



Title	Syntheses of U-Shaped Dibenzophenazine Cyclic Dimers and Their Photophysical Properties
Author(s)	難波, 直大
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105424
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (難 波 直 大)	
論文題名	Syntheses of U-Shaped Dibenzophenazine Cyclic Dimers and Their Photophysical Properties (U字型ジベンゾフェナジンの環状二量体の合成及びその光物性)
論文内容の要旨	
本論文は、窒素原子が組み込まれた拡張π共役化合物であるジベンゾ[<i>a, j</i>]フェナジン (DBPHZ) をビルディングブロックとして活用した新規含窒素π共役マクロサイクルの創製と、その構造・物理化学的性質の解明、及び機能開拓を目的とした研究成果をまとめたものであり、緒言、本章3章および総括から構成される。 緒言では、アリーレンユニットからなるπ共役マクロサイクル (シクロアリーレン) の研究意義と研究動向に加え、π共役マクロサイクルの一般的な合成上の課題点について概説した。さらに、シクロアリーレンの有機材料としての機能性向上に向けて、窒素原子を分子骨格に導入することでもたらされる、光電子物性制御やホスト-ゲスト機能付与の有用性について言及した。その上で、ビルディングブロックになりうる窒素原子が組み込まれた拡張π共役骨格が不足しているという現状の課題点を示した。五環式含窒素π共役化合物であるDBPHZがU字型幾何構造と優れた発光特性・電子受容性の特徴を併せ持つことに着目して、これをビルディングブロックとして活用する新規含窒素シクロアリーレンの構築とその物性解明を本研究の目的とした。 第一章では、溶解性に優れたDBPHZビルディングブロックの開発と、それを用いたDBPHZの環状ホモダイマーの合成について述べた。ビナフタレンジアミン (BINAM) 誘導体に対してN-アセチル基を配向基とするPd触媒によるC-Hアリール化反応を利用することで、6, 8位にアリール基を導入した2, 12-ジブromoDBPHZを合成し、嵩高いアルキル基を有するアリール基の導入によって溶解性が大きく向上することを見出した。そして、得られたジアリール化DBPHZ誘導体から、鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって、DBPHZの環状ホモダイマーの合成に成功した。さらに、^1H NMR測定およびDFT計算から、ホモダイマーが剛直で高い平面性・構造対称性を有し、ペンローズの階段状のらせん構造であることを明らかにした。 第二章では、DBPHZの環状二量体のさらなる溶解性向上を目的として、2, 12位にジブromo基、3, 11位に嵩高いトリイソプロピルシロキシ (TIPS0) 基を有する四官能性DBPHZを新たなビルディングブロックとして開発した。適切に誘導化されたナフトール誘導体から構築されたBINAM骨格を経て四官能性DBPHZを合成し、非極性溶媒にも良好に溶解することを見出した。このビルディングブロックと第一章で合成した6, 8-ジアリール化ジブromoDBPHZとの鈴木-宮浦クロスカップリング反応により、ホモダイマーと比べて溶解性が大幅に向上したDBPHZの環状ヘテロダイマーの合成に成功した。さらに、^1H NMR測定およびDFT計算から、シロキシ基の導入によってヘテロダイマーがホモダイマーに比べて大きくねじれた分子構造をとり、これが溶解性の向上に大きく寄与することを明らかにした。 第三章では、第一章及び第二章で合成したDBPHZの環状二量体の光物性をDBPHZ単量体と比較し、その構造・物性を活用した機能開拓を行った。いずれの環状二量体もDBPHZ単量体に比べて吸収・発光が長波長化し、π共役系の効果的な拡張が光学ギャップの縮小として発現することを明らかにした。また、環状ホモダイマーでは酸添加に伴う吸収・発光スペクトルの変化と滴定実験から、ピラジン窒素のプロトン化に基づく可逆的なターンオフ型発光スイッチング挙動を示すことを見出した。一方、環状ヘテロダイマーについては、シロキシ基の導入による優れた溶解性を利用して、溶媒極性に応答する発光挙動およびZeonexマトリックス中やヘテロダイマー単独の薄膜中での濃度依存的な発光特性を詳細に調査し、弱い電荷移動性や凝集状態に由来して発光波長が長波長化することを見出した。 総括では、以上の研究結果をまとめた。DBPHZの構造的特徴を活用して、新規な含窒素π共役マクロサイクルを設計・合成し、その構造・物理化学的性質を明らかにした。溶解性の制御、ならびに環状二量体特有の光物性と酸応答性・凝集依存発光といった機能を体系的に明らかにした。本研究成果は、窒素原子を組み込んだシクロアリーレンの分子設計指針を提供するとともに、有機発光材料および超分子機能材料としての新たな展開に資する知見を与えた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (難 波 直 大)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教 授 南方 聖司
	副 査	教 授 藤内 謙光
	副 査	教 授 中山 健一
	副 査	教 授 上松 太郎
	副 査	教 授 櫻井 英博
	副 査	教 授 林 高史
	副 査	教 授 菅 大介
	副 査	教 授 宇山 浩
	副 査	教 授 佐伯 昭紀
	副 査	教 授 古川 森也
	副 査	教 授 能木 雅也
	副 査	教 授 古澤 孝弘
論文審査の結果の要旨		
本論文は、ジベンゾ[<i>a</i>, <i>j</i>]フェナジン (DBPHZ) を基盤とする新規含窒素アリーレンマクロサイクルの合成と、その構造・物理化学的性質の解明、及び機能開拓を目的としたものであり、主な成果を以下に要約する。 (1) DBPHZ 骨格の 6, 8 位にアリール基を導入する合成手法を確立し、アリール基上の嵩高いアルキル基による分子間凝集の抑制によって溶解性が向上した DBPHZ ビルディングブロックを開発している。また、これらを活用して、DBPHZ の環状ホモダイマーの合成に成功し、¹H NMR 測定や DFT 計算から、ホモダイマーが剛直で高い構造対称性を有したらせん構造であることを明らかにしている。 (2) DBPHZ の環状二量体における溶解性向上を指向し、反応点となる 2, 12 位でのプロモ官能基に加え、3, 11 位に嵩高いトリイソプロピルシロキシ (TIPSO) 基を溶解性向上のための置換基として導入した四官能性 DBPHZ ビルディングブロックを開発している。当該ビルディングブロックを用いることで、溶解性が向上した DBPHZ の環状ヘテロダイマーの合成に成功している。¹H NMR 測定および DFT 計算から、シロキシ基の導入によってヘテロダイマーがホモダイマーに比べて大きくねじれた分子構造をとることを明らかにしており、分子設計に基づいた分子間相互作用の抑制が溶解性の向上に有効であることを示している。 (3) 得られた DBPHZ の環状二量体 (ホモダイマー・ヘテロダイマー) の光物理的性質について示している。DBPHZ 単量体との比較により、体系的な構造-物性相関を調べ、環状二量化が効果的な π 共役系の拡張をもたらすことを明らかにしている。さらに、ダイマー分子の酸応答性や薄膜中における凝集状態に依存した発光色変化など、含窒素 π 共役マクロサイクルに特異な機能性の発現を提示している。 以上のように本論文は、DBPHZ を基盤とする含窒素 π 共役マクロサイクルの創製のための分子設計指針と実用的合成基盤を確立し、得られた環状二量体の分子構造・電子構造・光物性を体系的に解明するとともに、刺激応答性や凝集依存発光といった機能探索へ展開している。これらの成果は、含窒素 π 拡張骨格からなる新規マクロサイクル化学の進展に寄与し、今後の有機発光材料および超分子機能材料の設計に資する知見を与えるものと期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。		