

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	小和田 俊行
論文題目	Studies on Synthesis and Properties of Heteroarene-Containing π -Conjugated Compounds Having Spirofluorene Moieties (スピロフルオレン構造を有する π 共役複素環化合物の合成と物性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、有機エレクトロニクス材料を構成する機能性分子として注目されているスピロフルオレン-9,4'-インデノフラン、-チオフェン、-ピロール、ならびに二つのスピロフルオレン構造を有するラダー型複素環化合物について、合成とそれらの機能性の評価に関する結果をまとめたものであり、序論と5章からなっている。</p> <p>序論では、9,9'-スピロビフルオレン誘導体の特異な物性や、スピロ化合物に特有のスピロ共役について述べられている。さらに、スピロフルオレン構造の合成例を精査し、新たな合成法の開発の重要性を述べている。また、複素環含有の9,9'-スピロビフルオレン類縁体について具体例を挙げ、複素環導入による物性の変化に関して述べられている。</p> <p>第1章では、スピロフルオレンインデノチオフェンの新規合成法、ならびに様々なジブロモアレンとの触媒的カップリング反応により、高い熱安定性と発光性を有する π 共役複素環化合物の合成について述べられている。さらに、これらの π 共役化合物が固体状態においても強い蛍光発光を示すことを明らかにした。</p> <p>第2章では、スピロフルオレンインデノフランの新規合成法、ならびにパラジウム触媒によるフラン含有スピロ化合物の直接的 C-H 結合のアリール化反応を利用した、種々の π 共役化合物の合成についてまとめられている。さらに、スピロフルオレンインデノフランを含む π 共役化合物が先に述べたチオフェン類縁体よりも強い蛍光発光を示すこと、フラン含有化合物としては極めて高い熱安定性を示すことも明らかにした。</p> <p>第3章では、スピロフルオレンインデノピロールの新規構築手法として、パラジウム触媒による分子内ピロールの直接的 C-H 結合アリール化が有効であることを見出し、得られたピロール含有スピロ化合物とアルデヒド類との縮合反応と続く BF_3 との錯化により、剛直な構造を有する発光性ボロンジピロメテン (BODIPY) 色素の合成に成功した。さらに、これらの BODIPY 色素の蛍光発光の ON/OFF スイッチングが溶媒の極性により制御できることを分光学的測定、電気化学的測定および理論的考察により明らかにした。</p>			

氏名	小和田 俊行
----	--------

第4章では、第3章で述べたパラジウム触媒を用いる分子内ピロールのC-H結合直接アリール化反応を利用することにより、電子供与性置換基を有するスピロフルオレンインデノピロールの合成に成功した。さらに、それを用いてBODIPY色素を合成し、その発光特性が詳細に調べられている。特に、Me₂N基を有するBODIPY色素を合成し、それらが近赤外領域に発光を示すこと、ならびに溶媒の極性を変化させることにより、分子内電荷移動に由来するソルバトクロミズムを示すことを明らかにした。さらに、Me₂N基を有するBODIPY色素はpHを段階的に変化させることにより、可逆的なスペクトル変化を示すことも明らかにした。

第5章では、複素環縮環のラダー型ジスピロ化合物、ジスピロ[フルオレン-ジインデノフラン-フルオレン]、-ジインデノチオフエン-、-ジインデノピロール-の合成に成功し、それらの構造をX線結晶構造解析により明らかにした。また、分光学的測定や電気化学的測定、理論計算により、各化合物の光物性を明らかにするとともに、フルオレンとラダー型複素環主骨格間にスピロ共役が存在することを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、スピロフルオレン構造を有する複素環化合物の合成法、ならびに、それらから誘導される π 共役化合物の諸物性に関する研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. チオフェン含有スピロ化合物の合成法を確立し、それを基本構造とする π 共役化合物の合成を行い、各種化合物が極めて高い熱安定性と強い蛍光発光を示すことを明らかにしている。

2. フラン含有スピロ化合物の合成法を確立し、それを基本構造とする π 共役化合物の合成においてパラジウム触媒による直接的C-H結合アリール化反応が有効であることを見出した。さらに、スピロフルオレンインデノフラン含有 π 共役化合物が高い熱安定性を有するとともにチオフェン類縁体よりも強い蛍光発光を示すことを明らかにしている。

3. ピロール含有スピロ化合物の新規構築法として、パラジウム触媒による分子内ピロールのC-H結合アリール化が有効であることを見出し、このピロール含有スピロ化合物を用いて、剛直な構造を有するボロンジピロメテン (BODIPY) 色素の合成に成功している。また、それらの色素が赤色ならびに近赤外領域において強い発光を示すことも明らかにしている。さらに、これらのBODIPY色素の発光のON/OFFスイッチングが溶媒の極性により制御できることを実験および理論的側面から明らかにしている。

4. 電子供与性置換基を有するBODIPY色素の合成に成功し、 Me_2N 基を有するBODIPY色素が近赤外領域で蛍光発光を示すこと、ならびにpH依存型の可逆的なスペクトル変化を示すことも明らかにしている。

5. フランやチオフェン、ピロール含有ラダー型ジスピロ化合物を合成し、それらの構造をX線結晶構造解析により明らかにしている。さらに、分光学的測定や電気化学的測定、理論計算により、各化合物の諸物性を明らかにするとともに、フルオレン骨格とラダー型複素環との間にスピロ共役が存在することを提唱している。

以上要するに、本論文は、スピロフルオレン構造を有する種々の複素環化合物の合成法を確立するとともに、様々な発光性化合物の開発や機能性の評価を行った結果をまとめたものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。