

# 論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 毅

本論文は五章から構成されており、長波長光吸収を示す機能性パイ共役系化合物開発に向け、テトラセンイミドジスルフィドを配位子として利用した金属錯体の検討とフルオレニリデンアクリダンの構造制御について論じたものである。

第一章では、有機材料の特徴と問題点を提起し、これまでに知られている有機材料の素子特性を挙げながら新規構造開発の意義について説明している。そこから、金属錯体の研究例や問題点、また、歪んだ二重結合構造の発展や未解決な領域について概説し、博士研究において達成すべき箇所について述べている。更に、論文提出者の過去の研究からの発展について述べ、その研究の問題点の解決策を挙げている。

第二章では、論文提出者が過去に研究していた化合物、TIDS を配位子とした白金錯体の合成と光物性の検討について述べられている。白金錯体は発光素子や太陽電池、非線形光学等、広い分野において応用されているが、有機材料として研究されている構造とジスルフィドを用いて白金と錯体形成する研究は少なく、光物性については検討例がないという点を踏まえ、TIDS 白金錯体の合成と共役系の拡張を目指し、更に、光物性の検討を行っている。ここで、有機材料配位子の $\pi$ 共役系と金属の  $d$  電子を相互作用させることで共役系を拡張するという、これまであまり着目されていなかった方法論によって共役系拡張を検討し、光吸収特性や量子化学計算によって目的が達成されたことを示している。本研究において、光物性の検討における過渡吸収測定は Dirk M. Guldi 教授との共同研究であるが、化合物は論文提出者が新規に合成したものであり、本測定は化合物の特性を補助的に説明するものであり、論文提出者の寄与は十分であると考えられる。

第三章では、TIDS を配位子としたパラジウム錯体の合成を行っており、白金の場合とは異なる三核錯体を得ている。金属錯体は有機材料と比較して簡便に共役系を拡張できるが、赤外吸収を示すような広い共役系を構築するには複数の芳香族配位子を導入する必要がある

ることを述べている。論文提出者は、パラジウム TIDS 錯体が三核錯体を形成し、赤外吸収に至る長波長光吸収を示すことを見出し、量子化学計算によってその起源を詳細に解析している。その結果から、錯体内において TIDS 配位子が平行に配位することが共役系拡張に重要であることを見出し、光吸収シミュレーションからもその拡張された共役系が赤外吸収に大きく寄与していることを明らかとしている。更に、パラジウム TIDS の単核錯体も合成し、白金錯体との違いを解析することで今回の三核錯体が得られた理由を説明している。

第四章では、歪んだ二重結合を持つ構造であるフルオレニリデンアクリダン (FA) 誘導体の合成及び物性検討を通し、立体異性体の構造制御に取り組んでいる。FA の構造はこれまでメカノクロミズム特性が研究されていたビス (トリサイクリック) アロマティックエン (BAE) 構造に類似しており、BAE 研究において達成されていなかったメカノクロミズムが起こるメカニズムや立体異性体の構造制御について研究を行っている。その結果、アモルファス相がメカノクロミズムで重要であり、アモルファス相を安定化させることができる FA 誘導体において立体異性体のうち、長波長光吸収を示す準安定構造を安定に取り出すことに成功している。

第五章では、本研究の総括と展望が述べられている。これまでの有機電子材料が抱えていた問題点を、これまであまり研究例がなかった金属錯体や歪んだ二重結合によって解決したことをまとめている。また、長波長光吸収を示す共役系拡張も同時に達成されたこと、この研究結果によって重原子効果や分子機能スイッチングにも応用可能な方法論を確立したことを結論づけている。

これらの研究は、長波長光吸収を示す新たな共役系拡張の方法論を提唱したものであり、有機電子材料が抱える問題点を解決する指針となる。この研究結果は有機電子材料を開発するために重要な研究例となり、これまでにない特性を付加した材料を得るための骨子となりうる。したがって、本論文は博士 (理学) 学位論文として相応しいものと認める。