

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 伊藤 正人

論 文 題 目 Structural and Electronic Modifications of
Organoboron Fluorophores
(有機ホウ素発光体の電子・構造修飾に関する研究)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授
博士(工学) 山口 茂弘

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授
博士(工学) 伊丹 健一郎

委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授
博士(工学) 斎藤 進

委 員 名古屋大学工学研究科 教授 博士(工学) 忍久保 洋

論文審査の結果の要旨

元素の特性の活用による秀逸な光・電子機能性材料の創製は、持続可能社会の実現に向けた物質創製化学の重要課題の一つである。数ある典型元素の中でも特に有用な元素がホウ素である。空の p 軌道を有する三配位ホウ素の導入により、高い Lewis 酸性や電子受容性を付与できる。ホウ素の特徴を活用し、これまでに数多くの蛍光色素や電子輸送材料が報告されているが、さらなる機能の追求には依然として取り組むべき課題が多い。申請者の中でも、ホウ素を含む発光性 π 電子系に焦点を当て、耐光性の向上、蛍光波長の長波長化、新たなメカニズムに基づく発光体の創出の 3 つの課題に取り組んだ。

まず取り組んだのが、高耐光性を有するドナー- π -アクセプター型有機ホウ素発光体の創製である。ホウ素上の 3 つのアリール基に異なる役割をもたせるという発想のもと、一連の非対称トリアリールボランを合成し、その構造-物性相関を検討した。一つのアリール基の電子効果の活用により、ホウ素置換基の電子受容性のチューニングが可能であることを示した。さらに、光安定性の評価を物性評価の指針に加えて検討し、かさ高いアリール基の導入により高い耐光性をもつ発光体の創出に成功した。これらの知見は、今後のトリアリールボランを基本構造とした光機能性分子の設計指針となるものである。

次に、ホウ素の活用による近赤外発光特性の獲得に取り組んだ。近赤外光は、その高い生体透過性から蛍光イメージングやヘルスケアデバイスへの応用を実現する上で不可欠な特性である。標的分子として、2 つのホウ素を導入した電子不足ヘテロアセンを設計し、その合成に取り組んだ。得られた化合物は、多段階の可逆な酸化還元特性を示し、さらに、近赤外領域での強い吸収とシャープな発光を示した。この特徴は、アセン骨格の一部をチェノチオフェンに変換することでさらに顕著となり、発光極大 952 nm、半値幅 30 nm 以下の狭帯発光を達成した。この特異な発光特性の理由について構造的、電子的な観点から考察を行い、分子骨格内の酸素原子とホウ素部位が織りなす push-pull 構造と、立体的混雑さの軽減による振電カップリングの抑制が重要な役割を担っていることを明らかにした。

さらに、機能性ホウ素材料の新たな方向性として、発光性ラジカルの創製に取り組んだ。発光性ラジカルは、現在、有機 LED の新たな材料として脚光を浴びる化合物群である。当研究室ではすでに、ホウ素の導入によりラジカルを極度に安定化できることを報告しており、今回、その分子が強い赤色発光を示すことに焦点を当てた。新たに合成した類縁帯との比較により、強固な構造固定がその強い蛍光の鍵であることを示し、量子化学計算により、既知の発光性ラジカルとは異なる電子遷移に起因した発光であることを明らかにした。さらに、この分子を有機電界発光素子の発光性ドーパントとして応用し、従来の閉殻化学種では達成できない高効率を達成し、その有用性を実証した。

以上のように申請者は、ホウ素の活用による有用な機能性材料の創出において、いくつかの重要な分子設計指針を確立した。これらの知見は、今後の光・電子機能性を指向した有機元素化学、有機材料化学の発展に資する成果といえる。よって申請者は、博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。