

論文審査の結果の要旨

氏名 服部 陽平

本論文は6章からなる。第1章は研究背景と目的、第2章はトリス(1,3,5-トリクロロフェニル)メチルラジカル(TTM)骨格への窒素原子の導入による発光性ラジカルの光安定性の大幅な増加、第3章はピリジン環上の塩素原子を他のハロゲン原子に置換することによる蛍光量子収率あるいは光安定性の向上、第4章は金(I)錯体の形成による蛍光量子収率と光安定性の向上、第5章はハロゲン置換と金(I)錯体形成の組合せによる高い蛍光量子収率の達成、第6章では研究成果の総括と展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第1章では研究背景と目的が記されている。発光におけるスピン多重度の役割、特に二重項基底状態を持つ発光性ラジカルの高効率 OLED 材料としての可能性が述べられている。次に、本来高い反応性を持つラジカルの安定性を高める工夫とこれまで知られた安定ラジカルについて、その中でも発光性を示すものは珍しく、その代表としてポリクロロトリフェニルメチルラジカル(PTM)やトリス(1,3,5-トリクロロフェニル)メチルラジカル(TTM)が知られていることが述べられる。本研究では、これまで知られていた発光性ラジカルである PTM や TTM が光に弱いという問題に着目し、光耐久性の問題の解決及び、発光効率の向上を研究した。開殻分子である TTM の特徴ある分子軌道が DFT 計算に基づいて解説され、本研究における軌道の修飾箇所や分子構造設計の指針が述べられている。

第2章では TTM 骨格にピリジン環を組み込んだ分子、(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル(PyBTM)を合成している。紫外可視吸収は TDDFT 計算に基づいて帰属され、発光は最低励起二重項状態からの発光と帰属された。PyBTM は様々な有機溶媒中で発光を示し、低温で測定を行った時やポリマー中に分散させた時には分子振動による失活が抑えられ高い蛍光量子収率を示すことがわかった。PyBTM はラジカルであるが高い化学安定性を持ち、特にアセトン中で TTM に比べて 100 倍以上の光安定性を持つことが示された。また PyBTM は、ピリジン環が組み込まれたことによりプロトン化に対する可逆なスペクトル応答及び電気化学応答を示す。

第3章では、PyBTM のピリジン環上の塩素原子を、臭素あるいはフッ素原子に置き換えた誘導体 Br₂PyBTM 及び F₂PyBTM を合成している。DFT 計算とサイクリックボルタンメトリーにより分子軌道準位を考察し、ハロゲンの種類の違いが主にβ-NHOMO 軌道に影響を与えることを見出した。紫外可視吸収及び発光スペクトルはフッ素、塩素、臭素とハロゲン原子が大きくなるにつれて長波長側にシフトし、その原因は軌道準位の変化から説明された。クロロホルム及びジクロロメタン中で F₂PyBTM は他の分子より高い蛍光量子収率を示した。Br₂PyBTM は高い光安定性を持ち、PyBTM よりもさらに 2 倍近くの光安定性が得られた。Br₂PyBTM や F₂PyBTM は PyBTM と同様のプロトン応答性を示す。

第4章では PyBTM が金(I)原子に配位した錯体を合成している。単結晶 X 線構造解析で二配位構造を示し、ESR スペクトルにより PyBTM 配位子上のスピン分布を、DFT 計算とサイクリックボルタンメトリーにより分子軌道準位を考察した。ジクロロメタン中での紫

外可視吸収スペクトルの各吸収バンドは TDDFT 計算に基づいて帰属された。この金(I)錯体は PyBTM の 4 倍の蛍光量子収率を示し、PyBTM の 3 倍の光安定性が計測された。これらの優れた性質の原因を分子の構造や対称性、分子軌道準位に基づいて考察した。

第 5 章では F₂PyBTM と金錯体を組み合わせることにより、20%の蛍光量子収率を示す錯体を合成している。この量子収率は、本論文中で最も高い値である。単結晶 X 線構造解析や吸収発光スペクトルの変化が示され、配位子の化学構造と金属への配位の蛍光量子収率向上への相乗効果を議論した。

第 6 章では以上の結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文では、発光性ラジカルの光安定性の大幅な向上及び蛍光量子収率の改善について記述している。本博士論文で得られた成果は、大気中光照射下で安定に取り扱える発光ラジカルを設計する際の基盤となり、ラジカルを発光物質とする発光デバイスへの応用に繋がることを期待される。なお、本論文第 2 章、第 3 章、第 4 章は草本哲郎、西原寛との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、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と認める。