

氏名	FATHY MEDHAT FATHY HASSAN
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記号番号	博理工甲第 1085 号
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Development of Photonic and Electronic Materials using Binaphthyl Derivatives（ビナフチル誘導体を用いた光子・電子材料の開発）
論文審査委員	委員長 教授 廣瀬 卓司 委員 教授 黒川 秀樹 委員 教授 齋藤 伸吾 委員 准教授 小玉 康一 委員 理化学研究所主任研究員 伊藤 嘉浩

## 論文の内容の要旨

The development of new functional materials for organic photonics and electronics contributes to the next generation of lightweight, flexible, and cost-effective devices. This PhD thesis comprises topics of applied and materials chemistry: design, synthesis, and characterization of photonic materials for light-driven molecular devices and semi-conducting materials for organic electronics.

The thesis contains four chapters. Chapter 1 describes background, motivation, and the purpose of this study. Chapter 2 represents the synthesis and characterization of photo-responsive chiral azo polymers for photonic applications. Chapter 3 focuses on facile synthesis of 7*H*-dibenzo[*c,g*]carbazole (DBC) using 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) and characterization of DBC derivatives for organic electronics. Chapter 4 is the conclusion of this thesis, including prospective future research directions.

Chapter 1 describes that binaphthyl derivatives are used as key compounds for the development of functional materials. The moieties have unique optical and electric properties because of their chirality and aromaticity. The binaphthyl moiety shows change in dihedral angle ( $\theta$ ) between two naphthalene rings, *cisoid* ( $\theta < 90^\circ$ ) and *transoid* ( $\theta > 90^\circ$ ), which provides an axial chirality. This molecular unit has received attention as a chiral ligand for asymmetric synthesis, a pharmacological function for antitumor/antifungal, and a rotational component for molecular devices. The binaphthyl moieties also possess aromatic units of two naphthalene rings, which generate conjugated structures. Modification of the conjugated structure leads to control of emission color and carrier-transporting properties. Furthermore, introduction of a functional group in the conjugated structure is essential for tuning the device performance.

In Chapter 2, a photo-responsive chiral azo polymer including the binaphthyl unit was synthesized for chiroptical switches. The polymer was obtained by radical polymerization, and the number-average molecular weight and polydispersity were 7,030 and 2.0, respectively. The chiral polymer exhibited the glass transition temperature at 77 °C, with good thermal stability above 280 °C. The solution-processed amorphous films were obtained by spin-coating or

drop-casting technique. The chiral azo polymer in the film showed *trans-cis* photoisomerization upon irradiation at 365 nm for 180s.

The ratio of *trans:cis* isomers in the photostationary state was determined to be 60:40. After photo-irradiation of visible light at 436 nm, *cis-trans* back isomerization clearly occurred. The *cis-trans* thermal back isomerization also took place at 25 °C with a half-life of 13 h. Photoisomerization of the chiral polymer gave rise to photo-induced change in optical rotation ( $[\alpha]_D^{25}$ ). Photochemical modulation of the optical rotation,  $|[\alpha]_D^{25}{}_{trans} - [\alpha]_D^{25}{}_{cis}|$ , was about 700°, and this value was switched by alternating irradiation between 365 nm and 436 nm. Interestingly, the polymer displayed reversible changes in fluorescence intensities at 409 nm by photoisomerization. This switching behavior is a unique property of the chiral azo polymer. Additionally, photo-control of molecular orientation of the polymer was explored in the film. After photoirradiation of linearly polarized light at 532 nm, change in refractive index was observed owing to anisotropic molecular orientation. Maximum change in a value of birefringence after irradiation was  $3 \times 10^{-3}$ . These results suggested the chiral polymer is expected to be a good photo-responsive material for photonic applications.

Chapter 3 represents one-pot synthesis of DBC and investigation of DBC derivatives for organic electronics. DBCs are used as standard reagents, and show a broad range of biological and carcinogenic activities. Recently, aromatic DBC compounds have attracted particular interest as semiconducting materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). Despite the diverse applications of DBC derivatives, there are few efficient procedures for their synthesis. It was found that simple mixing of BINOL, an aminating reagent, and an ammonia solution in an autoclave yields DBC with a high conversion yield of 99%. After optimization of reaction conditions such as ratio of BINOL and the aminating reagent, reaction time, and reaction temperature, the ring-closure reaction was applicable for gram-scale synthesis. The simple synthetic method would contribute to development of DBC derivatives for practical applications. To investigate fundamental properties of DBC derivatives for organic electronics, *N*-alkylated and *N*-arylated DBCs were synthesized. The DBC derivatives exhibited good thermal stabilities above 320 °C. Crystallographic analyses indicated that DBCs show an amorphous or crystalline state, depending on the substituents. Their relatively high fluorescence quantum yields, i.e., 0.66, made them good candidates for fluorophores. Photoelectron spectroscopy showed that DBCs are semiconductors. These results suggest that the facile synthesis of DBCs enables the development of new organic semiconducting materials for OLEDs and organic field-effect transistors.

Chapter 4 summarizes the achievements and conclusion of the PhD thesis as well as future research directions. The 1,1'-binaphthyl and its functional derivatives are potential candidates for photonic and electronic applications. The chiral azo polymer is a potential photo-responsive material for light-driven molecular devices and chiroptical switches. DBCs are promising candidates for development of optoelectronic materials for organic electronics.

