

博士論文の要約

論文題目 Chemistry of Boron-Embedded Polycyclic π -Electron Systems

(ホウ素を中心に組み込んだ縮合多環式 π 電子系化合物の化学)

氏名 松尾 恭平

論文内容の要約

優れた光・電子物性を示す π 電子系有機化合物の開発は、近年発展が目覚ましいバイオイメージングや有機エレクトロニクス分野の根幹を担っており、現代有機化学における重要課題の一つである。分子の構造や光・電子物性を自在に制御し、優れた特性を引き出す手法として、炭素原子からなる π 共役分子骨格に対して、それ以外の典型元素を組み込むことが、単純かつ強力な手法として挙げられる。中でも三配位ホウ素原子は、空の p 軌道をもち、その電子欠損性により高い電子受容性やルイス酸性といった興味深い特性を π 共役骨格へ付与する効果を示すことから、特に注目を集めている。その特性から、含ホウ素 π 共役化合物は、優れた発光特性や電子輸送特性の発現、あるいは化学センサーやスイッチング材料としての応用が期待されている。一方で、空の p 軌道に起因した高い反応性は、有機ホウ素化合物の酸素や水に対する本質的な不安定性の一因にもなっており、材料へ応用するためにはホウ素原子を化学的に安定化することが必要である。これまで、かさ高い置換基を用いた立体保護や、酸素や窒素原子の導入による安定化という手法がとられてきたが、最近、これらに代わる手法としてホウ素原子の立体構造の平面固定化による安定化が開発された。しかし、報告された平面化トリアリールボラン誘導体においても、 π 共役の有効な拡張や電荷輸送に適した π スタック構造の発現といった従来の課題を同時に克服することは困難であった。本論文では、これらの課題を克服し、有機エレクトロニクス材料により適した平面化トリアリールボラン類の創出を目的として、ホウ素原子を中心に組み込んだ縮合多環式 π 電子系の開発と合成、その物性解明について研究を行った。本論文は、序論、本論 3 章、結論により構成されている。

序論では、安定化された三配位ホウ素原子を導入した π 共役化合物の物性と有機エレクトロニクス材料への応用について、先行研究を挙げつつ論じ、本論文の背景、目的、および概要を述べている。

第 1 章では、ホウ素を骨格の中心に組み込んだ縮合多環式 π 共役化合物の合成指針と、それにより得られた化合物の構造、光・電気化学特性、ルイス酸性について論じている。これまで報告された平面化トリアリールボラン誘導体が sp^3 炭素原子を介してホウ素上のアリール基を分子内で架橋していたのに対して、アリール基を sp^2 炭素原子で直接連結させた分子を新たに合成した。反応の足がかりとなる臭素置換基をもつトリアリールボラン誘導体を前駆体として、段階的に分子内環化反応を行うことで 3 つのアリール基をすべて縮環させることができた。得られた化合物は剛直な骨格によりホウ素原子が安定化されており、酸素や水、シリカゲルに対して高い安定性を示した。また X 線結晶構造解析の結果、 π 共役骨格の高い平面性ならびに結晶中での分子軌道の重なりによる大きな π スタック構造の形成が明らかになった。また、得られた化合物は効果的な π 共役の拡張を反映して狭い HOMO-LUMO ギャップを有し、それに由来した可視領域の全域を覆う幅広い吸収帯や、トリアリールボラン類としては稀な近赤外領域での蛍光を示した。また、ホウ素原子のルイス酸性について調べた結果、フッ化物イオンなどの強いルイス塩基だけでなく、電気的に中性なピリジンとも溶液中で錯形成することが明らかになった。このことから、剛直な π 共役平面に埋め込まれていてもホウ素原子のルイス酸性が

維持されることが示された。さらに、ルイス塩基との錯形成に伴って電子構造が劇的に変化し、溶液の色は紫色から黄色へと変化した。また、錯形成の温度依存性を利用し、ピリジンを溶媒に用いることで溶液のサーモクロミズムを実現した。これらの結果は、ホウ素を中心に組み込んだ縮合多環式分子が、従来の含ホウ素 π 共役分子が抱えていた問題を克服できる可能性を持つことを示す結果である。

