

称号及び氏名 博士（工学） 田中 未来

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「Unique Steric and Electronic Effects of Aromatic Substituents on Fluorescence Properties of Organoboron Complexes  
(有機ボロン錯体の発光特性に対する芳香族置換基の特異な立体および電子的効果)」

論文審査委員 主査 池田 浩  
副査 小川 昭弥  
副査 八木 繁幸

## 論文要旨

本博士論文は、以下に示す通り、緒言、3章からなる本論、および結論により構成されている。

緒言では、本研究の背景である有機ホウ素錯体の光物理特性、[2.2]パラシクロファン<sup>1</sup>の構造的な特徴、およびソルバトクロミズムについて述べ、最後に本博士論文の概要について述べた。

発光性有機分子は、有機 EL 材料やセンサー材料等への応用の観点から注目を集めている。特に、ジピロメテンや**b**-ジケトン、ケトイミン等を配位子とする有機ホウ素錯体は、高いモル吸光係数や高効率発光特性を有する等の特徴的な光物理特性を有することから、精力的に研究されている。なかでも、**b**-ジケトン<sup>2</sup>を配位子とするジベンゾイルメタナートボロンジフロリド (**Ph-1**)<sup>3</sup>は、合成が簡便であることや置換基の制限が少ないこと、さらに、溶液状態だけでなく結晶状態においても発光を示すこと等から、古くよりその発光特性が調査されてきた。そのなかで、**Ph-1**のフェニル基の置換基により結晶構造が変化し、それにより発光特性も変化することが指摘されていたが、その詳細は未解明であった。

多くの発光性有機分子は芳香族骨格を有しており、その固体状態における発光特性は、 $\pi$ -スタッキング<sup>4</sup>に代表される分子間相互作用により大きく変化する。その影響を明らかにするには、分子間相互作用を固定したモデル分子を設計し、その発光特性を調査する必要がある。このようなモデル分子設計の上で、ベンゼン環が向かい合った構造を固定した[2.2]パラシクロファン<sup>1</sup>は、 $\pi$ -スタッキングの影響の検討に重要な骨格である。[2.2]パラシクロファン<sup>1</sup>は、二つのベンゼン環の *p*-位をメチレン鎖で架

橋した環状構造を有する化合物である。二つのベンゼン環が非常に近接した状態で固定されているため、通常は平面であるベンゼン環が  $10^\circ$  以上も折れ曲がっている。1949年に Brown らによって [2.2] パラシクロファンが発見されて以降、その特異な芳香環の構造はもちろんのこと、複数分子を繋ぐリンカーや置換基修飾によるキラリティーの制御をはじめとして、光化学や構造有機化学など多岐に渡って研究されてきた。また、分子内に  $\pi$ -スタッキングが固定されているため、ナフタレンやアントラセンの様な二次元方向ではなく、三次元方向に  $\pi$  共役を拡張する電子ドナー性の置換基としてみなせる。

一分子中に、電子ドナー部とアクセプター部を有する場合、分子内電荷移動 (ICT) が起こり、電荷の偏りが生じる。このため、溶媒分子の極性により、基底/励起状態のエネルギー準位が変化する。基底状態のエネルギー準位が大きく変化する場合には溶液色が、励起状態のそれが大きく変化する場合には発光色が変わる。このように、周囲の溶媒分子との相互作用により色が可逆的に変化する現象をソルバトクロミズムという。なかでも、励起状態のエネルギー準位変化に伴い、発光色が大きく変化する現象を蛍光ソルバトクロミズムと呼ぶ。一般的に、基底状態のエネルギー準位変化に由来する吸収のソルバトクロミズムに比べて、蛍光ソルバトクロミズムは、環境の変化に対して鋭敏に反応する。そのため、蛍光ソルバトクロミック挙動を示す分子は、周囲の環境に反応するセンサー材料への応用が期待されている。

本博士論文では、母体である **Ph-1** と種々の対称および非対称 **Ph-1** 誘導体の、発光特性に対する芳香族置換基の立体および電子的効果について検討した。

