

学位論文題名

Spectroscopic and Photophysical Studies on
Triarylborane Derivatives(トリアリールホウ素化合物誘導体のスペクトル特性及び
光物理化学特性に関する研究)

学位論文内容の要旨

ホウ素原子は空の p 軌道を有することから、三置換構造をとる場合、極めて特異な電子状態を取ることが古くから知られている(Figure 1)。近年、この性質を利用した有機ホウ素化合物の π 共役系の拡張に基づいた有機・無機エレクトロルミネセンス(EL)素子や電子材料の開発に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、三置換体構造を有する有機ホウ素化合物は、その空軌道のために空气中で極めて不安定であり、その利用には巧みな分子設計を行なわなければならない。

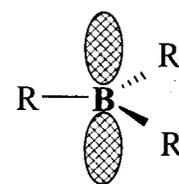


Fig. 1: ホウ素原子

一例として、ホウ素原子に嵩高い芳香環を有する化合物(トリアリールホウ素化合物)は、空气中、溶液中で安定であると共に、ホウ素上の空の p 軌道を反映した特異な吸収・蛍光特性を示すことが報告されている。しかしながら、一連のトリアリールホウ素化合物に関する吸収スペクトルおよび立体構造の研究はいくつか報告されているが、電子状態や機能性に関する系統的な詳細な研究はほとんど行われていない。また、この様なホウ素原子の電子状態の特徴を種々の分子系に応用することにより、新規な機能性材料の創出が期待されるが、この様な研究は殆どされていないのが現状である。

そこで、本研究では、一連のトリアリールホウ素化合物の光機能性に対するホウ素上の空の p 軌道の役割を明らかにすると共に、その特性を利用したアリールホウ素化合物を組み込んだ、種々の有機・無機金属錯体の創出及び新規機能性を明らかにすることを目的とした。

トリアリールホウ素化合物の電子状態の基礎的な知見を得るため、置換基としてアントラセンを組み込んだ、tri-(9-anthryl)borane(以下TAB: Chart 1)を合成し、各種溶媒中における吸収・蛍光スペクトル測定とともに蛍光量子収率、蛍光極大波長、蛍光寿命に対する溶媒効果や電場吸収・蛍光スペクトル測定を行い、その励起状態における光化学特性を詳細に検討した。その結果、TABの電子遷移に起因する双極子モーメント変化($\Delta\mu$)は約 8 Dであることを示し、アリールホウ素化合物に見られる新規の吸収帯お

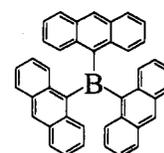


Chart 1 TAB

よび蛍光は、ホウ素の p 軌道とアントラセンの π 軌道間の分子内電荷移動 $\pi(\text{aryl}) - p(\text{B})$ であることを示した(Chapter 2 and 3)。

一方、ベンゼンから TAB の再結晶を行うと、赤色のトリゴナル型及びオレンジ色のヘキサゴナル型の二種類の結晶が同一溶液中で生成し、多形を示すことを見出した(Figure 2)。結晶の X 線構造解析の結果、異なる結晶格子をとる事を明らかにした。また、結晶の顕微吸収・蛍光スペクトルの測定から、結晶中におけるホウ素-アントラセン平面の角度の違いを反映し、溶液中および二種類の結晶のスペクトル挙動が大きく異なることを示した(Chapter 4)。



Fig. 2 TAB の結晶多形
下:UV ライト照射下

芳香環としてアントラセンだけではなく、他の芳香環を持つトリアリールホウ素化合物や複数の架橋ホウ素を有する化合物についても吸収・蛍光スペクトル測定や蛍光量子収率、蛍光極大波長、蛍光寿命に対する溶媒効果の測定を行った。その結果、芳香環の種類に依存して励起状態の失活モードが変化し、溶媒極性に対する蛍光量子収率、蛍光寿命の挙動が変化する事を示した。また、ホウ素架橋を介して分子系を拡張することにより、分子双極子モーメントを制御可能であることを明らかにした(Chapter 5)。