第2章では、部分的な縮環構造をもつ平面化トリアリールボラン誘導体の合成とルイス酸性およびそのピリジン錯体の光励起状態での解離挙動に伴う二重発光特性について述べている。第1章とは異なるトリアリールボラン前駆体に対して、一段階の分子内環化反応により、アリール基が部分的に縮環した化合物を合成した。得られた化合物は部分的な縮環構造にも拘らず、酸素や水に対して高い安定性を示した。また、X線結晶構造解析の結果、得られた化合物は高い平面性を有しており、固体状態においてこれまで実現困難であったカラムナ π スタック構造を形成することが明らかになった。得られた化合物を用いて有機電界効果トランジスタ(OFET)素子を作製し、固体状態における電荷輸送特性を評価したところ、正孔と電子の両方のキャリアを輸送できる両極性特性を示すことが明らかになった。一方で、これまで合成された平面化トリアリールボラン類と比較して高いルイス酸性を示すことが明らかになった。電気化学測定および理論計算の結果から、これは主に縮環様式の違いによって分子の柔軟性が向上したことに由来すると考えられ、トリアリールボランのルイス酸性を制御する分子設計指針を得ることができた。合成した化合物は、溶液中でピリジン誘導体と容易に錯形成する。一方で、ピリジン錯体の蛍光特性を詳細に検討したところ、ピリジン錯体は光励起によって、四配位ホウ素錯体からの発光だけでなく、ピリジンの解離を引き起こし三配位ボランからの発光も示すという二重発光性が観測された。これまで、ホウ素-窒素錯体でこのような光解離挙動が観測された例は無く、四配位ホウ素錯体の新たな光反応性といえる。三配位ホウ素と等電子構造であるカルボカチオンにおいては類似の光解離挙動がよく知られており、三配位ホウ素とカルボカチオンの等電子性を反映した反応性であると理解できる。さらに錯体の光解離挙動は、配位するピリジン類のルイス塩基性に大きく依存し、強いルイス塩基では光解離はほとんど起こらず、一方で弱いルイス塩基では励起状態のほぼ全ての四配位錯体が解離し、三配位ボランからの発光のみが観測された。これらの結果より、ホウ素を中心に組み込んだ縮合多環式分子がルイス酸性を示す特異な π 共役骨格として、新たな光応答性材料としての潜在性が示された。

第3章では、第2章で合成した部分的な縮環構造をもつトリナフチルボラン誘導体を、溶液プロセスでのOFET素子作製に応用し、塗布型有機半導体材料としての評価について論じている。用いたトリナフチルボラン誘導体は、高い平面性および π スタック相互作用により有機溶媒に対する溶解性に乏しい。一方で、ルイス塩基であるピリジンを含んだ溶媒に対しては、溶液中でピリジンと錯形成し、 π スタック構造が阻害されるために、溶解性が劇的に向上した。得られた高濃度のピリジン錯体の溶液を用いることで、スピコート法により基板上にピリジン錯体の薄膜を作製することができた。さらにピリジン錯体の薄膜は単純な加熱操作によって、薄膜中のホウ素原子に配位するピリジンを除去することができ、元の三配位ボランの結晶性薄膜へと変換することができる。この方法で得られたトリナフチルボラン誘導体の薄膜を用いて、トップコンタクト型の電界効果トランジスタ素子を作製したところ、実際に駆動が確認され、正孔をキャリアとするp型の電荷輸送特性を示すことが明らかになった。この結果は、ルイス酸性を示す含ホウ素縮合多環式分子の塗布型有機半導体材料としての潜在性を示すものである。

以上の研究成果は、含ホウ素縮合多環式 π 電子系が示す特異な電子構造やルイス酸性、およびそれらに由来する材料への応用の可能性を示したものである。これら一連の新たな知見は、有機ホウ素化学のみならず、材料化学の観点からも新たな分子設計指針を与える重要な結果である。