

Studies on the Creation of Novel Carbon-Based Materials

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2023-05-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: HASHIMOTO, SHINGO メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/00023139

「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 田原 一邦

(副査) 理工学部 専任教授

氏名 深澤 倫子

(副査) 理工学部 専任准教授

氏名 金子 弘昌

1 論文提出者 橋本 信吾

2 論文題名 Studies on the Creation of Novel Carbon-Based Materials
(日本語文題) 炭素を主元素とする新奇材料の創成に関する研究

3 論文の構成

本博士論文は次の7章で構成されている。

Chapter 1	General Introduction and Purpose of This Thesis
Chapter 2	Periodic Chemical Functionalization of a Graphite Surface Using a Porous Self-Assembled Molecular Network in a Homochiral Manner
Chapter 3	Symmetry and Spacing Controls in Periodic Covalent Functionalization of Graphite Surfaces Templated by Self-Assembled Molecular Networks
Chapter 4	Theoretical Study on the Geometry, Aromaticity, and Electronic Properties of Benzo[3,4]cyclobutathiophenes and Their Homologues
Chapter 5	Theoretical Study on the Structures, Electronic Properties, and Aromaticity of Thiophene Analogues of Anti-Kekulene
Chapter 6	Theoretical Study on the Structures, Electronic Properties, and Aromaticity of Thia[4]circulenes
Chapter 7	General Conclusions and Prospects

4 論文の概要

π 電子を豊富に持つグラファイト、グラフェンおよびフラーレンなどの炭素同素体や、有機化合物から構成される炭素材料は、(半)導電性や発光特性を示すことが知られる。加

えて、これら炭素材料は柔軟性や軽量性を持ち、上記の特性の制御も容易なことから、シリコンや金属から構成される材料とは異なる用途にも供するため、広く注目を集めている。より高性能で独特な炭素材料の開発を促すためには、それらの基礎的な性質の深い理解が求められる。以上の背景から、本論文において橋本氏は、炭素材料の基礎的な性質の理解と新たな設計指針の提案へ向けた研究を、実験的または理論的な方法により実施した。

はじめに、炭素表面の化学修飾によるナノパターンニング法の汎用性の拡張を目的とした実験的な研究に取り組んだ。グラフェンやグラファイトなどをセンサー、触媒、バッテリーや半導体へ応用することを目的として、表面化学修飾により、それら炭素同素体へ所望の機能性を付与する試みが行われている。特に、ナノメートルスケールで位置選択的な化学修飾法は、機能性の精密制御の観点から重要とされている。最近、有機溶媒と炭素表面との界面において、三方型の有機分子デヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体が物理吸着されて形成するキラルな多孔性の自己集合分子ネットワーク (SAMN) が、反応性化学種であるアリアルラジカルによる炭素表面の共有結合形成を伴う化学修飾において、鑄型となることが明らかにされた。この SAMN を鑄型とする化学修飾法は、簡便に炭素表面を分子レベルのスケールで位置選択的に修飾できる点で優れているが、キラリティーの制御や得られる修飾表面のパターンが限られることが課題とされていた。本論文において橋本氏は、新たな鑄型分子を提案して一部は自身で合成し、それらの SAMN を鑄型として化学修飾に使うことで、これら課題の解決に取り組んだ。

次に、本論文において橋本氏は、四員環を含む新規多環式 π 共役化合物の分子設計とその性質に関する理論研究に取り組んだ。 π 電子共役系を含む多環式有機化合物は、電界効果トランジスタや発光素子、太陽電池に代表される有機エレクトロニクス of 根幹を成す材料として注目を集めている。多環式 π 共役化合物の芳香族性は、HOMO-LUMO ギャップ (E_{Gap}) などの電子的性質に影響するため、その理解は上記応用への足がかりとして重要である。近年、反芳香族性を示す四員環を芳香族化合物に縮環し、分子全体の芳香族性の変調に伴う E_{Gap} を制御する戦略で、有機光電子材料として有望な候補分子がいくつか開発されている。しかし、実際に合成されて機能が検証された分子はまだ少なく、四員環を含む分子群での詳細な性質の理解には理論的な予測が効率的である。そこで、橋本氏は、これら新規化合物群の構造と性質を量子化学計算により予測して理解し、新知見を得ることを目的に研究を行った。

第一章では、炭素材料の汎用性と有用性について説明し、その後に炭素表面の修飾と多環式 π 共役化合物について説明した。本論文の目的と範囲を示した。

第二章では、炭素表面の周期的かつホモキラルな化学修飾法について報告した。ここでは、キラルな DBA 誘導体 (cDBA) が形成するホモキラルなハニカム型 SAMN を鑄型とし、グラファイト表面の電気化学的に発生させたアリアルラジカルにより化学修飾が行われた。走査型トンネル顕微鏡 (STM) による表面観測により、化学修飾後のグラファイト表面にアリアル基が付加していること、また、STM 画像の高速フーリエ変換 (FFT) 解析により、六回対称周期で化学修飾が起こることが確認された。アリアル基の付加位置のパターンと、下地のグラファイトの炭素原子の配置パターンを比較することにより、鑄型の二次元キラリティーが伝播されることを実証し、ホモキラルに化学修飾された炭素表面を