トリアリールホウ素化合物の励起状態は $\pi(\text{aryl}) - p(\text{B})$ 分子内 CT 状態であり、励起状態においては、電子はホウ素上の p 軌道にほぼ局在化していると考えられる。実際に、TAB 及びその誘導体の時間分解電子スピン共鳴スペクトル測定を極低温下で行ったところ、TAB は特異な ESR 信号を示した。このことは、トリアリールホウ素化合物における新規な電子スピンの挙動を示唆するものである。また、TAB の励起三重項状態を明らかにするため、低温りん光測定を行ったところ、TAB の励起一重項状態と三重項状態のギャップは一般的な化合物に比べ、極めて小さいことを明らかにした(Chapter 6)。

以上の基礎的な知見を基に、遷移金属錯体の MLCT 状態と $\pi(\text{aryl}=\text{配位子}) - p(\text{B})$ CT 状態との相互作用による新機能性物質の創出に向け、遷移金属錯体の分子設計、及び合成を行った。その結果、右に示す白金(II)錯体(Chart 2)において、一般的な白金(II)terpyridine 錯体の特徴に反して、室温において強く発光する錯体の創製に成功した(Chapter 7)。更に、合成した化合物群を電界発光素子に応用したところ、Chart 2 に示した

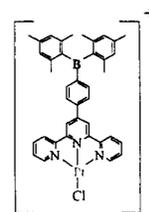


Chart 2: 白金(II)錯体

錯体は良好な EL 発光特性を示す事を明らかにした(Chapter 8)。

以上、本研究ではアリールホウ素化合物誘導体に関して、有機化合物から無機化合物に渡る様々な化合物を対象として、分光学的及び光物理化学特性の基礎的検討を行い、様々な新規な知見を得た。本実験結果は、ホウ素化合物に基づく材料開発に基礎的に大きな指針を与えるものであり、今後、この分野の一層の発展が期待される。

学位論文審査の要旨

主査	教授	喜多村	昇
副査	教授	魚崎	浩平
副査	教授	加藤	昌子
副査	教授	太田	信廣 (大学院環境科学院)
副査	准教授	伊藤	肇

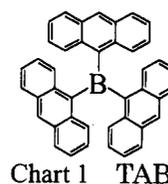
学位論文題名

Spectroscopic and Photophysical Studies on Triarylborane Derivatives

(トリアリールホウ素化合物誘導体のスペクトル特性及び
光物理化学特性に関する研究)

ホウ素原子は空の p 軌道を有することから、三置換構造をとる場合、極めて特異な電子状態を取ることが知られている。近年、この性質を利用した有機ホウ素化合物の π 共役系の拡張に基づいた有機・無機発光素子や電子材料の開発に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、三置換体構造を有する有機ホウ素化合物は空气中で極めて不安定であり、その利用には巧みな分子設計を行う必要がある。一例として、ホウ素原子に嵩高い芳香環を有するトリアリールホウ素化合物は、空气中、溶液中で安定であると共に、ホウ素上の空の p 軌道を反映した特異な吸収・蛍光特性を示すことが報告されている。しかしながら、トリアリールホウ素化合物の電子状態に関する系統的な詳細な研究はほとんど行われていない。また、ホウ素原子の電子状態の特徴を種々の分子系に応用することにより新規な機能性材料の創出が期待されるが、このような研究は殆どなされていない。そこで、本研究では、一連のトリアリールホウ素化合物の光機能性に対するホウ素上の空の p 軌道の役割を明らかにすると共に、その特性を利用したアリールホウ素型の種々の有機・無機金属錯体の創出及び新規機能性を明らかにすることを目的とした。

