

博士論文の要約

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)

氏 名 成田 皓樹

π 共役骨格への典型元素の導入は、特異な構造的・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。数ある典型元素のなかでも、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 酸性を示す。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。一方で、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特性を最大限に活用した分子設計指針の確立が不可欠である。そこで本論文では、ホウ素 π 電子系の Lewis 酸性の利用に着目した“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”についてまとめており、序論、本論三章、結言によって構成されている。

第一章では、ホウ素上のフェニル基のオルト位へのドナー性置換基の導入によるトリアリールボランの修飾について論じている。ホウ素上の 2 つのアリール基を sp^2 炭素で架橋した骨格は、効果的な π 共役系の拡張により、LUMO 準位の低下や吸収・発光波長の長波長化が期待される。一方、このようなジアリールボリル基からなる π 電子系では、ホウ素上の 3 つ目のかさ高いアリール基は、速度論的安定化としての役割に留まっている。そこで本研究では、単なる立体保護を越えた機能性の獲得を目的に、窒素を含むドナー性 π 共役置換基をオルト位に導入して速度論的安定化した一連のホウ素 π 電子系を合成し、安定性や物性に及ぼす影響の解明に取り組んだ。

オルト位のドナー性置換基として、カルバゾリル基またはフェノチアジニル基を導入した誘導体を合成し、それらの熱安定性を評価した。熱重量分析からドナー性置換体は、一般的な立体保護基である 2,4,6-トリイソプロピルフェニル基を有する誘導体より高い熱安定性を有することが明らかになった。構造解析および理論計算の結果、オルト位に位置するホウ素と窒素は、ファンデルワールス半径の和より近接しており、ホウ素と窒素の間に弱い相互作用が働いていることが示された。また、このオルト B \cdots N 相互作用の強さは、ドナー性置換基の選択により大きく変化した。これらの化合物は、溶液中で、量子収率は低いものの、ドナー-アクセプター (D-A) 構造に由来する顕著に長波長化した蛍光を示した。一方、薄膜中では、無輻射失活過程の抑制により発光量子収率が向上し、フェノチアジニル基をもつ誘導体は、効果的な HOMO と LUMO の分離により、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示した。この化合物を発光層に用いた有機電界発光素子 (OLED) は、615 nm に最大外部量子効率 9.1% の電界発光を示し、有機光エレクトロニクスへの応用における有用性が示された。これらの結果は、オルト位での B \cdots N 相互作用のより深い理解や、長波長領域での高効率な TADF-OLED の実現に向けた重要な分子設計指針といえる。

第二章では、分子内で硫黄がホウ素に配位したジボラアントラセンの合成と物性について論じている。ホウ素とヘテロ元素間での相互作用を利用することで、トリアリールボランの発光特性に環境応答性を付与できる。種々のホウ素 \cdots ヘテロ元素相互作用のなかでも、B \cdots S 相互作用の利用例は少ない。また、分子内ホウ素 \cdots ヘテロ元素相互作用をもつトリアリールボランのほとんどは、ホウ素を 1 つ含む分子系であり、ホウ素を 2 つ以上含む分子系の挙動に興味をもたれる。そこで本研究では、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、分子内 B \cdots S 相互作用が物性に与える影響を評価した。

合成した一連のジボラアントラセンでは、硫黄置換基の分子内配位により *cis* および *trans* 体の生成が確認され、シリカゲルカラムクロマトグラフィーまたは HPLC によって各異性体の単離が可能であった。X 線結晶構造解析により、硫黄のホウ素への配位が確認され、硫黄上のフェニル基に電子求引基を導入することで B-S 結合が伸長することがわかった。また、分子内硫黄配位ジボラアントラセンは、硫黄の配位によってホウ素の電子受容性が低下し、硫黄配位のないメシチル類縁体と比べて短波長化した吸収スペクトルを示した。また、加熱により吸収スペクトルはわずかではあるが長波長化し、B-S 配位結合が熱応答性をもつことがわかった。一方、蛍光スペクトルでは、これらの発光極大波長はメシチル誘導体より顕著に長波長化し、大きな Stokes シフトをもつ発光を示した。理論計算によりこの発光は、励起状態で硫黄がホウ素から解離し、アリールチオ基をドナー、ジボラアントラセン部位をアクセプターとした電荷移動 (CT) 型遷移に由来することが示唆された。また、硫黄上のアリール基の種類により、異なる蛍光スペクトルを示した。これは、硫黄上のアリール基の電子的効果が、基底状態における B-S 配位結合の強さだけでなく、励起状態でも重要な役割をもつことを示している。

第三章では、ホウ素まわりを完全に縮環したホウ素ドーブ多環芳香族炭化水素 (PAH) の合成と構造-物性の相関、水媒体中での自己集合特性について論じている。構造固定トリアリールボランは、ホウ素ドーブグラフェンのモデル化合物としてだけでなく、有機光エレクトロニクス分野における基幹材料としても有望である。特に、ホウ素原子が PAH 骨格の内部に埋め込まれた完全縮環ホウ素ドーブ PAH は、その化学的安定性の高さや平面形状に由来する π スタッキング能をもち、水媒体中での応用可能性も期待できる。しかし、完全縮環ホウ素ドーブ PAH の報告例は少なく、その物性への理解は十分といえない。また、近年では、ホウ素ドーブ PAH を用いた集合体の化学が注目を集めているが、それらの疎水的な構造を反映し、水媒体中での展開例はなかった。そこで本研究では、完全縮環ホウ素ドーブ PAH の汎用的な合成法を開発し、それらの構造-物性の相関と水媒体中での自己集合特性の評価を行なった。

平面ジアリールボランを前駆体とした合成により、親水性側鎖をもつ両親媒性誘導体を含む一連の完全縮環ホウ素ドーブ PAH を得た。これらの化合物は、溶液中で赤色発光を示し、わずかな構造修飾により蛍光の輝度が増加した。また、剛直な構造を反映して、部分縮環したホウ素ドーブ PAH に比べて低い Lewis 酸性を示すことがわかった。両親媒性誘導体を用いることで、非極性溶媒中だけでなく極性溶媒中での Lewis 酸性の評価が可能となり、極性溶媒中ではその Lewis 酸性は増大することが明らかとなった。一方で、*N,N*-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) のような強い中性ルイス塩基との B \cdots N ルイス酸塩基錯体においても、光解離挙動を示すことを明らかにした。さらに、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。ホウ素と Lewis 塩基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することにも成功した。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。

以上の成果は、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示すものである。ここで得られた一連の知見は、ホウ素 π 電子系を基盤とする先進的な発光性材料や超分子材料の開発を通じ、材料科学の発展に貢献するものである。