

論文審査の結果の要旨

氏名 林 幹大

本論文は全五章からなる。各章の内容に関して、第一章は研究の背景と目的、第二章はジエチニルジメチルフマレート(DDF)骨格の効率的な光異性化挙動、第三章は DDF 骨格を利用したペックマン色素骨格群の新規合成法の開発、未知構造異性体の発見、OFET への応用、第四章は未知構造異性体を有する分子の合成と光化学物性、第五章は研究成果のまとめと展望で構成されている。以下に概要を記す。

第一章は研究の背景と目的について述べている。光機能を持つデバイスの開発はエネルギー問題解決への有用な手段であり、特に電子供与基（ドナー：D）と電子受容基（アクセプター：A）を連結した有機分子における光機能性の導出と、それらの有機エレクトロニクスデバイスへの応用は広く研究されている。本研究ではレドックス活性な D-A-D 連結型有機分子の発光挙動に着目し、その効率的なスイッチング機能と強発光機能の導出を目的とした。その手段として、前者では E/Z の構造異性を示すフォトクロミック骨格として知られる DDF 骨格を、後者ではペックマン色素骨格群をアクセプター部位として利用した。

第二章は DDF 骨格の可視光による可逆な光異性化挙動に焦点を当て、3,6 ジメトキシフェニルカルバゾール (PCZ) をドナー部位としての導入した DDF 骨格を有する D-A-D 型有機分子における光異性化機能の高効率化について述べている。その結果、比較的高い光異性化量子収率 ($\Phi_{\text{total}} = 0.40$ (400nm)、 $\Phi_{\text{total}} = 0.31$ (500nm)) の導出を達成し、PCZ の剛直性に由来する無輻射放射の軽減、分子内電荷移動 (ICT) 遷移に由来する励起状態から光異性化反応を起こす二重結合のねじれた遷移状態への早い内部変換が示唆された。DDF 骨格を含む D-A-D 連結系では E/Z 異性体間での発光挙動、一電子酸化混合原子価状態でのレドックス核間電子的相互作用の変化を示す。よって本研究から、DDF 骨格を含む D-A-D 連結系において二種の可視光照射による光化学物性と電気化学物性の効率の良いスイッチング機能の導出が可能である事を示した。

第三章、第四章はペックマン色素骨格のラクトン環骨格に由来するアクセプター性と剛直性に由来する強発光に焦点を当て、D-A-D 連結系へのペックマン色素骨格の導入について述べている。第三章ではペックマン色素骨格の新規合成法として DDF 骨格と両末端ドナー部位にトリアリールアミン部位を有す D-A-D 型分子を出発原料とした分子内二重環化反応を提案し、既知合成法では

得られない六員環と五員環の縮環した未知構造異性体 (P_{56} 骨格) を含む三種のペックマン色素骨格群の導入に成功した。光化学、電気化学測定よりペックマン色素骨格群が D-A-D 連結系において強いアクセプター性を発現することを示した。特に六員環同士が縮環した P_{66} 骨格はトルエン溶液中での強発光 ($\Phi_f = 0.82$)、その薄膜が P 型の OFET として動作する事を明らかにした。一方で P_{56} 骨格のトルエン溶液中での発光量子収率は $\Phi_f = 0.20$ 程度である事を明らかとした。

第四章では未知構造異性体 (P_{56} 骨格) の効率的な合成とその光化学物性について述べている。DDF 骨格と両末端ドナー部位としてアニシル基を有す出発原料を利用し、分子内二重環化反応の段階的な制御による P_{56} 骨格の効率的な合成手法を見出した。アニシル基を両末端ドナー部位としたペックマン色素骨格を持つ分子群の発光挙動を比較し ($\Phi_f = 0.80$ (P_{66})、 $\Phi_f = 0.91$ (P_{56}))、ICT 励起状態でのペックマン色素骨格とドナー部位のトリアリアルアミノ基との相互作用により生じる共鳴構造の剛直性の違いが、第三章で示した発光挙動の差異として現れる事を明らかとした。

第五章は以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文では D-A-D 連結型有機分子における光機能性機能の導出に着目し、発光のスイッチング、強発光性の高効率化に成功した事を述べている。特に本博士論文において明らかとされた、レドックス活性な D-A-D 連結系における未知構造異性体を含むペックマン色素骨格群の新規合成手法、アクセプター部位としての有用性と有機デバイス材料への応用は、有機化学、光化学、電気化学の分野における基礎的な貢献に加え、有機エレクトロニクスに適した新規骨格の提案という観点から、発展的な寄与をもたらすと期待される。なお、本論文第二章は坂本良太、西原 寛との共同研究、第三章は利光史行、坂本良太、西原 寛との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、博士論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって、博士 (理学) の学位を授与できるものと認める。