

京都大学	博士 (工学)	氏名	西野 健太
論文題目	Advanced Luminescent Materials Based on Conjugated Carboranes (カルボラン共役系を基盤とした先端発光材料)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、新たな機能性材料として、種々のカルボランと共役系を組み合わせた分子について、合成・構造および機能性の評価に関する結果をまとめたものである。本論文は3部構成9章からなっている。カルボランはホウ素と炭素で構成されており、原子数や構造によってさまざまな構造的・電子的特徴を有する。本博士学位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、球状構造を有するオルトカルボランと共役系を組み合わせた分子回転子の機能についての研究がまとめられている。</p> <p>第1部第1章では、共役系としてピレンを導入した化合物の合成を行い、その特性を明らかにした。光学特性の結果、得られた化合物はねじれ型分子内電荷移動 (TICT) に由来する2色発光性を示すことが明らかとなった。また、密度汎関数法による分子軌道計算から、それぞれの発光が局所励起と分子内電荷移動に由来することが明らかとなった。さらに、球状構造を有するカルボランが固体状態においても回転することで、極めて珍しい固体状態におけるTICT特性の発現が達成された。</p> <p>第1部第2章では、第1章の結果を受けてエチニル基をスペーサーとして導入した化合物を合成し、その特性を明らかにした。エチニル基により分子内の立体障害が解消され、さらに、カルボランを共役系から引き離すことで効果的なエキシマー発光を示すことが明らかになった。</p> <p>第1部第3章では、トリフェニルアミンを基盤とし、立体障害基の位置が異なる化合物群を合成し、その特性を明らかにした。立体障害基を適切な位置に導入することにより、固体高効率発光、固体サーモクロミック発光、固体2色発光をそれぞれ作り分けることができることが明らかとなった。この結果は様々な固体発光性分子の設計指針となることが期待される。</p> <p>第2部は第4章から第7章で構成されており、オルトカルボランやニドカルボランを基盤とし、構造を固定化した分子の機能についての研究がまとめられている。</p> <p>第2部第4章では、ベンゾジチオフェンとフェニルカルボランを組み合わせた分子を合成し、その特性を明らかにしている。立体障害基の導入によりシス体およびトランス体の作り分けを達成し、特にトランス体では発光部位が保護されることで、非晶</p>			

質状態でも高い発光効率を維持していることが明らかとなった。また、シス体ではメカノクロミズム、トランス体ではベイポクロミズム、とそれぞれ異なる刺激応答性が発現することを見出した。

第2部第5章では、7, 8-ジカルバーニド-ウンデカボレートアニオンを基盤とする共役系を構築し、その特性を明らかにしている。光学測定ならびに密度汎関数法による分子軌道計算の結果、立体構造を規制することによってHOMO-LUMO間の遷移が大きく制限されることが明らかとなった。また、置換基の導入によるカラーチューニングを達成した。

第2部第6章では、ベンゾチオフェン2量体を基盤とする剛直な骨格の合成に成功し、その特性を明らかにしている。単結晶X線構造解析の結果から、得られた分子は非常に高い平面性を持った共役系であることが分かり、 $\pi$ 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明らかになった。

第2部第7章では、第6章の異性体およびその2ホウ素脱離体の合成を行い、その特性を明らかにしている。単結晶X線構造解析の結果、2ホウ素脱離体は5, 6-ジカルバーニド-デカボラン構造を有していることが明らかとなった。光学測定の結果、2ホウ素脱離体は溶液中および固体状態において高い発光効率を示すことが世界で初めて明らかとなった。また、集合状態が変化することによるメカノクロミズムの発現が達成された。

第3部は第8章から第9章で構成されており、オルトカルボラン誘導体の応用に関する研究がまとめられている。

第3部第8章では、第2章で合成された分子の特異な凝集挙動について検討がなされている。光学測定の結果、時間経過によって発光特性が大きく変化することが明らかとなり、これらが凝集体形成に由来することがNMR測定から評価された。また、溶媒中の水分量を発光の経時変化から評価できることが明らかとなった。

第3部第9章では、第4章で得られた分子ならびにその類縁体が大きな中心共役のゆがみを有することに着目し、その歪みに由来する特性に関して検討がなされている。結晶の加熱条件下における発光特性測定の結果、これらの分子は温度の上昇に伴う発光波長の長波長シフトが観測され、サーモクロミズムを示すことが明らかとなった。

以上、本研究ではカルボランを基盤とする共役系材料として、分子回転子や剛直な骨格を有する化合物を合成し、これらが刺激応答性や高効率発光といった様々な機能性材料となることを見出した。