

称号及び氏名	博士（工学） 酒井 敦史
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 31 日
論文名	「 Photoluminescence and Intermolecular Interaction of Diaroylmethanatoboron Difluorides in Solution and the Solid State (溶液および固体状態におけるジアロイルメタナートボロンジフロリドのフォトルミネッセンスと分子間相互作用)」
論文審査委員	主査 池田 浩 副査 松本 章一 副査 小川 昭弥

論文要旨

フォトルミネッセンスとは、物質が光を吸収した後、自然放出される発光（およびその現象）である。フォトルミネッセンスは、スピン多重度の変化を伴わない放射遷移である「蛍光」とスピン多重度の変化を伴う放射遷移である「燐光」に大別される。その「蛍光」は一般的に励起一重項状態から生じ、「燐光」は励起三重項状態から生じる。光化学分野において、有機化合物の発光に関する研究の多くは、希薄な溶液中で単分子の性質を扱っており、単分子からの発光は「励起モノマー（励起単量体）」の発光と呼ばれる。また、光照射前の基底状態では分子間相互作用がほとんどないにも関わらず、光照射後の励起状態において二分子間で相互作用がはたらく「エキシマー（励起二量体）」の発光も古くから知られている。フォトルミネッセンスの研究は現在も盛んに行われており、それらの多くは有機エレクトロルミネッセンス（EL）などへの応用に関連して固体状態で用いられる。しかし、多くの有機化合物は、固体状態になると、溶液状態とはまったく異なる発行特性（発光波長、発光寿命、発光量子収率など）を示すことが知られている。固体中では多数の分子が規則的に積み重なっており、発光特性は、その積み重なり方に依存した様々な分子間相互作用によって影響されるため、固体状態における有機化合物の発光特性には未解明な点が多く残っている。

近年、強い蛍光を発する有機ボロン錯体の一つとして、ジベンゾイルメタナートボロンジフロリド（**P1BF₂**）が注目されている。1924年に **Morgan** らによって、**P1BF₂** が初めて合成された後、**CHCl₃** 中の発光特性や結晶構造が研究されている。特に、結晶状態における **P1BF₂** の発光には複数の分子が関与する発光種が存在することが示唆されていたが、**P1BF₂** 誘導体の発光特性と複数の分子の関与の仕方、すなわち分子間相互作用を系統的に評価した例はなく、その詳細については明らかでなかった。

本博士論文は、以下に示す通り、緒言、4章からなる本論、および結論により構成されている。本論文では、母体 **P1BF₂** に加えて、二つのフェニル基のパラ位に種々の置換基を導入したジアロイメタナートボロンジフロリド (**1BF₂**) を合成し、そのフォトルミネッセンスと分子間相互作用について系統的な評価をおこなった。

緒言では、本研究の背景および概要について述べた。

第1章では、形状が少しずつ異なるアルキル基およびシリル基を導入した **1a-gBF₂** (**a**: *n*-ブチル基, **b**: *n*-プロピル基, **c**: エチル基, **d**: メチル基, **e**: イソプロピル基, **f**: *t*-ブチル基, **g**: トリメチルシリル基) を合成し、それらの結晶構造を精査した結果、置換基の形状と結晶中における分子の積み重なり方についての法則性を明らかにした。さらに、それらの発光特性を精査した結果、積み重なり方のわずかな違いによって、結晶の発光特性、特に蛍光波長や蛍光寿命を制御できるという法則性を見出した。この結晶中の発光特性を詳細に検討した結果、**1c-gBF₂** の結晶中では「励起モノマー」や「エキシマー」だけでなく、無限に積み重なった分子から生じる「励起マチルマー」という新しい発光種が存在することがわかった。この「励起マチルマー」は、基底状態において、複数分子にわたる強い π 軌道相互作用により形成される発光種であり、**J** 会合や **H** 会合として知られる励起子相互作用 (遷移双極子モーメント間の相互作用) だけでは説明できなかった有機化合物の固体発光現象についての新たな知見を与えるものである。

