

京都大学	博士（工学）	氏名	富永 理人
論文題目	Functional π -Conjugated Materials Based on Structure of α -Carborane (オルト-カルボランの構造に着目した機能性パイ共役系材料)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、有機無機ハイブリッド化合物であるオルト-カルボランと種々の π 共役系を組み合わせることで、それらがもつ構造的な特徴を活用した新たな共役系分子・高分子の合成とその機能性に関する結果をまとめたものであり、2部7章からなっている。正二十面体型構造のオルト-カルボランはベンゼン環と縮環することで「ベンゾカルボラン」を形成し、特徴的な脱ホウ素反応を示す。さらに、隣接した1, 2位炭素に置換基を導入するとカルボランクラスターが強い電子求引性基として機能する一方で、ホウ素部位に置換基を導入すると炭素置換体とは異なる性質が得られることが予測される。本博士論文ではこのような特徴的な分子構造・電子状態を有するオルト-カルボラン誘導体を基盤とした、これまでにない機能性材料の創出を行っている。</p> <p>第1部は第1章から第3章で構成されており、芳香環が縮環したベンゾカルボランを基盤とした共役系分子・高分子の合成と構造・機能についての研究がまとめられている。既存のベンゾカルボラン骨格構築手法は数少なく、いずれも単離収率が低いものであったため、ベンゾカルボランの光学・電気化学特性に関する知見は未知の領域であった。</p> <p>第1部第1章では、カルボラン誘導体の分子内環化反応によりオリゴフェニレン類とベンゾカルボランが縮環した共役系分子の合成に成功し、その基礎物性を明らかにした。単結晶X線構造解析の結果から、得られた分子はベンゾカルボラン骨格によって非常に高い平面性を持っており、π電子が効果的に非局在化していることが光学測定の結果からも明らかになった。また、密度汎関数法による分子軌道計算、サイクリックボルタンメトリー測定からカルボランクラスターの強い誘起効果性電子求引によって最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)のエネルギー準位が大きく低下し、得られた分子が電子アクセプター性を示すことが見出された。</p> <p>第1部第2章では、第1章で確立した合成手法を用いて、電子供与性に優れたチオフェン環と縮環したジチエノベンゾカルボランを合成することに成功した。得られたベンゾカルボランはチオフェン由来の反応性を維持していることから、さらに共役が拡張したオリゴマーへの展開に関しても検討を行っている。得られた分子はベンゾカルボラン部位によって非常に高い平面性を持ったシソイド固定のピチオフェン骨格を有し、チオフェンの優れた電子ドナー性とベンゾカルボランの強い電子アクセプター性を両立した共役系分子であることが明らかとなった。</p> <p>第1部第3章では、第2章で合成したチオフェン縮環型ベンゾカルボランとそれを主鎖に有するポリチオフェンを合成し、脱ホウ素反応による変化を詳細に検討した。ベンゾカルボラン骨格に強塩基を作用させることで脱ホウ素反応が進行し、正二十面体構造が欠けた nido 骨格になることが知られているが、その光学的な知見は未踏領域であった。光学測定、分子軌道計算の結果から、nido 骨格にすることでカルボランクラスターと縮環共役平面が強く相互作用し、有効共役長が拡張すると同時に、吸収・発光スペクトルの長波長シフトがみられた。この結果から、カルボラン特有の反応性を利用して、材料の電子状態を大きく変化させることに成功したと結論づけられている。</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	富永 理人
<p>第2部は第4章から第7章で構成されており、オルト-カルボランの9, 12位ホウ素修飾型発光材料についてまとめられている。オルト-カルボランの1, 2位炭素を共役ユニットで置換した場合、カルボランが電子求引性基として機能し、溶液状態では発光せず、固体・フィルムなどの凝集状態で強い発光を示す凝集誘起型発光(AIE)特性を発現することが知られている。一方、9, 12位ホウ素に発光性部位を導入した場合の光学特性に関する知見はこれまで皆無であった。</p> <p>第2部第4章では、オルト-カルボランの9, 12位ホウ素を選択的に修飾したジアルキンモノマーを合成し、それらを用いて主鎖に9, 12位置換オルト-カルボラン骨格を有する共役系高分子の合成に成功した。得られた高分子は溶液状態で主鎖ユニットの局所励起状態由来の強い蛍光発光を示し、凝集状態では発光強度が大きく減少して濃度消光を起こすことが明らかとなった。このことから同一のカルボランクラスターでも1, 2位炭素置換体と9, 12位ホウ素置換体ではまったく異なる光学性質を示すことが明らかとなった。</p> <p>第2部第5章では、第4章の高分子をより発展させ、主鎖中にオルト-カルボランの1, 2位炭素置換体と9, 12位ホウ素置換体を交互に有する共役系高分子を合成することに成功した。熱重量測定の結果、主鎖中に9, 12位ホウ素置換体を有する高分子が優れた耐熱性を示し、乾燥空気下で700℃まで加熱しても主鎖構造の分解挙動が見られなかった。また、光学特性は主鎖中にある1, 2位炭素置換体に起因するAIE特性を示すことが明らかとなった。このことから9, 12位ホウ素の耐熱性と1, 2位炭素のAIE特性を両立したカルボラン含有共役系高分子を合成できたと結論づけられている。</p> <p>第2部第6章では、第4章におけるオルト-カルボランの9, 12位置換共役系分子がその置換した共役系ユニット由来の局所励起状態からの蛍光発光を示すという結果を反映し、AIE特性を示す1位炭素置換共役系ユニットと9, 12位ホウ素置換共役系ユニットを1つのカルボランクラスター上で組み合わせた色素を合成し、その発光挙動を詳細に調査した。その結果、導入する共役系ユニットを適切に選ぶことで、カルボランクラスター周りの電子状態をコントロールすることができ、AIE挙動を制御することに成功した。</p> <p>第2部第7章では、第6章の考え方にに基づき、特にオルト-カルボランの1位炭素にフェナントレニル基、9, 12位ホウ素に9-(フェニルエチニル)フェナントレニル基を導入した色素を合成した。この色素は溶液状態で9, 12位ホウ素置換ユニット由来の青色発光を示す一方、凝集状態において1位炭素置換ユニット由来のAIEによる橙色発光も示すことが明らかとなった。また、色素の凝集状態によってAIE強度を変化させることができ、発光色のチューニングが可能であり、特に水:THF=71:29の混合溶媒中で色素が白色発光を示すことを見出した。</p> <p>以上、本研究ではオルト-カルボランを基盤としたπ共役系材料の新展開として、「芳香環縮環型ベンゾカルボランの構築と機能調査」と「オルト-カルボラン構造が持つ二面性を利用した発光材料の開発」に成功した。</p>			