

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14034 号
------	---------------

氏 名 鵜飼 修作

論 文 題 目

Integration of Antiaromatic Norcorroles
(反芳香族分子ノルコロールの集積化)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	三宅 由寛
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	山下 誠
委員	名古屋大学	理学研究科	教授	田中 健太郎

論文審査の結果の要旨

鵜飼修作君の提出論文「Integration of Antiaromatic Norcorroles (反芳香族分子ノルコロールの集積化)」は、ノルコロールニッケル錯体の π 平面の集積化およびその物性について明らかにしたものである。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、反芳香族分子の基礎的な電子構造や安定性について述べている。続いて、これまで解明されてきたノルコロールの反芳香族性や安定性、機能について述べたうえで、反芳香族分子の π 平面の集積化の意義について説明している。特に、安定な反芳香族分子であるノルコロールニッケル錯体の活用による π 平面の集積化が、反芳香族分子の積層の意義を明らかにし、有機電子材料の性能向上につながる可能性を説明している。

第2章では、ノルコロールニッケル錯体の置換基の最小化による集積化について述べている。系統的にノルコロールニッケル錯体のメゾ位の速度論的安定化効果を検証したところ、メチル基のみでノルコロールニッケル錯体を安定化可能であることを明らかにしている。また、固体状態では一次元状に π 積層し、 n 型の電荷輸送機能を発現することを明らかにしている。この結果はノルコロールニッケル錯体が本質的に安定な分子であることを明らかにした成果である。

第3章では、ノルコロールニッケル錯体の超分子ポリマー化による集積化について述べている。アミド基を有するノルコロールニッケル錯体を合成し、超分子重合させたところ、各種測定から一次元状に π 平面が積層したファイバー構造の形成を明らかにしている。さらに、この反芳香族分子からなるファイバーが、亜鉛ポルフィリンから形成される芳香族分子をモノマーとするファイバーと比較して優れた電荷輸送機能を発現することも明らかとしている。この結果は、反芳香族分子の集積化手法の提示と機能について新たな知見を与える成果である。

第4章では、電荷移動錯体形成によるノルコロールニッケル錯体の集積化について述べている。フェニル基をもつノルコロールニッケル錯体を電子供与体として、種々の電子受容体との電荷移動錯体を形成させている。特に、TCNEとの電荷移動錯体では、導電性の発現に成功している。この結果は、反芳香族分子の優れた電子授受能に着目した、新たな集合化手法を提示する成果である。

第5章では、ノルコロールニッケル錯体を一電子還元することで、対応するラジカルアニオンの合成とその単離について述べている。得られたラジカルアニオンが優れた安定性を示すとともに、電子ドーピングによる構造変化が小さいことを単結晶X線構造解析および計算化学により明らかにした。この結果は、ノルコロールニッケル錯体が潜在的に n 型有機半導体材料として優れた分子であることを提示する成果である。

第6章では、ノルコロールニッケル錯体のメゾ位に対して電子求引基であるペンタフルオロフェニル基の導入と積層構造について述べている。単結晶X線構造解析から、 π 平面どうしが接近した対面構造を形成することを明らかとしている。本研究成果は、ノルコロールニッケル錯体の積層構造制御において、電子求引基の導入が配向制御の指針となることを提示した成果である。

第7章では、本研究の結論を与えている。以上のように本論文では、ノルコロールニッケル錯体の置換基の最小化・外周置換基の水素結合による積層構造の制御・電子構造に注目した積層構造の誘起による集積化手法を提示している。本研究はこれまでの、単一分子の機能解明に立脚した従来の反芳香族化学の研究に対して、集合体としての機能に展開に対する新しい手法を提示するものであり、 π 共役分子の化学の発展に貢献するものと考えられる。以上の研究結果は、反芳香族分子を基盤とした材料展開を加速させる重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である鵜飼修作君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。