第2章ではイソプロピル置換体 **1eBF₂** と母体 **P1BF₂** の発光特性に対する濃度効果を検討した結果、**CH₂Cl₂** 中または **KBr** 中でそれらが白色発光を示すことを明らかにした。白色発光は、白色有機 **EL** 素子への応用の観点から注目を集めている現象である。**Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)** 色度座標が $(x, y) = (0.33, 0.33)$ である理想的な白色発光を得るためには、光の三原色 (青, 緑, 赤), もしくは補色関係にある二色 (青と黄色など) の混合が必要である。従来の多くの有機白色発光材料では、複数の発光団の混合によってそれが達成されているが、発光デバイスの製造過程における複雑さや、発光団ごとの安定性の違いによる白色発光の退色などの問題点があった。この問題の理想的な解決法の一つは、単一成分系から白色発光を得ることである。これまでに実用性に優れた白色発光材料が開発されているが、これらの多くは重金属または長い π 共役骨格を含むため、環境負荷や高い製造コストなどの問題点を含んでいた。本章では、単一成分系かつ重金属を含まない小さな π 共役系であるイソプロピル置換体 **1eBF₂** と母体 **P1BF₂** のそれぞれの白色発光特性について述べた。第1章のアルキルおよびシリル置換体 **1a-gBF₂** の発光特性の研究を通

して、**KB r** 粉末中におけるイソプロピル置換体 **1eBF₂** が白色の蛍光を発することを偶然にも発見した。そこで、**KB r** 粉末中における **1eBF₂** と **P1BF₂** の発光特性に加え、**CH₂Cl₂** 中における発光特性に対する濃度効果についての検討をおこなった。その結果、**CH₂Cl₂** 中における **1eBF₂** と **P1BF₂** の蛍光色調は濃度に応じて連続的に変化し、特定の濃度においては蛍光色が白色になった。この白色発光現象は、濃度の上昇に伴って青色を呈する「励起モノマー」から黄色を呈する「エキシマー」への発光種の変化が起こり、ある特定の濃度においてこの二つが適切な割合で共存すること二由来していることを明らかにした。

第 3 章では、結晶状態におけるアルキルおよびシリル置換体 **1a-gBF₂** の発光特性に対する外部刺激応答性を検討した結果、第二級および第三級のアルキルまたはシリル置換基を有する **1c-gBF₂** は、機械的刺激により発光色の変化が誘起され、また熱処理することで元の発光色に戻った。このような現象はメカノフルオロクロミズム (**Mechanofluorochromism : MFC**) と呼ばれ、**MFC** を示す化合物は、スイッチングデバイスや化学センサーなどに利用される外部刺激応答性材料として期待されている。2010 年以降、**Fraser** らによって、アボベンゾン骨格を有する **1BF₂** 誘導体 *t*-ブチル基をもつ **1fBF₂** の **MFC** が報告されたが、そのメカニズムについては未解明な点が多く残っていた。本章では、第 1 章で述べた **1a-gBF₂** を用いて、**1BF₂** の **MFC** 特性を系統的に評価した。その結果、**1a-gBF₂** の中で、第一級のアルキル置換基を有する **1a-dBF₂** に比べて、第二級および第三級のアルキルまたはシリル置換基を有する **1c-gBF₂** のすりつぶされた粉末で得られた **MFC** における発光種は、第 2 章で述べた **1BF₂** の高濃度溶液中で得られた「エキシマー」が大きく寄与していることを明らかにした。

