

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 成田 皓樹

論 文 題 目 **Structural Modification and Self-Assembly of
Fused Boracyclic π -Electron Systems**

(縮環ホウ素 π 電子系の構造修飾と自己集合に関する研究)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーメ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メティブ生命分子研究所
教授 博士 (工学) 伊丹 健一郎

委 員 名古屋大学学際統合物質科学研究機構
教授 博士 (工学) 斎藤 進

委 員 九州大学高等研究院 教授 博士 (工学) 安田 琢磨

論文審査の結果の要旨

π 共役骨格への典型元素の導入は、特異な構造的および電子的特徴をもつ機能性材料を創出するための有用な戦略である。特に、三配位ホウ素を導入したトリアリールボランは、ホウ素の空のp軌道に由来する高い電子受容性やLewis酸性を有し、近年では、これらの特徴を利用した電子輸送材料や発光性材料、センシング材料が数多く報告されている。トリアリールボランを基軸とする化学のさらなる発展には、ホウ素および周辺アリール基の構造的・電子的特徴を最大限に利用した分子設計指針の確立が不可欠である。この目的のために、申請者は、“速度論的安定化トリアリールボランの立体保護を越えた構造修飾” および “構造固定トリアリールボランの水媒体中での自己集合化” に取り組んだ。

まず取り組んだのが、ホウ素上のフェニル基のオルト位へのドナー性 π 共役置換基の導入によるトリアリールボランの修飾である。構造解析および理論計算により、オルト位に位置するホウ素と窒素の間に弱い相互作用が存在することを示した。溶液中では、ドナー-アクセプター構造に由来する長波長化した蛍光を示し、薄膜中では熱活性化遅延蛍光を示した。これらの化合物を発光層に用いた有機電界発光素子は、600 nmを越える領域に外部量子効率9.1%の電界発光を示し、有機光エレクトロニクスにおける有用性を明らかにした。

次に、分子内で硫黄がホウ素に配位したジボラアントラセン類の創製に取り組んだ。ホウ素上のアリール基のオルト位にアリールチオメチル基を導入したジボラアントラセン誘導体を合成し、基底状態および励起状態の挙動を評価した。X線結晶構造解析により硫黄のホウ素への配位を確認し、硫黄上のフェニル基への電子求引基の導入がホウ素-硫黄結合を伸長させることを示した。フェニルスルフィド基の導入は、ジボラアントラセンの吸収スペクトルを短波長化させた一方、蛍光スペクトルは顕著に長波長化し、大きなStokesシフトをもつ発光を示すことを明らかにした。また、 π 拡張した誘導体は、温度に応じた多重発光特性を示し、ホウ素-硫黄相互作用の励起状態での刺激応答性を明らかにした。

さらに、完全縮環したホウ素ドーブ多環芳香族炭化水素 (PAH) の構造-物性相関研究と水媒体中での自己集合化に取り組んだ。親水性側鎖を有する両親媒性誘導体を含む一連の完全縮環ホウ素ドーブPAHの合成を行い、完全縮環した剛直な構造に由来して赤色発光特性と低いLewis酸性を示すことや、ピリジン誘導体が配位したLewis酸塩基錯体が光解離挙動を示すことを明らかにした。また、両親媒性誘導体は、水媒体中でスペクトル変化を伴ってシート状集合体を形成した。さらに、ホウ素とLewis塩基との錯形成を利用することで、集合体の解離・集合過程を外部からの酸または塩基の添加によって制御できることを示した。これらの結果は、ホウ素ドーブPAHの新たな応用可能性を示すものであり、生物学的応用に向けた有用な知見である。

以上のように申請者は、縮環ホウ素 π 電子系の構造的・電子的特徴に関する理解を深めるだけでなく、Lewis酸性や自己集合性を利用した機能発現に向けた分子設計指針を確立した。これらの知見は、ホウ素 π 電子系を基盤とする材料科学の発展に貢献すると期待できる。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。