

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 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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		菓子田 惇輝	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	福島 孝典	教授	審査員	庄子 良晃	准教授
	審査員	大塚 英幸	教授			
		田中 健	教授			
		稲木 信介	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は、「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」と題し、日本語で書かれ、全七章から構成されている。 π 電子系化合物の炭素-炭素結合を等電子的かつ分極したホウ素-窒素結合で置き換えた化合物は、炭素骨格のみからなる類縁体には見られない特異な光物性や反応性を示すことが期待されている。本研究では、ホウ素-窒素結合を含む環状 π 電子系骨格の新規合成手法を開発するとともに、七員環または五員環構造を特徴とする新規ホウ素-窒素含有 π 電子系化合物の合成と性質について検討した結果がまとめられている。

第一章「序論」では、過去に報告されたホウ素-窒素含有 π 電子系化合物の構造、性質、および応用について概説し、本研究の目的と意義、ならびに分子設計戦略について述べている。

第二章「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、ホウ素-窒素含有七員環化合物の合成と性質について述べている。9-ボラフルオレン誘導体と1,2-カルボジイミド誘導体の間で1,2-カルボホウ素化反応が進行し、ホウ素-窒素含有七員環化合物が定量的に得られることを明らかにし、その反応機構を議論している。得られた化合物については、誘導化反応を種々検討している。たとえば加水分解により、ボロン酸およびアミジニウム部位を有する二官能性ビアリアル誘導体が得られ、この化合物が固体中で一次元超分子集合体を与えることを見いだしている。

第三章「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」では、イソシアネート、またはイソチオシアネート誘導体と9-クロロ-9-ボラフルオレンとの間で、1,2-カルボホウ素化反応が定量的に進行することを述べている。この反応では、イソ(チア)シアネートの炭素-窒素二重結合が9-ボラフルオレンのホウ素-炭素結合に挿入し、カルボニル基またはチオカルボニル基を有する七員環化合物が生成する。これらの生成物は、分子間でホウ素-酸素またはホウ素-硫黄原子間の配位結合を介した集合体を形成することを見いだし、チオカルボニル基を有する化合物については、結晶中で環状六量体を形成することを示した。

第四章「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、これまで構造の詳細や性質が未知であった、ペンタレンの炭素-炭素結合を全てホウ素-窒素結合に置き換えた B_4N_4 -ペンタレンに着目し、立体的に高い芳香族置換基を導入することにより化学的に安定化させた新規誘導体を合成し、その性質を詳細に調べている。この新規 B_4N_4 -ペンタレン誘導体は、低温(77 K)において、立ち上がり波長を350 nmとする蛍光発光を示し、高エネルギーの励起三重項状態を与えることを明らかにしている。この化合物をホスト材料に用いて作製した緑色有機発光ダイオード(OLED)は、安定に動作し、最大で15%という良好な外部量子効率を示すことを見いだしている。さらに詳細な検討結果に基づき、ホスト材料としての性能をさらに改善するためには、 B_4N_4 -ペンタレン誘導体の凝集状態における電気伝導性を改善する必要があることを述べている。

第五章「 B_4N_4 - π 拡張ペンタレンの合成と性質」では、ホスト材料としての性能改善を志向した、 B_4N_4 -ペンタレンに炭素 π 共役ユニットが縮環した拡張ハイブリッド構造を有する新規誘導体の合成と性質について述べている。新たに合成した三種類の化合物のなかで、フェナントレンユニットが縮環した誘導体が最も高エネルギーな励起三重項状態を示すことを見だし、この誘導体をホスト材料に用いて緑色発光OLEDを作製し、その性能を評価した結果、駆動電圧や外部量子効率の点では第四章で作製した素子には及ばなかったものの、素子性能の比較を通じて、より優れたホスト材料を設計する指針を提示している。

第六章「 B_4N_4 -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、第五章で述べている材料設計指針を具現化した、立体的に高い芳香族置換基をもたない拡張型 B_4N_4 -ペンタレン誘導体の合成と性質について述べている。単結晶X線構造解析により、この化合物が二種類の結晶多形を示し、それぞれの結晶中では異なる様式のヘリングボーン型パッキング構造が形成されていることを明らかにしている。集合状態での π 電子系の重なりが良好であることから、この化合物は良好な電気伝導性を示すことが期待される。

第七章「結論」では、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、本研究では、ホウ素-窒素含有 π 電子系骨格の合成手法を開発し、得られた新規化合物の構造と性質の詳細を明らかにするとともに、高エネルギーの励起三重項状態を示す一部の化合物は緑色発光OLEDのホスト材料として有用であることを示した。本研究は、ホウ素-窒素含有 π 電子系化合物の新しい構造と応用展開の大きな可能性を示すものであり、理学的貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。