

審査の結果の要旨

氏名 大山裕美

学位論文研究において、「新規ヘテロ[7]ヘリセン誘導体の合成・物性・分子配列に関する研究」を行った。

第一章では、当該分野を概観し論文の総括を述べている。まず有機材料研究の現状と可能性について論じ、とりわけ π 共役系分子の研究の意義について述べている。特にキラリティを有する π 共役系材料について言及しており、キラリティと π 共役系の両方の性質を併せ持つ材料骨格が持つ可能性について述べている。中でも最も有望な骨格の一つとして芳香族環がオルト位で縮環したヘリセンに注目しており、その研究の歴史について述べるとともに今後の研究における課題や問題点について明らかにすることで本研究の背景としている。

第二章では、ヘリセンの円偏光発光材料への応用のために必要な要件として高い発光効率と大きな分子のねじれを挙げ、その重要性について論じている。ヘリセン誘導体は一般に三重項状態の生成が優先され発光効率は低いため、これまで発光材料への応用は難しいと考えられていた。そこで高発光性ヘリセン誘導体の実現のためにシロールまたはシクロペンタジエン骨格に注目し、また、大きな分子のねじれを実現するために[7]ヘリセン骨格の利用を提唱した。しかし提唱された新規[7]ヘリセン誘導体は既存の手法では得られないため、効率的な合成手法としてアルキンの環化を鍵ステップとする経路を考案、検討し、確立することができた。本章では得られた新規[7]ヘリセン誘導体の光物性についても検討されており、シロールまたはシクロペンタジエン部位を含ませる分子設計によって溶液中で非常に高い発光特性が得られることが分かった。また、シロール部位を有する誘導体に関しては固体中でも高い量子収率を維持することが分かり、応用上極めて重要な結果であると言える。さらに得られた誘導体に関して円偏光発光特性についても検討され、有機低分子の最高値に匹敵する非常に高い非対称因子を示すことが明らかとなっており、本研究の分子設計の有効性を実証する結果である。本章では他にも円二色性や燐光特性等の基礎的な光学特性についても議論されており、ヘリセンの発光材料への応用に関する

重要な知見を得た。

第三章では、ヘリセン類の光学特性の向上のための手法として一次元的な集合構造の構築について言及し、その方法論について述べている。これまでヘリセン類が一次元的な集合構造を取ることで光学特性が向上することが知られているが、その手法は極めて限られており、方法論の発展が望まれている。そこで本研究ではヘリセンの一次元的な集積構造の構築のための新たな方法として、ヘリセン骨格に双極子を持つ部位を導入する手法を提案し、検討している。ヘリセン骨格としては[7]ヘリセンを選択し、 π 共役系分子の集積構造の形成に関わる部位としてホスホールオキシドとホスホールスルフィドを選択している。本章で提唱された[7]ヘリセン誘導体はパラジウム触媒を用いた炭素-リン結合生成反応を鍵ステップとする合成によって得られ、それぞれ光学活性体及びラセミ体について単結晶構造解析を行っている。その結果、得られた各結晶について双極子の寄与により一次元的な集合構造が確認され、分子設計の有効性の実証に至っている。

第四章では、これらの総括およびこれらを踏まえこの研究におけるさらなる発展の可能性を提唱している。発光性誘導体として本研究では対称系のみを検討していたが、今回得られた合成手法は非対称系やより大きなヘリセンなど様々な系に応用可能であり、発展性のある今後の展望を与えている。一次元集合構造の分子設計についても拡張をすることができ、発光性の一次元集合を形成するヘリセン誘導体の実現のような展望がもたらされている。

以上の成果は、従来のヘリセン類の光学特性の限界を打ち破る意義深いものであり、今後のヘリセンの光学材料への発展可能性を強く示唆する結果であった。

本研究はこれまで難しかった高効率発光性ヘリセン誘導体の分子設計の確立、付加価値の高い新規ヘリセン誘導体の効率的な合成ルートの構築、固体中でのヘリセンの一次元的集合構造の制御という、円偏光発光材料の応用を目指す上で極めて重要な知見を得た点において学術的に重要であり、高く評価できる。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。