

# 論文審査の結果の要旨

氏名 濱田 拓実

本論文は七章から構成されており、複数の  $\pi$  共役骨格をエチニル基及びスピロ構造で接合した新規  $\pi$  共役化合物の合成および物性について論じている。

第一章では、まず有機  $\pi$  共役化合物について物性と分子構造・形状の関係性を述べている。研究の背景として分子設計により物性の制御を達成した例を挙げ、スピロ  $\pi$  共役化合物の研究動向について説明することで、本研究の着想経緯と目的を明らかにしている。

第二章では、二つの凝集応用性の両立による三段階蛍光スイッチングについて述べている。凝集による二段階蛍光スイッチングや分子内電荷移動と組み合わせた三段階スイッチングが達成されてきたが、連続的に蛍光波長が移動する問題点があった。本研究は、凝集による二波長三段階蛍光スイッチングを実現した。分子設計の鍵は一つの分子において凝集誘起発光性の主骨格で高発光性側鎖を接合することであり、非凝集状態で側鎖由来、凝集状態で分子全体による発光が得られることを見出した。凝集過程の調査では消光時に波長が移動せず、電荷移動が関与しないことを明らかにした。機能性骨格の並立という分子設計指針の有用性を示したものであり、有機化学的観点から興味深い結果である。

第三章では、新規スピロ  $\pi$  共役分子について述べている。剛直な  $\pi$  共役系を持つ二つの炭素架橋フェニレンビニレンを垂直にスピロ縮環することで、分子不斉を持つスピロ炭化水素骨格の開発に成功した。新規化合物の合成及び誘導体化は効率的で、とりわけ同骨格の位置選択的ハロゲン化が定量的に進行することから、今後様々なスピロ  $\pi$  共役化合物への展開が期待できる。剛直性と分子不斉に由来した高い円偏光発光特性を示し、優れた熱及び光安定性を持つことが明らかとなった。接合された二つの  $\pi$  共役系間での電子的相互作用が確認された。新たな有機半導体の開発が期待でき、材料科学的観点で興味深い。

第四章では、 $\pi$  共役系の伸長による発光過程の促進について述べている。発光材料には高い

発光量子収率と放射失活定数が求められ、これらは吸光度の積分値に依存する。この知見に基づき、本検討では単純な $\pi$ 共役側鎖により前述のスピロ骨格の各 $\pi$ 共役系を伸長することで、吸光度の増大及び発光特性の向上を実現している。とりわけ、エチニルフェニル基を導入することで有機円偏光発光材料として最高の蛍光量子収率を達成しており、この分子設計指針の円偏光発光材料開発における有用性を示すものである。

第五章では、ヘテロ環導入による電子特性変化について述べられている。前述の剛直なスピロ炭化水素骨格について、種々のヘテロ環類縁体を開発した。各ヘテロ環化合物の合成は、前述のスピロ骨格の合成経路の一部をヘテロ環類縁体に置換することで達成されており、その簡便性は有機合成的観点で興味深い。計算科学及び光物理物性測定から、片方の共役面にヘテロ環を導入することで分子全体の電子構造を調整できることを明らかにした。さらに、強い電子吸引力を持つ縮環チオフェンジオキソイド構造により分子内電荷移動を誘起し、報告例の少ない円偏光発光でのソルバトクロミズムを実現している。

第六章では、新規スピロ $\pi$ 共役骨格の正孔移動材料への応用について述べられている。ジアリールアミン側鎖によるエネルギー準位の微調整や、従来材料より優れた熱安定性を持つ非晶質膜の形成を実現しており、従来の有機半導体デバイスの課題である安定性の向上に貢献している。さらに、酸化状態でスピロ共役により分子全体に電荷が分布し、これにより酸化剤添加で塗布膜の正孔移動度が著しく向上するという知見が得られている。これに基づく材料分子の開発が期待でき、半導体デバイスの発展に寄与するものである。

第七章では、本研究の総括と展望が述べられている。機能性分子骨格により $\pi$ 共役構造を接合することにより高次の物性を達成する分子設計指針の有用性を示した。凝集による多段階蛍光スイッチング分子や、高安定・発光性を持つ不斉有機半導体骨格を開発し、新たな分子設計指針を示したことがまとめられている。

なお、本論文における各章の研究は中村栄一博士及び辻勇人博士、シャンルイ博士との共同研究によるものであるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本論文は、分子骨格の並立による分子機能設計の有用性を示した点で有機化学の観点から興味深いものである。また、これらの研究結果は有機発光材料や有機半導体材料を開発する上で重要な指針を与えるものであり社会的にも意義あるものであると考えられる。したがって、本論文

は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める.