

# 論文審査の結果の要旨

氏名 吾郷 友宏

本論文は6章からなり、第1章は序論、第2章はホスファボリンおよびその誘導体の合成と物性、第3章はホスファボリンのアニオン認識とフッ化物イオン輸送への利用、第4章はラダー型ヘテラボリンの合成、第5章はラダー型ヘテラボリンの物性、そして第6章では結論および今後の展望について述べている。

第1章では、典型元素としてホウ素、ケイ素およびリンを有したヘテロ $\pi$ 共役分子を対象に、それらの基本的な光・電子物性から応用例について述べている。また、ラダー型骨格を持つ $\pi$ 共役分子について、いくつかの代表的な分子を例示し、それらの構造および物性を説明している。またヘテロ $\pi$ 共役分子の一つであるヘテラボリンの性質を示した上で、ヘテラボリンを基本骨格とした新規なヘテロ $\pi$ 共役分子を創製するという研究目的を述べている。

第2章では、ヘテラボリン骨格に典型元素としてリンを導入したホスファボリンおよびその誘導体の合成を行い、それらの構造と物性について述べている。ホスファボリンのリン原子上は通常のトリアリールホスフィンと同様の手法により化学修飾が可能であることを見だし、種々の誘導体が合成可能であることを示している。ホスファボリンとその誘導体の光・電子物性について、電子スペクトルと理論計算により検討を行い、架橋典型元素に応じてHOMO-LUMOギャップが変化することを明らかにしている。さらに蛍光スペクトルから、ホスファボリンが大きなStokesシフトを持つとともに、固体状態で強い蛍光を発することを見いだしている。

第3章では、ヘテラボリンのホウ素原子のルイス酸性に対する典型元素の効果について、ハロゲン化物イオンとの錯形成反応を指標に検討を行っている。ヘテラボリンのLUMO準位の低下に応じてハロゲン化物イオンとの錯形成定数は増大し、特にホスホニオ基を有したヘテラボリンが非常に強いルイス酸性を持つことを示している。さらにホスホニオ基を有したヘテラボリンについては、低温においては臭化物イオンとも錯形成することと、フッ化物イオンを水相から有機相へ輸送する能力を有することを明らかにしている。

第4章では、アザボリンまたはチアボリンを構成単位としたラダー型 $\pi$ 共役分子の合成について述べている。目的とするラダー型分子の前駆体については、パラジウム触媒を用いたカップリング反応により容易に得られることを示し、これらの前駆体から中程度の収率でホウ素を導入したラダー型分子が合成可能であることを見いだしている。合成したラダー型分子のうち、ペンタセン型アザボリンおよびチアボリンについては、単結晶構造解析により、期待した通り平面性の高い構造を有することを明らかにしている。

第5章では、ラダー型ヘテラボリンの光物性とフッ化物イオンとの錯形成について述べている。電子スペクトルの測定から、パラ型に典型元素を導入したラダー型ヘテラボリンでは、 $\pi$ 共役系の拡張に対応して吸収波長が長波長シフトすることを見だし、ヘテラボリンユニット同士が電子的に相互作用していることを示している。理論計算からも、パラ型置換体では分子の拡張に応じてHOMO-LUMOギャップが縮小することを示している。また、ラダー型ヘテラボリンがStokesシフトの小さい蛍光を発する

ことを見だし、分子の剛直性が励起状態でも維持されていることを明らかにしている。パラ型置換体については、母体のヘテラポリンと比較して蛍光量子収率が增大することも見だししている。さらにペンタセン型分子は固体状態でも強い蛍光を発することを示し、ラダー型ヘテラポリンが有機発光素子の構成素材として有用であることを見だししている。また、ラダー型分子とフッ化物イオンの錯形成反応を行い、フッ化物イオンとの錯形成定数が $\pi$ 共役系の拡張または典型元素の置換によって大きく変化することを見だし、特にラダー型チアポリンが多段階のフッ化物イオンセンサーとして機能しうることを明らかにしている。

なお、本論文は川島隆幸・小林潤司との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。