



Title	Studies on Quinoidal Non-alternant Hydrocarbons: Effect of the Molecular Symmetry of Quinoidal Structure on the Delocalization of π -Electrons and Open-shell Character
Author(s)	掘井, 康稀
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88015
rights	
Note	

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 (掘井 康稀)

論文題名

Studies on Quinoidal Non-alternant Hydrocarbons: Effect of the Molecular Symmetry of Quinoidal Structure on the Delocalization of π -Electrons and Open-shell Character
(キノイド構造を有した非交互炭化水素に関する研究:キノイド構造の対称性が π 電子の非局在化と開殻性に与える影響の解明)

論文内容の要旨

本博士論文では、キノイド構造の存在が、非交互炭化水素にもたらす電子的影響の解明を目的とし、 π 拡張ペンタレン・ヘプタレン・アズレン類の合成と物性評価を実施した。組み込まれたキノイド構造と分子対称性が、これらの π 拡張非交互炭化水素の電子的性質を決定する重要な因子であることを明らかにした。

第 1 章では、開殻性と反芳香族性の相関関係の解明を行うため、組み込まれたキノイド構造と分子対称性がそれぞれ異なる 4 種類のジアレノ [*a,f*]ペンタレン類の物性比較を行った。反芳香族性は分子の対称性が影響する一方で、開殻性はキノイドの様式に起因することを見出した。これらの成果はペンタレン骨格に限るものではなく、他の $4n\pi$ 分子へ適用可能であると示唆された。

第 2 章では、ジアレノ [*a,f*]ペンタレン類の有機材料への展開を検討した。第 1 章で得られた開殻性と反芳香族性の相関に関する知見に基づき、ジナフト [2,1-*a*:2,3-*f*]ペンタレンの設計および合成を行った。ジナフト [2,1-*a*:2,3-*f*]ペンタレンは空気中で十分に安定であり、X 線結晶構造解析からは CH- π 相互作用に由来する分子間相互作用の存在が明らかとなった。アモルファス膜におけるホール輸送能について評価した結果、かさ高い置換基を持つにもかかわらず中程度のホール移動度を示した。これらの成果は、化学修飾によるさらなる移動度の向上を期待するものであり、[*a,f*]縮環ペンタレン骨格を用いた有機機能性材料への応用展開が示唆された。

第 3 章では、平面ヘプタレン骨格を持つジフルオレノヘプタレンの設計および合成を行った。ヘプタレンに対称的にキノイド構造を組み込み、平面に構造規制することで反芳香族性と開殻性の共存を可能にした。これらの性質は六員環構造で構成された構造異性体であるビスアンテンでは発現せず、明確に異なる性質であった。ジフルオレノヘプタレンとビスアンテンの物性比較から HOMO-LUMO ギャップの著しい減少が確認され、これらの違いはジフルオレノヘプタレンの反芳香族性と開殻性に起因することを見出した。

第 4 章では、*m*-キノイド構造を組み込んだ Kekulé 分子の基底電子状態を明らかにするため、ビスペリアズレン誘導体の合成を行った。基底三重項分子と見積もられた従来の理論的予想に反し、本研究で設計した三置換ビスペリアズレンは基底一重項であることを実験的に明らかにした。

構造解析からは周辺電子系の寄与の存在が示唆され、磁気測定からは明確な開殻性が確認された。一方で、酸との反応性や理論計算からは電荷分離状態の寄与の存在が示唆された。ビスペリアズレンの電子的性質はこれら 3 つの寄与のバランスにより決定され、置換基による物性制御が可能であることを見出した。

非交互炭化水素は古くからの研究対象で、数多くの分子が合成され物性評価されている一方で、いまだに興味深い未解明の性質を有する。これらの研究は非交互炭化水素の特徴的な性質を最小限の π 拡張で引き出すものであり、今後の縮合多環 π 共役分子を用いた機能性有機材料の設計において重要な指針となると期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (掘 井 康 稀)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	鷹巣 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本論文で申請者は、キノイド構造の存在が非交互炭化水素にもたらす電子的影響の解明を目的とし、 π 拡張ペンタレン・ヘプタレン・アズレン類の合成と物性評価を行っている。組み込まれたキノイド構造と分子対称性が、これらの π 拡張非交互炭化水素の電子的性質を決定する重要な因子であることを見出している。

第 1 章では、組み込むキノイド構造と分子対称性がそれぞれ異なる 4 種類のジアレノ [a,f] ペンタレン類の物性比較から、反芳香族性は分子の対称性が影響する一方で、開殻性はキノイドの様式に起因することを見出している。これらの成果はペンタレン骨格に限るものではなく、他の 4 $n\pi$ 分子へ適用可能であると示唆している。

第 2 章では、ジアレノ [a,f] ペンタレン類の有機材料への展開を検討している。第 1 章にて得られた開殻性と反芳香族性の相関に関する知見に基づき、ジナフト [2,1- a :2,3- f] ペンタレンの設計と合成を行い、アモルファス膜におけるホール輸送能について評価している。かさ高い置換基を持つにもかかわらず中程度のホール移動度を示したことから、化学修飾によるさらなる移動度の向上が期待される。

第 3 章では、ヘプタレンに対称的にキノイド構造を組み込み、平面に構造規制した分子であるジフルオレノヘプタレンの設計および合成を行っている。物性評価から、反芳香族性と開殻性の共存が明らかとなり、これらの結果は第 1 章の知見を拡張するものである。ジフルオレノヘプタレンとその構造異性体の物性の比較において明確な違いが観測され、その違いはジフルオレノヘプタレンの反芳香族性と開殻性に起因することを見出している。

第 4 章では、 m -キノイド構造を組み込んだ **Kekulé** 分子の基底電子状態を明らかにするため、ビスペリアズレン誘導体の合成を行っている。基底三重項分子と見積もられた従来の理論的予想に反し、申請者が設計した三置換ビスペリアズレンは基底一重項であることを実験的に明らかにしている。ビスペリアズレンの電子的性質は 3 種類の π 電子構造のバランスにより決定され、置換基による物性制御が可能であることを見出している。

以上のように、非交互炭化水素は数多くの分子が物性評価されている一方で、いまだに未解明の特徴的な性質を有することを申請者は見出している。本論文は非交互炭化水素の特徴的な性質を最小限の π 拡張で引き出すものであり、今後の縮合多環 π 共役分子を用いた機能性有機材料の設計において重要な指針となると期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。