第一章では、**Ph-1** とその対称アルキル基置換誘導体の結晶状態の発光特性と結晶構造の相関を検討した。近年、有機 EL 材料等への応用の観点から、固体状態で発光を示す分子が注目を集めている。しかしながら、発光特性の制御はもちろん、その制御のために重要となる結晶構造と発光特性の相関を明らかにすることは、非常に多くの誘導体を系統的に調査する必要があるため困難である。そこで、この相関を明らかにする第一歩として、母体である **Ph-1** とイソプロピル基を対称に置換した **Ph-1a** の、結晶状態での発光特性と結晶構造の相関を検討した。基質 **Ph-1** と **Ph-1a** はどちらも、結晶状態で 450–600 nm に発光バンドを有する緑色発光を示した。これらの発光スペクトルを波形分解したところ、**Ph-1** と **Ph-1a** のどちらも三つの波形で構成されており、複数の発光種が存在することが示唆された。また、発光寿命を比較すると、**Ph-1** のそれは 50 ns 程度の長寿命成分が主であったのに対し、**Ph-1a** のそれは、2 ns 程度の短寿命成分と 5 ns 程度の中間程度の寿命成分が主であった。これらの錯体の結晶構造に注目すると、**Ph-1** は近接した二分子のベンゼン環同士の重なり、すなわち  $\pi$ -スタッキングが発現する重なりと、ベンゼン環とホウ素を

含んだ六員環であるジヒドロジオキサボリニン環との重なりが二種類が存在していることがわかった。一方、嵩高い置換基を有する **Ph-1a** では、ベンゼン環同士の重なりのみが観測され、その面環距離は、**Ph-1** の二種類のどちらよりも大きかった。

以上の結果より、**Ph-1** の長寿命蛍光は、相互作用した三分子以上からなる新たな発光種“励起マルチマー”に由来し、一方で、**Ph-1a** の中程度の寿命成分の発光は、結晶中でのエキシマーに由来すると帰属した。しかしながら、溶液中の **Ph-1** の 550 nm 付近のエキシマー発光の寿命が 50 ns 程度であることを考慮すると、結晶状態での **Ph-1** の発光はエキシマー由来であり、**Ph-1a** のそれは励起マルチマー由来であることも考えられる。後に、数多くの対称アルキル基置換 **Ph-1** 誘導体の蛍光特性と結晶構造の相関を検討した結果、理論計算等の結果も加味すると、後者の **Ph-1a** の発光を励起マルチマーに帰属するべきということが明らかとなった。

これらの結果は、芳香環に置換するアルキル基の立体的な効果により、**Ph-1** やその誘導体の結晶中における分子間相互作用が制御され、それにより発光特性が変化することを明らかにしたものであり、固体状態の発光特性制御に重要な知見を与えるものである。

第 2 章では、第 1 章で明らかにした、 $\pi$ -スタッキングが **Ph-1** の蛍光特性に及ぼす影響に注目し、その固定を目的として、片側のみに [2.2]パラシクロファニル基を導入した **pCP-2** の光物理特性を検討した。その結果、溶液中では、**pCP-2** は [2.2]パラシクロファニル基のスルースペース/ボンド相互作用に基づく  $\pi$  共役の拡張により、**Ph-1** よりも長波長の吸収・蛍光極大波長を示した。さらに、溶媒極性の上昇に伴い、**pCP-2** の蛍光極大波長がシクロヘキサン中での 485 nm からアセトニトリル中の 576 nm へと長波長シフトし、その発光色も水色からオレンジ色へと大きく変化する蛍光ソルバトクロミズムを示した。これらの蛍光特性は、[2.2]パラシクロファニル基の電子的効果によると考えられる。実際、密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果より、これは、[2.2]パラシクロファニル基を電子ドナー、それ以外を電子アクセプターとする ICT 型の励起状態に由来することが示唆された。また、Lippert–Mataga プロットや、シクロヘキサンと塩化メチレンとの混合溶媒中での光物理特性測定等の結果から、**pCP-2** は構造の異なる二種類の励起状態からの発光を示すことが示唆された。励起状態の構造最適化を含む DFT 計算の結果より、これら二種類の励起状態は、[2.2]パラシクロファニル基とジヒドロジオキサボリニン環との二面角の違いに由来する回転異性体の存在によることが明らかになった。これは、[2.2]パラシクロファニル基の立体的な効果といえる。また、混合溶媒の溶媒極性変化に対する **pCP-2** の発光の応答性は、対応する極性領域は狭いものの、一般的な溶媒極性センサー分子である Reichardt's dye よりも高いことが示唆された。分子修飾により、より広範囲の極性で使用可能な **pCP-2** 誘導体を設計できれば、高性能な極性センサーへの応用が期待される。

