。しかし、例えばそのキャリア輸送特性などは既往の無機材料を凌駕するには至っていない。キャリアを分子間で効率よく輸送するには、分子同士の近接化や配向の最適化が重要と考えられるが、安定な $\pi$ 共役分子同士は電子雲が重なる程度に強く相互作用して近接化することはほとんどない。強い分子相互作用を実現させる機構の解明や設計指針の確立は、分子材料研究の大きな課題である。

このような背景のもと本学位論文では、反芳香族分子と呼ばれる環状 $\pi$ 共役系の積層集合系の構造、電子状態、物性の関係を明らかにすることを目指している。環状 $\pi$ 共役系に参加する $\pi$ 電子の個数で化合物の安定性や反応性、構造や物性を議論するヒュッケル則によれば、 $4n+2$ 個、 $4n$ 個の $\pi$ 電子を有する環状 $\pi$ 共役系は、それぞれ一重項基底状態において安定な芳香族分子、活性の高い反芳香族分子に分類される。最近、反芳香族分子を近接積層させると、積層系全体で芳香族分子のように振る舞うという積層芳香族性と呼ばれる機構が理論により示唆されている。また、実験的にも反芳香族分子であるノルコロールのニッケル錯体の積層二量体において、積層前後で芳香族性の指標である分子内の結合長交替や磁気遮蔽定数が大きく変化する結果が得られ、非常に近接した積層距離が実現されている。この機構の解明が、先に述べた課題解決の糸口につながるという視点から、本学位論文の研究が遂行されている。

まず、近接積層した二量体では、各単量体が三重項励起 ( $T_1$ ) 状態にあり、両者が相互作用して対をなし、全体が一重項状態となった相関三重項対と呼ばれる特殊な電子状態にあることを、高精度量子化学計算と独自に開発した波動関数解析法により明らかにしている。 $T_1$ 状態については、ヒュッケル則とは逆に $4n$ 個の $\pi$ 電子数を有する系が芳香族性を示すというベアード則が知られており、両者の関係を初めて示したものである。これにより、 $T_1$ 状態の分子が有する不對電子が、分子間の共有結合形成に寄与するという新たな解釈の提案に成功した。加えて、孤立単量体における安定閉殻構造から、不對電子を伴う開殻構造への活性化に必要なエネルギーの観点から、実在のノルコロール二量体のエネルギー安定化における支配因子を解明している。さらに、実在分子の二量化における置換基の役割も解明し、積層芳香族性を示す新規分子の探索に有用な設計戦略の提案までを行っている。次いで、これらの積層集合系が示す磁場応答物性について、積層距離、相対角度、分子数が与える影響を、群論に基づく選択則を適用することで解明した。特に分子数の効果は、未だ合成されていない四量体以上の積層集合系の構造や物性を、実験に先駆けて予測するものである。

以上のように本学位論文は、反芳香族分子の積層集合系が示す特異な電子状態の発現機構を理論的解明から始まり、構造や電子状態、物性を制御する指針提案までを行う包括的なものである。これらの成果は、芳香族性という化学の根幹をなす概念の深化に寄与するのみならず、分子材料研究が抱える課題解決に対しても大きな貢献をするものであると考えられる。以上より本学位論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。