## 論文の審査結果の要旨

本学位論文の審査委員会は、2018年1月25日に論文発表会を開催した。その後、発表に対する質疑応答と学位論文の審査をおこなった。その結果を以下に要約する。

本論文は、ビナフチルのキラリティーと芳香族化合物としての機能を活かした新規光、電子材料の開発を目的とする。ビナフチル誘導体のキラリティーを光で制御する新規ポリマーを合成し、光スイッチング材料としての機能を検討している。また、ビナフチルの閉環反応によって得られた多環芳香族化合物へ種々の置換基を導入した誘導体を合成し、有機エレクトロニクス材料としての可能性を明らかにしている。

第1章ではビナフチルの歴史的背景を述べるとともに、光、電子機能材料への応用に関する現状を示し、本論文の背景および、目的について述べている。

第2章では、ビナフチル骨格を含む光応答性アゾポリマーの合成とその光応答性について検討している。側鎖にビナフチルとアゾ部位を連結した新規クロモフォアを有するメタクリレートモノマーを合成し、ラジカル重合によって、数平均分子量が7030、分子量分散が2.0のポリマーを得ることに成功している。

また、ポリマーの熱物性より、ガラス転移点が77度、分解温度が280度以上の熱耐久性に優れるアモルファスポリマーであることを明らかにしている。さらに、スピコート、あるいはキャスト法を用い、溶液プロセスによるポリマーフィルムの作製を試みた。得られたフィルムは、結晶粒界のない透明性の高いアモルファスフィルムであり、成膜条件によって、膜厚をナノメートルからマイクロメートルオーダーで制御することが可能であることを実証している。

得られたポリマーフィルムへ365 nmの紫外光を照射すると、アゾ骨格のトランス-シス光異性化反応を生じ、照射180秒後に光定常状態となった。このとき、トランス体とシス体の生成比は、60:40であった。続いて、436 nmの可視光を照射するとシス体からトランス体への光戻り異性化反応を生じ、光に対して可逆性があることを示している。また、シス-トランス熱戻り異性化反応を熱力学的に解析した。その結果、ビナフチル-アゾ部位の熱戻り異性化反応は、アゾベンゼン誘導体と同様、一次反応であり、半減期は25度のとき、13時間であることを明らかにしている。

キララアゾポリマーの光に対する可逆的な分子応答を利用し、キララスイッチング材料としての機能を検討した。ポリマーへ365 nm、436 nmの光を交互に照射すると、光異性化反応によってビナフチルの旋光度が可逆的に変化するを見いだしている。光照射によって変化する旋光度はおよそ700度であった。また、ビナフチルに由来する蛍光強度がトランス体、シス体で異なることを利用し、蛍光強度の光スイッチングを実現している。通常、アゾベンゼン誘導体は、消光剤として働くため、異性化反応中に蛍光を観測することができない。一方、本クロモフォアは、分子構造変化を利用し、蛍光強度を光で可逆的に制御できるユニークな機能性材料であることが明らかにしている。

アゾポリマーの偏光による異方的な光異性化反応を利用した分子配向変化挙動を検討している。波長532 nmのレーザー光をポリマーフィルムに照射したところ、分子配向変化に伴う屈折率変化を生じ、その値は $3 \times 10^{-3}$ であることを明らかにしている。

第3章では、ビナフチルの閉環反応によって、一段階で多環芳香族化合物である7H-dibenzo[c,g]carbazole (DBC)を高収率で得る合成法の開発に成功し、有機エレクトロニクス材料として応用可能であることを明らかにしている。DBCは、発がん性を示す物質であり、またDNAと付加体を形成することから、医薬、製薬分野で注目されている。近年では、DBCの芳香族性、発光性を有機EL素子のキャリア輸送材料、発光材料として応用する研究が進められている。しかし現状の合成法では、DBCの収率が低く(5-30%)、かつ

多段階反応が必要なため、機能材料としての検討が妨げられている。

本章では、出発原料として 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) を用い、アミド化剤、アンモニア水とともにオートクレーブ内で反応させることで、DBC を収率 99 % 合成する手法を見いだしている。さらに BINOL とアミド化剤の比、反応時間、反応温度を最適化することで、グラムオーダーで DBC を得ることに成功している。

DBC の N- 位をアルキル化、アリール化した誘導体を合成し、電子材料としての可能性を検討している。熱物性より、DBC 誘導体は分解温度が 320 度以上であり、優れた熱耐久性を有することが明らかとなった。また、X 線回折測定より、これらの誘導体は、分子性アモルファス材料であることがわかった。そこで、スピコートによる成膜を試みたところ、結晶粒界のない透明なアモルファスフィルムを得ることに成功している。一方、DBC の N- 位を 4-nitrophenyl 基で置換した化合物は、優れた結晶性を示した。単結晶構造解析の結果より、多環芳香族化合物である DBC が結晶内で規則的に分子スタックすることを見いだしている。さらに DBC 誘導体が、比較的高い蛍光量子収率 (0.66) を示すことを明らかにしている。また、大気中光電子分光測定の結果より、これらの誘導体が半導体特性を有することがわかった。以上の検討結果より、DBC 誘導体は有機エレクトロニクス材料に必要な成膜性、配向性、発光性、半導体特性を兼ね備えた機能性材料であることを立証している。

第 4 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の研究展開について論述している。

以上のように、本論文では、ビナフチル骨格から誘導された光応答性キラルポリマー、多環芳香族化合物の合成に成功し、それぞれ光スイッチング材料、有機エレクトロニクス材料として有望であることを明らかにしている。これらの検討結果は、基礎学術的に意義深いものであり、筆頭著者として Tetrahedron Letters 誌、Polymer Journal 誌へ成果を発表している。さらに、学会のベストポスター賞を受賞したことも高く評価された。

以上より、本学術論文審査委員会は、本学位論文が博士（理学）の学位にふさわしいものであると判断し、全員一致で合格と判定した。