得ることに成功した。

第三章では、様々な対称性と周期を持つ多孔性の SAMN を利用した化学修飾を報告した。炭素表面において、長鎖アルキルが置換したひし形分子 bisDBA は、側鎖の炭素数に応じて六方型のカゴメ構造、平行四辺形型の Porous C 構造および長方形型の Porous B 構造の多孔性 SAMN を形成する。これらの SAMN が化学修飾の鋳型として機能すること、炭素表面をそれぞれの鋳型の構造を反映した対称性と周期で化学修飾可能ことが明らかにされた。また、キラリティーの伝播や周期的修飾の精度についても検証された。

第四章では、四員環にチオフェン環とベンゼン環が縮環した化合物であるベンゾ[3,4]シクロブタ[1,2]チオフェン (BCT) とその類縁体分子群について、量子化学計算により構造と物性を予測した。BCT では、チオフェン環が *b* 結合で縮環した構造異性体の方が、*c* 結合で縮環した構造異性体よりも四員環の反芳香族性が強まることが明らかにされた。また、 E_{Gap} の値も縮環位置により大きく変化し、*b* 型の構造異性体の方が約 1 eV 小さくなることが明らかにされた。これは、チオフェン環のジエン性に由来すると考察された。加えて、類縁体分子群においては、チオフェン環の縮環様式 (Linear, Angular, or Branched) により芳香族性と電子特性が変化することも明らかにされた。

第五章では、第四章の研究を発展させた、二つのチオフェン環が四員環に縮環した分子であるシクロブタジチオフェン (CDT) と、*b* 結合で縮環したチオフェン環と四員環から構成される環状分子に関する理論研究が述べられた。量子化学計算により予測された CDT の電子特性や芳香族性の傾向は、BCT と一致し、*b* 型の構造異性体では四員環の反芳香族性が強く、 E_{Gap} も小さいことが明らかにされた。チオフェン環と四員環から構成される環状分子では、直径が小さい場合はお椀型の構造であるが、チオフェン環の数が増えて直径が大きくなるとお椀が浅くなることが予測された。九つのチオフェン環を含む最大の直径を持つ分子は、平面構造をとることが予測された。さらに、これらの分子はキノイド状の電子構造をとり、チオフェン環の芳香族性と四員環の反芳香族性のどちらも減少することが明らかにされた。これは、四員環の強い反芳香族性を避けて、 π 電子が局在化したためだと考察された。

第六章では、チア[4]サーキュレンと[4]サーキュレンの構造、芳香族性および電子特性に関する理論研究が報告された。量子化学計算から、チア[4]サーキュレンが大きく歪んだ深いボウル型の構造をとることが予測された。また、チオフェン環の縮環数が増加するに従い、LUMO のエネルギー準位が低下することが明らかにされた。 E_{Gap} の値もチオフェン環の数の増加に従い減少した。これは、歪んだ構造で生じる LUMO の結合性相互作用による安定化に起因すると考察された。また、縮環したベンゼン環やチオフェン環の芳香族性は大きく低下することも明らかにされた。分子中央の四員環は非芳香族性を示し、[4]ラジアレン型の電子構造をとることが提案された。

第七章では、第二章から第六章までの研究を総括し、本博士論文の結論と、得られた知見から期待される展望が述べられた。本研究で得られた新知見は、炭素材料の化学的、物理的性質への深い理解だけでなく、次世代炭素材料の設計や開発への利用が期待される。

5 論文の特質

本論文の特色は、第一に、有機分子が作る自己集合単分子膜を化学反応の鋳型として利用する独自の方法により、数ナノメートルレベルでグラファイト表面の周期的な加工を実現した点である。特に、様々な対称性と周期、キラリティーを持つ自己集合単分子膜を鋳型として、様々な化学修飾炭素表面を作成した点は特徴的である。第二に、四員環やチオフェン環、ベンゼン環を構成要素とする新規多環式 π 共役化合物を提案して、それらの構造、電子的性質および芳香族性を量子化学計算にもとづき予測した点が特色である。ここで提案された分子群の上記情報は、物理有機化学分野における学術的な新知見となるのみならず、有機光電子材料の候補分子探索にも利用できる。

6 論文の評価

本論文で実現された、ナノメートルレベルで様々な対称性と周期、キラリティーで化学修飾されたグラファイト表面を作成する独特の方法は、従来法とは一線を画し、化学的または物理的特性が付与された炭素材料の開発につながる基礎技術として高く評価できる。また、新規多環式 π 共役化合物の量子化学計算による構造、電子的性質および芳香族性の予測は、当該分野において学術的な重要性があるとともに、将来的な有機光電子材料開発への指針を示すものであり、こちらも高く評価できる。

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（工学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上

主査氏名（自署）
