

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ホウ素 窒素結合を組み込んだ環状 π 電子系化合物の合成と性質に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	菓子田 惇輝
Author(English)	Junki Kashida
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12167号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,大塚 英幸,田中 健,稲木 信介,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12167号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	菓子田 惇輝		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	福島 孝典 教授
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	庄子 良晃 准教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

π 電子系に含まれる炭素－炭素二重結合をホウ素－窒素結合に置き換える「BN 元素置換」は、得られる骨格が炭素母体骨格と類似した構造をもつ一方で、無極性の炭素－炭素二重結合が極性をもつホウ素－窒素結合に置き換わることにより分子内に双極子モーメントが導入される。そのほかにこの分極した共鳴構造をもつ結合により HOMO-LUMO ギャップの増大や交換積分が減少することが報告されている。特に交換積分の減少は三重項エネルギーの向上に関わり、これにより含ホウ素－窒素 π 電子系化合物は OLED のホスト材料や青色発光体として用いられることが期待されている。これまでに様々な分子骨格への BN 元素置換が報告されているが、ホウ素－窒素含有 6 員環であるアザボリニン環 (BNC₄ 環) やボラジン環 (B₃N₃ 環) の報告が多くを占めており、5, 7 員環骨格など奇数員環への BN 元素置換の報告例は非常に限られている。本博士論文では非ベンゼノイド芳香族化合物の前駆体となりうる不飽和 7 員環骨格、および反芳香族性を有する 8 π 電子系のペンタレン骨格をそれぞれ BN 元素置換した「含ホウ素－窒素 7 員環化合物」および「B₄N₄-ペンタレン誘導体」に着目した。そしてこれらの化合物の合成とその構造、反応性および物性について明らかにすることを本博士論文の目的とする。本博士論文は全 7 章より構成されており、以下各章の内容を記す。

第 1 章「序論」では上記に記した本博士論文の背景と概要について述べた。

第 2 章「ボラフルオレンとカルボジイミドとの 1, 2-カルボホウ素化による環状ボラン－アミジン複合体の構築」ではボラフルオレンとカルボジイミドとの反応において定量的に 1, 2-カルボホウ素化が進行し含ホウ素窒素 7 員環化合物を得た。得られた化合物の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また種々の変換反応を行うと、結晶構造中で多数の水素結合が存在するボロン酸およびアミニウム置換基を有するビアリアル誘導体や、環状構造を保ちながらホウ素の配位数およびアミジンの結合様式が変化した生成物などを得ることができた。

第 3 章「ボラフルオレンとイソシアネート類との 1, 2-カルボホウ素化反応と環状オリゴマー形成」においては、9-クロロ-9-ボラフルオレンとイソシアネートあるいはイソチオシアネートとの反応にて形成する含ホウ素－窒素 7 員環化合物が、ボラン－(チオ)アミドユニットを用いることで反応系中でオリゴマー化を起こすことを見いだした。またイソチオシアネートをボラフルオレンとの反応基質に用いた際には系中より結晶が析出し、X 線回折測定にてホウ素－硫黄結合形成を伴う自己組織化により環状の 6 量体を形成していることが明らかになった。

第 4 章「ペンタレン BN アナログの分子・電子構造と OLED ホスト材料への応用」では B₄N₄-ペンタレン骨格に着目し、その分子構造および電子構造、吸収発光特性について調査した。合成した新規 B₄N₄-ペンタレン誘導体について単結晶 X 線構造解析を行い、その分子構造を初めて明らかにした。低温下にて燐光スペクトルを測定すると非常にエネルギーの高いスペクトルが観察できたため、その高い T₁ 励起状態を利用し緑色燐光 OLED のホスト材料として用いると外部量子効率 15% という良好な効率を示した。

第 5 章「B₄N₄- π 拡張ペンタレンの合成と性質」ではこれまでボラジンを使用したものに限られていた「 π 共役－BN ヘテロ環ハイブリッド系」において B₄N₄-ペンタレン骨格を BN ヘテロ環として π 共役ユニットと組み合わせた新規分子骨格の創出を行った。またその炭素母体骨格であるジナフトペンタレンやジアントラセノペンタレンは高いホール移動度を有することが報告されており、第 4 章にてデバイス特性改善の鍵であったキャリア移動度の改善が期待できた。その分子構造、電子構造、吸収発光特性について調べ、その中で最も高い T₁ 励起状態のエネルギーを有していた B₄N₄-ジフェナントロペンタレン誘導体をホスト材料として用いた緑色発光 OLED 素子を作製した。作製した素子は第 4 章での性能より低い発光効率を得たが「嵩高い置換基をもたない平面性を有した分子」あるいは「固体中でキャリアのパスを形成できる嵩高いアリール基をもつ分子」がデバイス性能の改善に適していることを示唆する結果を得た。

第 6 章「B₄N₄-ペンタレン骨格を有する平面多環式 π 電子系の合成と性質」では第 5 章にて提案された嵩高い置換基をもたず平面性を有した B₄N₄-ペンタレン誘導体について設計し、合成を行った。合成された“平面固定 B₄N₄-ペンタレン誘導体”は 2 種の結晶多形を有しており、単結晶 X 線構造解析を行うことでそれぞれ異なる様式のヘリングボーン型の結晶構造を有していることを見いだした。溶液中では平面骨格に特徴的な大きなモル吸光係数および半値幅が狭い紫色発光を示した。

第 7 章「結論」では本博士論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	菓子田 惇輝		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	福島 孝典 教授
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	庄子 良晃 准教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In recent years, new π -electron backbones designed by the "element substitution" strategy, in which a carbon atom in an existing π -electron framework is replaced by a heteroatom such as a typical element, have been reported. These π -electron systems containing heteroatom can exhibit properties of heteroatom incorporated with the π -conjugated skeletons. BN-Elemental substitution, in which two carbon atoms are replaced by a boron nitrogen unit, results in a skeleton with a structure like that of the carbon skeleton while the nonpolar carbon-carbon bond is replaced by a polar boron nitrogen bond. This substitution resulted in the introduction of a dipole moment in the molecule. Although the substitution of BN elements into various molecular backbones has been reported, there are few examples of BN substitution into five- or seven-membered ring compounds. In this thesis, the author describes the synthesis, structure, reactivities, and properties of the B- and N-containing 7-membered ring compounds, and BN analogs (i.e., B_4N_4 -pentalenes) of the antiaromatic pentalene backbone. BN-Containing seven-membered ring was constructed by the reaction of borafluorene and carbodiimides (Chapter 2). The transformation reaction of the product gave acyclic borane-amidine conjugate and four-coordinate boron-containing cyclic compounds. The reaction of borafluorene and isocyanate proceeds through a tandem reaction of 1,2-carboboration of the C=N bond and self-organization to form B-S dative bond (Chapter 3). Air- and water-stable B_4N_4 -pentalene derivative with the bulky group was synthesized through a new synthetic route and showed high T_1 state energy (Chapter 4). The π -extended derivative was also synthesized, while the non-fused derivative showed better performance in green-emissive phosphorescent OLED as host materials (Chapter 5). The planar heteropentalene derivative without any bulky aryl groups was also synthesized (Chapter 6). The stacking modes in herringbone-type crystal structures were analyzed in the two polymorph crystals. The contents of this thesis will push up to create a new type of BN-containing compounds.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).