

氏 名	永田 正和
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博理工 695 号
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	含ホウ素共役分子を利用した発光材料の開発
審査会	委員長 福元 博基 西川 浩之 吾郷 友宏 水畑 吉行

論文内容の要旨

π 共役骨格に典型元素を導入した含ヘテロ π 共役分子は、 π 共役骨格と典型元素間の軌道相互作用に起因して、母骨格にはない光・電子特性の発現が可能である。特に、ホウ素を π 共役骨格に導入すると、ホウ素の空の 2p 軌道と π 共役骨格との p- π^* 共役により LUMO エネルギーが低下し、光・電子特性の向上が可能である。さらに、ホウ素と他の典型元素を組み合わせることで π 共役系に導入することにより、異種典型元素間での電子的相互作用による HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小からユニークな光・電子特性を示す。中でも、9,10-ジヒドロアントラセンの 9,10 位炭素をホウ素と酸素、硫黄、窒素などの電子ドナー性の典型元素に置換したジベンゾヘテラボリンは、効率的に HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小するため、優れた発光特性を有し、近年では熱活性化遅延発光材料をはじめとした発光分子の鍵骨格として利用されるなど注目されている。我々のグループでは、剛直なアセン骨格にヘテラボリンユニットを導入したラダー型ヘテラボリン類の開発を行っており、剛直な分子構造による発光効率の向上や共役系の拡張による発光波長の長波長化を報告している。本研究では、C-H 活性化-分子内環化反応を利用したラダー型ヘテラボリンの新規合成法の開発およびラダー型ヘテラボリン構造と多重共鳴効果の複合化による高効率・狭帯域青色 TADF 材料の開発を実施した。

① C-H 活性化-分子内環化反応を利用したラダー型ヘテラボリンの新規合成法の開発

赤～近赤外の長波長領域の発光材料は、有機エレクトロニクスやバイオイメージングといった幅広い分野での応用が期待されている。長波長領域の発光の実現には、発光分子の HOMO-LUMO エネルギーギャップを縮小させる必要があるが、エネルギーギャップ則により発光波長の長波長化に伴い発光効率が低下するため、長波長領域において高効率発光が実現可能な革新的な分子設計が求められている。我々のグループでは、剛直なアセン骨格にアザボリンユニットを複数導入したラダー型アザボリン類が、アザボリンユニットの増加に伴い、 π 共役系が拡張し発光波長の長波長シフトと発光量子収率の向上を見出している。さらに、ジベンゾアザボリンのベンゼン環をナフタレン環に置き換えたジナフトアザボリンについても、アザボリンユニットの周辺部位の π 共役系の拡張により、母体であるジベンゾアザボリンよりも発光波長が長波長シフトを報告している。しかし、高度に π 共役系が拡張したラダー型アザボリン類の合成には多段階の反応を要することから短工程・高効率なラダー型アザボリンの合成法が求められていた。本研究では、C-H 活性化-分子内環化反応を利用した新規ラダー型アザボリン類の合成法を開発し、カルバゾールが縮環したラダー型アザボリンの光・電気化学的性質を明らかにした。

既報のジブromo化されたジベンゾアザボリンに対して市販の 2-クロロアニリン誘導体との Pd 触媒アミノ化反応によりジアミノ化されたジベンゾアザボリンの誘導化を行った。次に、ジアミノ化体に対して Pd 触媒 C-H 活性化-分子内環化反応を行いカルバゾールが縮環したラダー型アザボリンの反応条件の最適化と基質適用範囲の検討を実施した。

②ラダー型ヘテロポリン構造と多重共鳴効果の複合化による高効率・狭帯域青色 TADF 材料の開発

現在、有機 EL 素子において赤と緑についてはリン光材料が利用されているが、青色に関しては実用的な素子寿命を持つ青色リン光材料の開発が難しく、発光効率の低い蛍光材料が利用されている。第三世代の発光材料として熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Fluorescence: TADF)を利用した青色発光材料が報告されているが、広帯域発光となるため色純度が低く、実用化の障壁となっている。近年、畠山らによってホウ素と窒素の多重共鳴効果(Multi-Resonance:MR)を利用した TADF 分子(MR-TADF)が開発され、狭帯域の TADF 発光を実現している。しかし、MR-TADF 分子は、逆項間交差速度が比較的遅く高輝度での発光効率の低下が課題となっており、狭帯域発光と優れた発光効率を兼ね揃えた EL 材料の開発が急務となっている。我々のグループでは、硫黄原子の重原子効果によりスピン軌道相互作用が増大し、逆項間交差の加速を実現し、外部量子効率とロールオフ特性の向上を達成している。本研究では、9 環縮環ナノグラフェンの適切な位置にホウ素、窒素、硫黄を導入した BSBS-N1 を設計し、高効率・狭帯域発光が可能な TADF 材料の開発を行った。

市販の 1,5-ジブロモ-2,4-ジフルオロベンゼンから 5 段階の反応により BSBS-N1 の合成を行った。BSBS-N1 のトルエン溶液中および薄膜中での発光スペクトルを測定したところ、スカイブルー領域に狭帯域発光を示し、ホウ素、窒素、硫黄による多重共鳴効果が発現していることがわかった。また、逆項間交差速度を測定したところ、既報の多重共鳴型 TADF 分子で最速の値($1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)を示すことがわかった。これは、硫黄原子の重原子効果によって項間交差・逆項間交差が加速され、また、BSBS-N1 用いて有機 EL 素子を作成し EL 特性について調べたところ、外部量子効率が 21.0%と高い値を示し、既報のスカイブルー領域の MR-TADF 材料に比べて高電流密度領域においてロールオフ特性が改善を達成した。

論文審査の結果の要旨

公聴会、審査会および最終試験すべてに研究外委員を含む全審査委員が出席し、すべてオンライン（Teams）会議で実施した。

永田正和氏の申請した博士学位論文（含ホウ素共役分子を利用した発光材料の開発）について、以下のような手順で審査を行った

まず公聴会（令和4年1月31日16:00、オンライン（Teams））において、学位論文の内容に関する発表ならびに研究外委員を含む全審査委員と会場の傍聴者との質疑応答を約1時間行った。本研究の目的や開発する化合物の分子設計指針など、研究の細部だけにとどまらず、本研究を俯瞰的に捉えているかどうかについての質疑もいくつか発せられた。

その後の審査会（令和4年1月31日16:40、オンライン（Teams））にて、本研究科の博士学位論文の評価基準に基づいて審査を行い、研究内容の目的と位置づけ、独創性、有用性についての明確な記述については研究外委員を含む全審査委員が評価した。一方、一部の審査委員からは、研究方法、実験データの分析・解析の適切性、および考察の明確な記述ならびに説明がやや不十分である、特に発光体の合成における反応機構や物性評価に関する記述が明確ではないといった指摘が上がった。これらの点について慎重に審査した結果、指摘事項を適切に修正することで博士学位論文に値すると判断した。

また、申請者の当該研究分野ならびに周辺分野に関する学力・幅広い知識力を確認するために、同日に最終試験（令和4年1月31日17:00、オンライン（Teams））として約30分間の口頭試問を行った。研究外委員を含む全審査委員からの質問の意図を正確に把握し、明確に応答していたことから、申請者の研究遂行能力は十分に備わっていると判断した。

以上の通り、審査会ならびに最終試験の結果に基づいて総合的に審査を行い、申請者が提出した博士学位論文に対して合格の判定を下した。