

京都大学	博士 (工学)	氏名	越智 純毅
論文題目	Design of Functional Luminescent Materials Based on Electronic States of Carboranes (カルボランの電子状態に基づく機能性発光材料の設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文では、炭素原子とホウ素原子から構成されるクラスター化合物であるカルボランを基盤とした分子の合成および光学特性について述べられており、全3部9章から構成されている。カルボランを基盤とした発光性分子については数多くの優れた特性がこれまで見出されているが、そのメカニズムは必ずしも明確ではなかった。本博士論文では、新たな分子骨格に基づきカルボラン類の発光メカニズムを明らかにするとともに、これまで見過ごされていたカルボランの特徴に基づく発光機能の創出を提案している。以上より、従来優れた発光特性を有しているカルボランを基盤とした発光性分子の設計可能性を示し、機能性発光性分子の分野に新たな指針を与える研究を行った。</p> <p>第1部は σ-カルボランの水素結合に注目した研究をまとめた4章から成り、これまで発光性分子の構成要素としてはまったく注目されていなかった、σ-カルボランの分子間・分子内相互作用を活用した発光性分子の機能開拓に努めている。その結果、σ-カルボランの相互作用が示す優れた設計性を実証するとともに、種々の刺激応答性を見出すことに成功している。</p> <p>第1章では、広いπ共役系を持つ窒素環であるアクリジンを σ-カルボランに導入した分子を初めて合成し、その単結晶構造および光学特性を評価している。その結果、単結晶構造において σ-カルボラン関与する水素結合が生じ、ダイマー構造が形成されていることを確認した。また、合成した分子は結晶構造内に大きなπ平面の重なりが生じていたために、固体状態でエキシマー発光を生じるとい、報告例の少ない物性を示した。以上の結果は、σ-カルボランの水素結合を機能性分子の構築へ活用した初めての例であり、その有用性を示唆するものであった。</p> <p>第2章では、σ-カルボランとアクリジンを連結するリンカーを変更した分子を新たに合成し、第1章で得られた分子設計指針の一般性を調査した。その結果、第1章と同様の二量体形成と固体エキシマー発光が確認され、σ-カルボランの水素結合が有する優れた設計性を明らかにした。また、得られた分子の温度応答性を調査したところ、外部温度に対して連続的に発光色が変化する様子が確認され、分子スケールで周辺温度を感知できる分子温度計としての応用可能性が示された。</p> <p>第3章では、第1章・第2章において得られた分子設計指針を活用し、固体エキシマー発光分子の物性を精密に制御することを試みた。その結果、二種類のπ-π相互作用が交互に積層することで系中に二種類のエキシマー発光が共存する極めて珍しい分子が得られた。さらに、σ-カルボランのホウ素原子上をメチル化するという新たな分子修飾を試み、π-π相互作用の程度を微細に制御することで発光色をチューニングすることにも成功した。</p> <p>第4章では、分子間ではなく分子内へ相互作用部位を導入した分子の合成および光学特性を報告している。多くの先行研究から、芳香族置換 σ-カルボランの発光機構としては局所励起 (LE) 発光と分子内電荷移動 (ICT) 発光の二種類が存在することが示されていた。また、これら二種類の発光機構は分子のコンホメーションにより規定されており、σ-カルボランのC-C結合とπ平面が同一平面上に存在するとLE発光が、垂直に配向しているとICT発光が支配的になる。そこで第4章では、分子内水素結合を導入することでコンホメーションを制御し、水素結合の強さや外部温度に応答した応じたLE/ICTバランスの制御を達成した。</p> <p>第2部は σ-カルボランの発光過程について詳細な検討を行った3章から成り、光励起後に σ-カルボランのC-C結合が伸長するという特異な緩和挙動に注目した研究についてまとめられている。これ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	越智 純毅
<p>により、光励起後の消光過程や、置換基による ICT 発光の効率について、実験的な知見を得ることに成功している。</p> <p>第 5 章では、σ-カルボランの隣接する炭素原子とホウ素原子を環構造により縮環した骨格を提案し、その光学特性を調査している。芳香族置換 σ-カルボランのほとんどが AIE 特性を示すことから、溶液状態では支配的な消光過程が存在すると考えられていたが、その具体的な描像はこれまで得られていなかった。一方、光励起によって σ-カルボランの C-C 結合が大きく伸長することが知られていたが、同時に置換基の回転などの運動も生じるため C-C 伸長が発光過程に与える影響も不明であった。そこで第 5 章では、分子内縮環により置換基の回転運動を排することで、C-C 伸長運動の影響を独立に評価することを試みた。その結果、これまでと同様の AIE 特性が発現し、C-C 伸長が消光過程に大きく関与していることを実験的に証明することに成功した。</p> <p>第 6 章では、第 5 章で検討した分子を基盤として、炭素側・ホウ素側それぞれに環構造を拡張した位置異性体を合成し、光学特性の評価を行った。第 5 章の結果より、σ-カルボランの発光過程においては C-C 結合を中心とした大きな構造変化が生じることが示されている。すなわち、C-C 周辺の立体的・電子的環境が変われば発光特性も変化すると考えられる。その結果、炭素側を拡張した分子は強い ICT 発光のみを示した一方、ホウ素側を拡張した分子は ICT 発光に加えて LE 発光も発現するという、異なる挙動を得た。以上の結果は、σ-カルボランの二色発光性を制御するための新たな指針を示唆するものである。</p> <p>第 7 章では、第 6 章において合成した分子が示す、機械的刺激を印加することで発光色に変化する「メカノクロミック特性」について検討を行っている。第 5 章・第 6 章において実施した理論計算より、周辺環境によって C-C 伸長の程度が抑えられると発光波長が短波長側にシフトするという結果が得られた。これらを踏まえ、メカノクロミック特性は機械的刺激によって結晶構造が崩れ、C-C 周辺の環境が疎になった結果であると考察した。以上の結果より、σ-カルボランの C-C 結合は周辺環境を鋭敏に反映するプローブ部位として利用可能であるという示唆を得た。</p> <p>第 3 部はカルボランのホウ素部位の構造に注目した 2 章から成り、「σ-カルボランの炭素原子上へ芳香環を導入する」という従来型の設計とは異なる構造を持つ分子について、その発光特性を検討している。これらの研究により、発光性分子を構築する上で、ホウ素クラスターが元来有する構造的多様性が活用可能であることを提案している。</p> <p>第 8 章では、アントラセンを σ-カルボランの炭素上・ホウ素上へそれぞれ置換した 2 種類の位置異性体について、単結晶 X 線構造回折・光学特性・理論計算による包括的な比較を行った。その結果、ホウ素上を置換した際には AIE 特性や ICT 発光などの σ-カルボランに典型的な挙動は見られず、溶液状態でも強い発光を示すことが明らかになった。以上の結果は σ-カルボランの置換位置が物性に与える影響について基礎的な知見となるだけでなく、第 2 部にて示した C-C 結合の発光挙動への関与を別の側面から支持していると考えられる。</p> <p>第 9 章では、新たな足場骨格として炭素原子を 1 つのみ有するカルボランアニオンを採用し、それらへ芳香環を連結した際の発光特性を評価した。また、骨格が有するアニオン性を活用するため、対カチオンの交換も実施した。その結果、得られた分子は固体状態で凝集体由来の発光を示し、カルボランアニオンや対カチオンの構造によって異なる発光色を呈した。加えて、機械的刺激に対する応答性も発現した。以上より、カルボランアニオンが持つ発光性分子の足場骨格としての有用性を示した。</p>			