まず、誘導体の電子状態の基礎的な知見を得るため、アントラセンを組み込んだ tri-(9-anthryl)borane(以下 TAB : Chart 1)を合成し、蛍光量子収率、蛍光極大波長、蛍光寿命に対する溶媒効果や電場吸収・蛍光スペクトル測定を行い、その励起状態における光化学特性を詳細に検討した。その結果、TAB の電子遷移に起因する双極子モーメント変化は約 8 Dであることを示し、アリール



ホウ素化合物に見られる新規の吸収帯および蛍光は、ホウ素の p 軌道とアントラセンの π 軌道間の分子内電荷移動 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ であることを示した(Chapters 2 and 3)。

一方、ベンゼンから TAB の再結晶を行うと、赤色のトリゴナル型及びオレンジ色のヘキサゴナル型の二種類の結晶が生成し、多形を示すことを見出した(Figure 1)。結晶の X 線構造解析の結果、異なる結晶格子をとる事を明らかにした。また、結晶の顕微吸収・蛍光スペクトルの測定から、結晶中におけるホウ素-アントラセン平面の角度の違いを反映し、溶液中および二種類の結晶のスペクトル挙動が大きく異なることを示した(Chapter 4)。

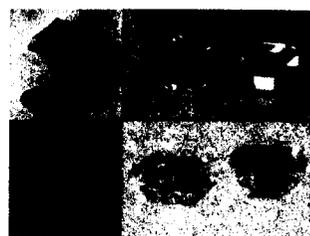


Fig. 1 TAB の結晶多形
下:UV ライト照射下

アントラセン以外の芳香環を持つトリアリールホウ素化合物や複数の架橋ホウ素を有する化合物についても吸収・蛍光スペクトル測定や蛍光量子収率、蛍光極大波長、蛍光寿命に対する溶媒効果の測定を行った。その結果、芳香環の種類に依存して励起状態の失活モードが変化し、溶媒極性に対する蛍光量子収率、蛍光寿命の挙動が変化する事を示した。また、ホウ素架橋を介して分子系を拡張することにより、分子双極子モーメントを制御可能であることを明らかにした(Chapter 5)。

トリアリールホウ素化合物の励起状態は $\pi(\text{aryl}) - p(\text{B})$ 分子内 CT 状態であり、励起状態においては、電子はホウ素上の p 軌道にほぼ局在化している。実際に、TAB 及びその誘導体の時間分解電子スピン共鳴スペクトル測定を極低温下で行ったところ、TAB は特異な ESR 信号を示した。このことは、トリアリールホウ素化合物における新規な電子スピンの挙動を示唆するものである。また、低温りん光測定を行ったところ、TAB の励起一重項状態と三重項状態のギャップは一般的な化合物に比べ、極めて小さいことを明らかにした(Chapter 6)。

以上の基礎的な知見を基に、遷移金属錯体の MLCT 状態と $\pi(\text{aryl}=\text{配位子}) - p(\text{B})$ CT 状態との相互作用による新機能性物質の創出に向け、遷移金属錯体の分子設計・合成を行った。その結果、右に示す白金(II)錯体(Chart 2)は室温において強く発光することを明らかにした(Chapter 7)。更に、固体状態での発光挙動の特徴も明らかにした(Chapter 8)。

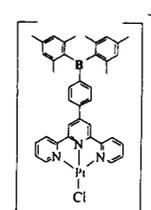


Chart 2: 白金(II)錯体

以上、本研究では種々の有機・無機アリールホウ素化合物を対象として、分光学的及び光物理化学特性の基礎的検討を行い、様々な新規な知見を得ている。本実験結果は、ホウ素化合物に基づく材料開発に基礎的に大きな指針を与えるものである。

これを要するに、著者は、トリアリールホウ素誘導体やホウ素架橋型新規金属錯体の光物性の詳細を解明した。その結果はホウ素関連化合物に基づく新規な機能性材料創出へ向けた有益な指針を示しており、その学問的価値は極めて大きい。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。