

別紙 1-1

# 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 謝 永 發

論 文 題 目

**Synthesis, Structure, and Electronic Properties of Novel Polyaromatic Hydrocarbons Annulated with Sulfur and Nitrogen Heterocycles**  
 (硫黄及び窒素を含むヘテロ環が縮環した新規多環芳香族化合物の合成、構造、及び電子物性)

## 論文審査担当者

主 査	名古屋大学物質科学国際研究センター 教授 理学博士 阿 波 賀 邦 夫
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授 博士(工学) 山 口 茂 弘
委 員	名古屋大学大学院理学研究科 准教授 博士 (工学) 北 浦 良
委 員	名古屋大学大学院理学研究科 准教授 博士 (学術) 松 下 未 知 雄

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1-2

近年、有機エレクトロニクスへの注目が高まっているが、そのための材料としては、広い  $\pi$  共役系を持った縮合多環芳香族化合物が用いられることが多い。その合成には希少な金属元素を含む試薬が必要であったり、多段階の合成ステップを必要とする場合が多いが、本研究では、特別な試薬を必要とせず、少ない反応ステップ数で合成可能な新規多環芳香族化合物を設計・合成し、それらの基礎的物性と半導体特性の検討が行われた。

第2章においては、4つのチオフェン環が縮環したフェナジン誘導体の合成と物性が報告されている。フェナジン骨格が *o*-ジアミンと *o*-キノンから脱水縮合反応で容易に合成できることを利用し、チオフェン環上の硫黄原子の位置の違いやアルキル鎖の有無が異なる6つの誘導体が系統的に合成された(図1)。これらの分子はいずれも各種スペクトルにより構造同定が行われ、そのうちの4種においては結晶構造が明らかにされた。さらに、対応するアントラセン誘導体との比較や、理論計算に基づく解析から、硫黄原子の位置や窒素原子導入の効果が明らかにされている。これらの分子は電気化学測定からいずれも弱いドナー性をもつことが示され、アルキル鎖を持つ3種類の分子の薄膜は *p* 型半導体特性を示すことが、電界効果トランジスタ素子の作成と測定を通じて明らかにされた。ホール移動度はいずれも  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度と低い値であったが、単結晶試料へのヨウ素による化学ドーピングでは電導度が5桁上昇して  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  に達し、分子性半導体のビルディングブロックとしての有用性が示された。

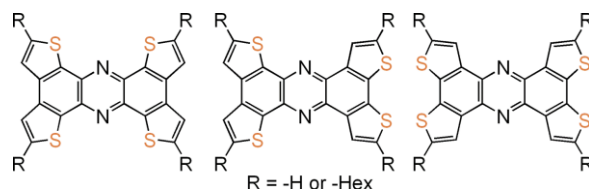


図1 本研究で合成されたフェナジン誘導体

第3章においては、強い電子吸引性置換基であるチアジアゾールジオキシド骨格に着目し、種々の縮合多環芳香族化合物が合成されている。その際、チアジアゾール及びモノオキシド、ジオキシドの間で硫黄原子上の酸素原子の数を直接増減して相互変換する手法が確立され、類似の骨格で分子のアクセプター性を段階的に変化させることに成功した(図2)。アクセプター分子はドナー分子に比べると報告例が少ないものの、*n* 型半導体は太陽電池をはじめとするバイポーラ素子の構成要素として不可欠であり、この成果は半導体特性の制御の観点からも意義深い。本研究では、高いホール移動度やアルカリ金属ドーピングによる超伝導の発現から注目されている分子であるピセンについて、その骨格にチアジアゾールジオキシド部位を付加した化合物が合成され(図2)、結晶構造や電気化学物性ととも、比較的高い  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の *n* 型半導体特性が示された。さらに、安定なアニオンラジカル塩の調製にも成功し、EPR や磁化率の測定から分子上の不対電子の分布や結晶の磁的挙動が明らかにされ、分子磁性体としての発展性も示された。

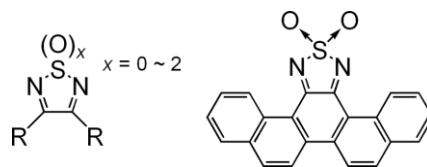


図2 チアジアゾール類の基本骨格と新たに合成されたピセン誘導体の分子構造

以上のように、比較的簡便な方法で、系統的にドナーやアクセプター性といった電子状態を変化させる上記の系の合成は、今後、有機エレクトロニクスのための物質開拓法として利用が期待される。またこれらの分子は、他のドナー・アクセプター分子や各種の金属イオンと錯体や塩を形成することが可能であり、分子伝導体や磁性体のビルディングブロックとしても発展性がある。したがって、申請者は博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。