

Title	SYNTHESIS AND UNIQUE FLUORESCENT PROPERTIES OF NOVEL TRIARYL-SUBSTITUTED HETEROCYCLES
Author(s)	平野, 敬祐
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43474
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	平野敬祐
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16987 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	SYNTHESIS AND UNIQUE FLUORESCENT PROPERTIES OF NOVEL TRIARYL-SUBSTITUTED HETEROCYCLES (トリアリール置換型新規複素環化合物の合成と蛍光特性)
論文審査委員	(主査) 教授 小松 満男
	(副査) 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 城田 靖彦 教授 平尾 俊一 教授 新原 皓一 教授 田川 精一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、新規な蛍光色素であるトリアリール置換型複素環化合物の合成法とその溶液・固体状態での光学特性、特に蛍光特性に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論六章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、特に、これまでに知られている蛍光色素に関する研究例を示し、その問題点について述べた。さらに本研究の概略についても併せて示した。

第1章では、新規蛍光色素6-アリール-3,4-ジフェニル- α -ピロン誘導体の合成法について述べた。これらの化合物はフェナシルプロミドから誘導されるスルホニウムイリドとジフェニルシクロプロベノンとの反応により合成した。

第2章では、第1章で合成したピロン誘導体の溶液および固体状態での光学特性について述べた。本化合物が固体状態で Alq_3 の三倍以上の蛍光強度を有することと、固体状態でのみ強い蛍光を発するという特異的な発光機構を併せて明らかにした。

第3章では、ピロン誘導体の結晶構造を調べ、その分子構造とピロンの色相との相関を明らかにした。6位のアリール基とピロン環のねじれ角が大きくなるとピロンのスペクトルは短波長側に移動し、平面に近づくと長波長移動し、それらに直線関係が成り立つことを見出した。

第4章では、3,4,6-トリフェニル- α -ピロンの固体状態での光学特性と電子構造の詳細な解析結果について示した。固体状態での吸収スペクトルが溶液中に比べて長波長側に移動する原因が、励起子結合効果に基づくことを結晶状態での分子の配向から明らかにした。

第5章では、新規蛍光色素1-アリール-3,4-ジフェニルピリド [1,2-*a*] ベンズイミダゾール誘導体の合成法について述べた。第1章で合成したピロン誘導体をチオン誘導体に変換し、*o*-フェニレンジアミンとの反応によりピロンから二段階で合成した。

第6章では、前章で合成したピリドベンズイミダゾール誘導体の溶液状態での光学特性と固体状態での蛍光特性および熱特性について述べた。本化合物は溶液の極性の違いにより、発光色が異なる現象(ソルバトフルオロクロミズム)を示し、その機構を明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめ、新規な蛍光色素としてトリアリール置換型複素環化合物を見出し、その優れた蛍光特性と熱特性から光機能性材料として、本化合物の今後の応用が期待されることについて述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な光機能性材料、特に蛍光色素の開発を目的としたものであり、新規なトリアリール置換型複素環化合物の合成に成功し、その蛍光特性を明らかにしている。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 新規な蛍光色素である6-アリール-3,4-ジフェニル- α -ピロン誘導体を見出し、その合成法を開発している。
- (2) 上記ピロン誘導体が固体状態で Alq₃ の3倍以上の蛍光強度を有するが、溶液状態ではその強度が極端に弱くなることを明らかにしている。
- (3) 上記ピロン誘導体の発光機構は固体状態で強い分子間のパッキング相互作用により分子間距離が短くなるため、6位のアリール基の自由回転が阻害され、蛍光失活が優先されるためであることを明らかにしている。
- (4) 上記ピロン誘導体の分子構造とピロンの色相との相関、すなわち6位のアリール基とピロン環のねじれ角が大きくなるとピロンの吸収および蛍光スペクトルは短波長側に移動し、平面に近づくと長波長移動し、それらに直線関係が成り立つことを見出している。
- (5) 3,4,6-トリフェニル- α -ピロンの結晶構造および電子状態を明らかにすることにより、固体状態での吸収スペクトルが励起子結合効果により溶液状態に比べ長波長側に移動することを明らかにしている。
- (6) 新規な蛍光色素である1-アリール-3,4-ジフェニルピリド [1,2-*a*] ベンズイミダゾール誘導体を見出し、その合成法を開発している。
- (7) 上記ピリドベンズイミダゾール誘導体は溶液で0.7前後の高い蛍光量子収率を示している。また、溶媒の極性の違いにより、発光波長が異なるソルバトフルオロクロミズムを示し、その機構が溶媒の極性により遷移過程が異なることに基づく事を解明している。本化合物群は融点とガラス転移点が共に高いなど優れた熱特性を有していることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、新規な蛍光色素として6-アリール-3,4-ジフェニル- α -ピロンと1-アリール-3,4-ジフェニルピリド [1,2-*a*] ベンズイミダゾールを見出し、これらの化合物の優れた蛍光特性を明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、光機能性材料、特にエレクトロルミネッセンス用発光素子や蛍光顔料などの分野に新規な材料を与えるなど多大な貢献をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。