第3章では、第2章で明らかにした **pCP-2** の蛍光溶バトクロミック挙動に注目し、非対称な分子構造が **Ph-1** 誘導体の光物理特性に与える影響を検討した。この目的のため、非対称 *o*-トリル (***oTol-3***)、*m*-トリル (***mTol-3***)、および *p*-キシリル (***Xyl-4***) 誘導体の光物理特性を比較した。その結果、メチル基の置換位置や数という僅かな違いによって、蛍光波長、寿命、および量子収率が大きく変化することがわかった。さらに、溶媒極性の上昇に伴い、**Xyl-4** の蛍光極大波長のみがシクロヘキサン中の 411 nm から塩化メチレン中の 426 nm へと、僅かながらも長波長シフトを示した。この結果から、**pCP-2** と同様に、**Xyl-4** も ICT 型の励起状態であることが示唆された。実際、**Xyl-4** の蛍光寿命や量子収率も、溶媒極性の上昇に伴い変化した。DFT 計算の結果より、メチル基の置換位置により励起状態での最安定構造が大きく異なること、加えて、それ由来する電子遷移の違いも発光特性を制御していることがわかった。また、**Xyl-4** のみが ICT 型の励起状態からの発光を示したのは、1) *o*-位のメチル基とジヒドロジオキサボリニン環との立体障害と 2) *o*-位と *m*-位の二つのメチル基の電子供与性、すなわち二つのメチル基の協同効果に由来することが明らかとなった。この結果は、**Ph-1** 誘導体だけでなく、有機発光材料全般の発光特性の制御にも重要な知見を与えるものである。

結論では、第1章から第3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 **Ph-1** 誘導体の発光特性に対する芳香族置換基の影響についての総括をおこなった。

## 審査結果の要旨

本論文には、種々の分光学および理論化学計算の手法などにより、溶液および固体状態におけるジベンゾイルメタナートボロンジフロリド (**Ph-1**) およびその誘導体が有する芳香族置換基の立体的および電子的効果が、発光特性に及ぼす影響を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)第一章では、母体である **Ph-1** と、そのフェニル基のパラ位にイソプロピル基を有する **Ph-1a** の結晶中における発光種の研究について述べられている。置換基の有無に関わらず、発光波長領域はほぼ同じであるが、その蛍光寿命が大きく異なることを見出し、これが、フェニル基のパラ位の置換基の立体的効果により制御される結晶中の分子配列により支配されることを指摘した。さらに、特定の配列を有する誘導体においては、相互作用した三分子以上からなる新たな発光種、「励起マルチマー」が存在することを提唱した。
- (2)第二章では、**Ph-1** の片側に[2.2]パラシクロファニル基を導入することで、分子内に $\pi$ -スタッキングを固定した誘導体 (**pCP-2**) の光物理特性を精査した結果が述べられている。錯体

**pCP-2** が顕著な蛍光ソルバトクロミズム特性を示すことを明らかにし、これは励起状態が分子内電荷移動型であるためであることを述べた。また、蛍光スペクトルの波形分解や励起状態の理論計算等から、**pCP-2** は二種類の回転異性体からの発光を示すことを指摘した。これらの蛍光特性は、特異な電子的・立体的効果を有する[2,2]パラシクロフェニル基に由来することを述べた。

(3)第三章では、非対称な分子構造が **Ph-1** 誘導体の発光特性に与える影響について、種々の非対称アルキル誘導体の光物理特性を精査した結果が述べられている。芳香環に置換するメチル基の位置や数によって、**Ph-1** の蛍光波長や量子収率、寿命が変化することを指摘した。特に、二つのメチル基を芳香環の特定の位置に置換した誘導体は、協同効果により、**pCP-2** と同様に電荷移動型の励起状態を形成することを明らかにした。

以上の研究成果は、**Ph-1** 誘導体の芳香族置換基の立体、および電子的効果が、その発光特性に及ぼす影響に対する重要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。