

氏名	ヤマ カド リョウヘイ 山門 陵 平
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第 918 号
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	Programmable Assembly of Pi-Conjugated System Utilizing the Stereochemistry of Aromatic Tertiary Amide Unit (芳香族第三級アミドの立体化学を利用するパイ共役系のプ ログラムされた集積化)
論文審査委員	主 査 准教授 高 木 幸 治 教授 鈴 木 将 人 准教授 高 須 昭 則

## 論文内容の要旨

本論文では、有機半導体や発光材料の特性と深く関わりのある  $\pi$  共役系分子の 3 次元配列について、芳香族アミド骨格の立体化学を利用して精密に制御することを目的に研究を行った。

第 1 章の序論では、まず  $\pi$  共役系分子の配列制御についての重要性および先行研究について述べた。続いて、芳香族アミド骨格の立体化学及び環状芳香族アミド 3 量体（カリックス[3]アミド）の特性について、先行研究を引用しながら紹介した。最後に本研究の意義及び先行研究との違いを示した。

第 2 章では、ピリジンを有するカリックス[3]アミドを合成し、パラジウムとの配位を利用した分子籠の合成について述べている。カリックスアレーンを用いた先行研究では、分子籠を効率的に合成するためにコンホメーションを固定している。本研究ではカリックス[3]アミドのコンホメーションが溶媒に依存することを利用し、溶媒のみでコンホメーションを制御することで分子籠の高効率合成に成功している。

第 3 章では、カリックス[3]アミドを用いて三つのピレンの新規配列を開拓した。クロロホルム中における光学特性を測定したところ、ピレニル基が近接しているにもかかわらず、エキシマー発光は認められなかった。スクリー状に配置されたピレンが、その立体障害によりエキシマーを形成できないことを明らかにした。

第 4 章では、三つのピチオフェンで二つのカリックス[3]アミドを連結した筒状化合物を合成し、カリックス[3]アミドの面不斉を利用したピチオフェンへの 3 重らせん性誘起に成功した。理論計算から得られたスペクトルと実測の ECD 及び VCD の結果を照らし合わせ、絶対配置を決定した。さらに、温度可変 CD スペクトルより、ピチオフェン部分に誘起されたキラリティは動的であることが分かった。

第 5 章では、2～4 章のようなカリックス[3]アミドに  $\pi$  共役系分子を導入する手法とは異なり、9,10-ジフェニルアントラセン自身を繰り返すとする新規環状アミド 3 量体を合成した。得られた環状 3 量体のアミド結合を還元することで分子内に電荷の偏りが生じ、分子内電荷移動を経る蛍光発光が観測された。さらに発光波長は溶媒の極性に強く依存することが分かった。

第 6 章では、上述の内容を総括し、今後の展望を述べた。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、有機半導体や発光材料の特性と深く関わりのある $\pi$ 共役系分子の3次元配列について、芳香族アミド骨格の立体化学を利用して精密に制御することを目的に研究を行った。

第1章の序論では、まず $\pi$ 共役系分子の配列制御についての重要性および先行研究について述べた。続いて、芳香族アミド骨格の立体化学及び環状芳香族アミド3量体（カリックス[3]アミド）の特性について、先行研究を引用しながら紹介した。最後に本研究の意義及び先行研究との違いを示した。

第2章では、ピリジンを含むカリックス[3]アミドを合成し、パラジウムとの配位を利用した分子籠の合成について述べている。カリックスアレーンを用いた先行研究では、分子籠を効率的に合成するためにコンホメーションを固定している。本研究ではカリックス[3]アミドのコンホメーションが溶媒に依存することを利用し、溶媒のみでコンホメーションを制御することで分子籠の高効率合成に成功している。

第3章では、カリックス[3]アミドを用いて三つのピレンの新規配列を開拓した。クロロホルム中における光学特性を測定したところ、ピレニル基が近接しているにもかかわらず、エキシマー発光は認められなかった。スクリー状に配置されたピレンが、その立体障害によりエキシマーを形成できないことを明らかにした。

第4章では、三つのビチオフエンで二つのカリックス[3]アミドを連結した筒状化合物を合成し、カリックス[3]アミドの面不斉を利用したビチオフエンへの3重らせん性誘起に成功した。理論計算から得られたスペクトルと実測のECD及びVCDの結果を照らし合わせ、絶対配置を決定した。さらに、温度可変CDスペクトルより、ビチオフエン部分に誘起されたキラリティは動的であることが分かった。

第5章では、2～4章のようなカリックス[3]アミドに $\pi$ 共役系分子を導入する手法とは異なり、9,10-ジフェニルアントラセン自身を繰り返すとする新規環状アミド3量体を合成した。得られた環状3量体のアミド結合を還元することで分子内に電荷の偏りが生じ、分子内電荷移動を経る蛍光発光が観測された。さらに発光波長は溶媒の極性に強く依存することが分かった。

第6章では、上述の内容を総括し、今後の展望を述べた。

このような芳香族アミド骨格を利用した $\pi$ 共役系分子の配列制御は、 $\pi$ 共役系分子の配列とその特性に関する基礎研究において有用な知見を与え、今後の有機エレクトロニクス産業の発展に寄与するものである。

以上より、本論文は博士（工学）の学位論文として受理するに値する。