

京都大学	博士（工学）	氏名	石田 圭一
論文題目	Development of Phosphole- and Thiophene-Hybrid Molecules for Organic Functional Materials (有機機能性材料を指向したホスホール/チオフェンハイブリッド型分子の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、新奇ホスホール/チオフェンハイブリッド型分子の合成法を確立し、得られた種々のハイブリッド型分子の物性・機能についてまとめたものであって、序論、全四章、および結論からなっている。</p> <p>序論では、パイ共役分子が、我々の生活において欠かせない物質になりつつあること、その中でも典型元素をパイ骨格に組み込んだ化合物は、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池など有機エレクトロニクス材料としての応用が期待されていることを述べている。また、シクロペンタジエン骨格に典型元素を導入したヘテロール類は典型元素の特徴を色濃く反映するため、ヘテロール骨格を含む機能性分子の開発が精力的に進められていることについて論じている。さらにチオフェンとホスホールを組み合わせた分子の例はわずか数例に留まり、系統的な研究が進んでいないことも指摘している。</p> <p>第一章では、ジチエノ[3,4-<i>b</i>:3',4'-<i>d</i>]ホスホールの合成と基礎物性解明を行っている。ジチエノ[3,4-<i>b</i>:3',4'-<i>d</i>]ホスホール骨格の合成法および置換基導入手法を確立するとともに、電子供与性置換基あるいは電子求引性置換基のどちらを導入した場合にも分子内電荷移動遷移 (ICT) が起こることを明らかにしている。すなわち、ジチエノ[3,4-<i>b</i>:3',4'-<i>d</i>]ホスホール骨格がホスホールに由来する電子受容性とチオフェンに由来する電子供与性を兼ね備えることを見出している。これは異性体であるジチエノ[3,2-<i>b</i>:2',3'-<i>d</i>]ホスホールではみられなかった性質であり、チオフェン環の向きを制御することによりハイブリッド型分子としての新たな性質を付与することに成功している。</p> <p>第二章では、ドナー-アクセプター相互作用を活用したジチエノ[3,4-<i>b</i>:3',4'-<i>d</i>]ホスホールの物性制御について検討している。1,7 位に電子供与性置換基を、3,5 位に電子供与性置換基を導入すると、導入位置を逆にしたものよりも効果的な ICT 相互作用が働くことを明らかにしている。理論計算により、後者ではホスホールとしての性質が喪失していることを見出している。結果として、ジチエノ[3,4-<i>b</i>:3',4'-<i>d</i>]ホスホールにおけるホスホールあるいはチオフェンとしての特性を置換基とその導入位置によって自在に調節することに成功している。</p> <p>第三章では、チオフェンを縮環したベンゾジホスホール (BDP) の合成およびチオフェン環を足がかりとした多様な置換基導入が物性に与える影響について詳細に検討している。BDP は溶液中において 90% を超える量子収率で青色発光を示すだけでなく、リン原子周りの立体構造が固体状態の発光特性に影響を与えることを見出している。また、二重結合を介してジメチルアミノフェニル基を導入すると、近赤外領域発光で高い発光量子収率、高い二光子吸収断面積を示すことから、バイオイメーキング色素として有望であることを明らかにしている。さらにフェニル基を導入した誘導体では、複数の P=O 結合が関与した水素結合および硫黄原子間の相互作用によって電荷輸送に有利なヘリンボーン構造が形成された結果、優れた電子輸送特性を示すことを明らかにしている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	石田 圭一
<p data-bbox="183 224 1412 481">第四章では、BDPのベンゼン環をナフタレン環に拡張したナフトジホスホール (NDP) の合成と物性について検討している。ナフタレンの1,2/5,6の位置で縮環したNDPは強い蛍光を示す一方、2,3/6,7の位置で縮環したNDPでは弱い蛍光と低温条件下でのりん光が観測されている。理論化学的考察から、縮環位置の違いがスピン-軌道相互作用に影響を与えることを明らかにしている。また、固体中でトランス体においては、ずれたパイ積層構造を形成するのに対し、シス体ではヘリンボーン構造やカラム積層構造を形成することも見出している。</p> <p data-bbox="215 537 1189 571">最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新奇ホスホール/チオフェンハイブリッド型分子の合成法を確立し、得られた種々のハイブリッド型分子について系統的な解析・評価を行うことにより、ハイブリッド型分子の物性・機能について詳細に検討している。

本論文第一章では、ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホールの合成と基礎物性解明を行っている。電子供与性置換基あるいは電子求引性置換基のどちらを導入した場合にも分子内電荷移動遷移 (ICT) が起こることを明らかにしている。ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホール骨格がホスホールに由来する電子受容性とチオフェンに由来する電子供与性を兼ね備えるということを見出している。

本論文第二章では、ドナー-アクセプター相互作用を活用したジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホールの物性制御について検討している。1,7位に電子供与性置換基を、3,5位に電子求引性置換基を導入すると、導入位置を逆にしたものよりも効果的な ICT 相互作用が働くことを明らかにしている。ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]ホスホールにおけるホスホールあるいはチオフェンとしての特性を、置換基とその導入位置によって自在に調節できることを見出している。

本論文第三章では、チオフェンを縮環したベンゾジホスホール (BDP) の合成およびチオフェン環を足がかりとした多様な置換基導入が物性に与える影響について詳細に検討している。BDP は溶液中において 90% を超える量子収率で青色発光を示すだけでなく、リン原子周りの立体構造が固体状態での発光特性に影響を与えることを見出している。さらに BDP がバイオイメージング色素、電荷輸送材料として有望であることを明らかにしている。

本論文第四章では、BDP のベンゼン環をナフタレン環に拡張したナフトジホスホール (NDP) の合成と物性について検討している。ナフタレンの 1,2/5,6 の位置で縮環した NDP は強い蛍光を示す一方、2,3/6,7 の位置で縮環した NDP では蛍光が弱いことに加え、低温条件でりん光を示すことを見出している。さらに、固体中でトランス体がずれたパイ積層構造を形成するのに対し、シス体ではヘリンボーン構造やカラム積層構造を形成することも明らかにしている。

以上、本論文は、新奇ホスホール/チオフェンハイブリッド型分子の合成法の確立、および得られた種々のハイブリッド型分子の物性・機能について述べており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。