

京都大学	博士 (工学)	氏名	松本 拓也
論文題目	Development of Novel Conjugated Compounds Based on Characteristics of Gallium Element (ガリウム原子の特性を活用した共役系化合物群の創出)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文は、13 族第 4 周期のガリウム元素を共役系ユニットに導入した共役系化合物・高分子の設計・合成の検討や、合成した化合物の光学的・電気化学的特性の評価、ガリウム原子が共役系ユニットに与える影響について、実験結果・理論計算結果の両面から論じた考察を纏めたものであり、全 6 章からなっている。一般的な有機ガリウム化合物は空気や水に対して非常に不安定であり、直ちに分解されるが、本博士学位論文では、分子設計を駆使することでガリウム部位を保護し、空気や水の存在下でも容易に取り扱えるガリウム含有共役系化合物を合成し、その物性の評価・比較を検討している。特に、重原子効果や軌道の大きさ・柔らかさといった高周期 13 族元素のガリウムの特有の性質を利用した化合物の設計・合成・物性評価を報告している。本博士学位論文では、種々のカップリング反応による高分子化も検討し、ガリウム含有共役系化合物の高い汎用性も示されている。ガリウムを共役系ユニットに導入することで、他のヘテロ原子では達成困難なガリウム特有の機能を有する材料化合物の創出を試みている。</p> <p>第 1 章では、青色発光材料として知られているポリフルオレンの基本ユニットにガリウムを導入したガラフルオレンを設計・合成し、光学特性を詳細に評価した。合成したガラフルオレンは、立体障害や窒素原子の配位により水や空気に対し高い安定性を示すことが明らかとなった。測定条件により、通常室温空気下では一重項励起状態からの蛍光発光が観測され、極低温下では三重項励起状態からのりん光発光、ホウ素系の強いルイス酸を加えることで三重項のエキサイプレックスからの発光が確認された。このように通常の蛍光に加え、重原子であるガリウムを導入したことで、三重項を経由した発光が確認できた。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で示したガラフルオレンと同じ分子骨格に、13 族元素であるホウ素・アルミニウム・ガリウム・インジウムを導入したフルオレン骨格を合成し、その物性を評価・比較した。理論計算を用いて励起状態における構造・電子状態について詳細に評価した。導入する 13 族元素の高周期化に伴い、13 族原子の構造が正四面体構造から平面三配位構造へと変化し、発光において三重項からのりん光発光の寄与の増大が確認された。理論計算により、ホウ素を含むフルオレン骨格では、励起状態の構造が基底状態とは大きく異なり、ホウ素-窒素結合が開裂していることが示唆された。これについては、ホウ素と窒素の弱い静電相互作用によって、その開裂が引き起こされ、ホウ素を含むフルオレンの発光が消光する原因となっているという説明を与えている。同じ 13 族元素でも、元素の種類により物性が大きく異なっていることが確認された。</p> <p>第 3 章では、重合官能基を持つガラフルオレンと様々なモノマーをパラジウム触媒により共重合し、ガラフルオレンユニットを含む種々の共役系高分子を合成し</p>			

た。ガラフルオレンユニットとモノマーとの主鎖における共役の拡張の調整により、発光色を青色から赤色までの幅広い波長領域で制御することに成功した。モノマーユニットとしてベンゾトリアゾールを有する高分子において、溶液状態とフィルム状態で発光色が大きく異なり、フィルム状態でJ会合体を形成していることが確認された。電気化学的測定から、ガラフルオレンユニットが共役系内で電子供与性を示すことが明らかとなった。これにより、ガラフルオレンユニットは種々の機能性高分子材料の合成に適応可能であり、それらの物性に対してガラフルオレン特有の性質の付与が可能であることが明らかとなった。

第4章では、四配位ガリウムを含むガロール骨格にチオフェン環が縮環したジチエノガロールを合成し、物性を評価した。ジチエノガロールは、 $\sigma^*-\pi^*$ 共役を示すジチエノシロールよりも狭いバンドギャップを持ち、ガリウム原子がチオフェン部位への共役に寄与しているとともに、高い発光量子収率を示すことが確認できた。合成したジチエノガロールの最高占有軌道(HOMO)の準位が高く、強い電子供与性を示す窒素原子を含むジチエノピロールよりも高い HOMO 準位を持つことが確認できた。ジチエノガロールの四配位ガリウムは強い電子供与性を有することが明らかとなった。

第5章では、三配位・四配位・五配位状態のガリウムを有するジベンゾガレピンを合成した。合成した化合物は立体障害や配位状態・共役効果により安定化され、すべて空気や水に対して非常に高い安定性を示した。単結晶 X線構造解析の結果から高い平面性が確認され、理論計算で予測されていた平面構造を有するジベンゾガレピンの合成に成功した。立体的効果やガリウムへの配位構造により対称性を向上させることで、七員環部位の高い平面性を実現した。特に三配位ガリウムを含むジベンゾガレピンは、完全な平面構造を示した。ガリウムを高配位の五配位状態にすることで、高い平面性を実現できた。

第6章では、高分子主鎖の共役系内に四配位ガリウムを導入した高分子を合成し、高分子主鎖上での共役の広がりについて、実験及び理論計算によって評価した。同じ13族元素の四配位ホウ素では、ホウ素の空の p 軌道に電子が入り込むため、ホウ素上で完全に主鎖共役が切断されてしまう。四配位ガリウムを含む高分子では、四配位ガリウムを介した主鎖共役の拡張がモデル分子との光学測定の比較により確認された。理論計算によって、四配位ガリウム上への分子軌道の分布や合成した高分子の大きなバンド幅を考察し、主鎖共役の拡張を明らかにした。