第 4 章では、ヨウ素原子を導入した **1hBF₂** が結晶状態で蛍光だけでなく、常温燐光 (**Room Temperature Phosphorescence : RTP**) を示すことを明らかにした。近年、**PTP** 材料は有機 **EL**、酸素センサー、およびバイオイメージングなどへの応用に関連して注目を集めている。しかし、有機化合物からの **RTP** は、一重項状態から三重項状態へのスピン禁制である項間交差を含むため、一般的に励起種の熱失活よりも遅い過程である。そのため、**RTP** を示す有機化合物の例は非常に限られていた。これまで報告されてきた化合物の多くは重金属を含むが、第 2 章でも述べたようにそれらの化合物は環境負荷ならびに高いコストの面から好ましくない。2007 年に **Fraser** らは、重金属を含まないポリラクチド鎖を含む **1BF₂** 誘導体が、**RTP** を示すことを報告したが、その **RTP** メカニズムに寄与する分子間相互作用は十分に解明されていなかった。本章では、項間交差を促進させるために重原子としてヨウ素原子を導入した **1hBF₂** の結晶が顕著な **RTP** を示すことを明らかにし、その **RTP** に寄与する分子間相互作用を評価した。単結晶 **X** 線構造解析と計算化学的手法により、結晶中の

1hBF₂ 分子のベンゼン環と隣接分子のジヒドロジオキサソリン環との連続した重なり由来した堅いパッキング構造の形成によって、最低励起一重項状態と最低励起三重項状態から基底一重項状態 (**S₁→S₀**と **T₁→S₀**) への熱失活が抑制されることがわかった。また、最低励起一重項状態から最低励起三重項状態 (**S₁→T₁**) への効率的な項間交差が、禁制な **S₁→S₀** 電子遷移ならびに **S₁→T₁** または **S₁→T₂** 間の小さなエネルギーギャップをもつ「励起マルチマー」の形成により促進されることがわかった。上記の二つの要因によって、**1hBF₂** の **RTP** が生じることを明らかにした。

結論では、第 1 章から第 4 章の研究によって得られた、溶液および固体状態におけるジアロイルメタナートボロンジフロリド (**1BF₂**) のフォトルミネッセンスと分子間相互作用に関する総括をおこなった。

審査結果の要旨

本論文には、種々の分光学的手法および結晶構造解析などの手法により、溶液および固体状態におけるジアロイルメタナートボロンジフロリド (**1BF₂**) のフォトルミネッセンスにおける分子間相互作用を系統的に研究した結果が述べられている。その結果は、以下の項目に要約できる。

- (1) 第 1 章では、フェニル基のパラ位に種々のアルキル基およびシリル基を有する **1BF₂** の結晶中における蛍光種の研究について述べられている。置換基の形状の違いによって、結晶中の分子配列が制御され、さらに特定の配列を有する誘導体においては無限に積み重なった分子から生じる「励起マルチマー」という新たな発光種の存在を強く支持する結果を得ている。
- (2) 第 2 章では、**KB r** 中および **CH₂Cl₂** 中における **1BF₂** の白色発光現象についての研究が述べられている。**CH₂Cl₂** 中の濃度効果を検討することで、白色発光が、青色を呈する「励起モノマー」と黄色を呈する「エキシマー」の発光種の二つが適切な割合で共存することに由来していることを明らかにしている。
- (3) 第 3 章では、アルキルおよびシリル基を有する **1BF₂** のメカノフルオロクロミズムについての研究が述べられている。特に第二級および第三級の置換基を有する **1BF₂** では顕著なメカノフルオロクロミズムを示すことを明らかにしている。
- (4) 第 4 章では、ヨウ素原子を導入した **1BF₂** の常温燐光現象についての研究が述べられている。重金属を含まない **1BF₂** が常温燐光を示すことを発見し、さらに計算化学的な手法を用いて、結晶中における分子間相互作用を検討することで、**1BF₂** の常温燐光メカニズムを明らかにしている。

以上の研究成果は、未解明な点が多かった固体発光現象に対する新たな知見を与えるものであり、光化学分野における貢献は十分に大きいといえる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに十分な能力と学識を有することを証したものである。