

Title	Synthesis of Aza-Polycyclic Aromatic Compounds by Oxidative Transformations of Binaphthalenediamines and Applications to Functional Emissive Molecules
Author(s)	岡崎, 真人
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/61715">https://doi.org/10.18910/61715</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 岡 崎 真 人 )	
論文題名	<b>Synthesis of Aza-Polycyclic Aromatic Compounds by Oxidative Transformations of Binaphthalenediamines and Applications to Functional Emissive Molecules</b> (ビナフタレンジアミンの酸化的変換による含窒素多環芳香族化合物の合成および機能性発光分子への応用)
論文内容の要旨	
<p>本論文はビナフタレンジアミンの酸化的変換による含窒素多環芳香族化合物の合成および機能性発光分子への応用を目的としたものであり、緒言、本章3章、および総括から構成されている。得られた知見を以下に要約する。</p> <p>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た。まず含窒素多環芳香族化合物の一般的な用途、分類について言及した。次に電子不足型含窒素多環芳香族化合物の物理化学的性質、用途、一般的な合成手法について概略し、それらを発光分子へ応用する利点について述べた。最後にビナフタレンジアミンから含窒素多環芳香族化合物への変換反応の例を取り上げ、本研究においてビナフタレンジアミンを出発化合物に用いる意義を述べた。</p> <p>第一章では、ビナフタレンジアミンの酸化的閉環反応による官能化ジアザヘリセン類の合成および得られた化合物の物理化学的性質について述べた。サイクリックボルタンメトリーの測定から、生成物はピリダジン骨格に起因して高い電子受容性を示すことが判った。</p> <p>第二章では、ビナフタレンジアミンの二種の酸化的骨格転位反応によるジベンゾフェナジン類およびスピロアミジン類の合成、官能化、物理化学的性質について述べた。一つ目の反応は、ナフタレン間の炭素-炭素結合の切断と窒素原子の隣接位への移動を伴う骨格転位であり、ジベンゾフェナジン類を選択的に与えた。本反応で得られた臭素置換化合物はクロスカップリング反応における優れた求電子剤として活用でき、溶液状態で強い発光を示す新規機能性分子を構築できた。さらに、ジベンゾフェナジン類はピラジン骨格に起因して、高い電子受容性を持つことが判った。二つ目の骨格転位反応では、アミジン骨格を有する新規スピロ化合物が得られ、固体発光分子のビルディングブロックとして活用できることを見出した。</p> <p>第三章では、第二章で合成したジベンゾフェナジンに柔軟なコンフォメーション変化を示すドナー (フェノチアジン) を連結させることによって、外部刺激に応答してマルチカラーに変化する発光メカノクロミズム (MCL) 特性と熱活性化遅延蛍光 (TADF) 特性を併せ持つ多機能性発光分子を創出した。密度汎関数理論計算、単結晶X線構造解析などの種々の測定により、このMCL特性にはフェノチアジンの配座の変化が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、合成した分子は効率よくTADFを発することが判った。このTADF材料を発光層に用いて作製した有機ELデバイスは、高い外部量子効率 (EQE: 16.8%) を示した。</p> <p>総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により含窒素多環芳香族化合物の新規合成法および機能性発光分子への展開手法を提供できたことについて述べた。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 岡 崎 真 人 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	古澤 孝弘

## 論文審査の結果の要旨

本論文はビナフタレンジアミンの酸化的変換による含窒素多環芳香族化合物の合成および機能性発光分子への応用を目的としたものであり、得られた知見を以下に要約する。

(1) ビナフタレンジアミンの酸化的閉環反応による官能化ジアザヘリセン類の合成法および物理化学的性質について述べている。サイクリックボルタンメトリーの測定から、生成物はピリダジン骨格に起因して高い電子受容性を示すことを明らかにしている。

(2) ビナフタレンジアミンの二種の酸化的骨格転位反応によるジベンゾフェナジン類およびスピロアミジン類の合成、官能化、物理化学的性質について述べている。一つ目の反応は、ナフタレン間の炭素-炭素結合の切断と窒素原子の隣接位への移動を伴う骨格転位であり、ジベンフェナジン類を選択的に与えることを明らかにしている。また、本反応で得られた臭素置換化合物がクロスカップリング反応における求電子剤として活用できることを示し、溶液状態で強い発光を示す新規機能性分子を創出している。さらに、サイクリックボルタンメトリーの測定から、ジベンゾフェナジン類はピラジン骨格に起因して、高い電子受容性を持つことを明らかにしている。二つ目の骨格転位反応では、アミジン骨格を有する新規スピロ化合物が得られ、固体発光分子のビルディングブロックとして活用できることを見出している。

(3) 第二章で合成したジベンゾフェナジンに柔軟なコンフォメーション変化を示すドナー（フェノチアジン）を連結させることによって、外部刺激に応答してマルチカラーに変化する発光メカノクロミズム (MCL) 特性と熱活性化遅延蛍光 (TADF) 特性を併せ持つ多機能性発光分子を開発している。DFT 計算、単結晶 X 線構造解析などの種々の測定により、この MCL 特性にはフェノチアジンの配座の変化が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。また、合成した分子は効率よく TADF を発し、この TADF 材料を発光層に用いて作製した有機 EL デバイスが、高い外部量子効率 (EQE: 16.8%) を示すことを明らかにしている。

以上のように、本論文ではビナフタレンジアミンから三つの異なる含窒素多環芳香族化合物が選択的に得られることを見出し、それらを機能性発光分子へと応用している。これまでほとんど開拓されていなかったビナフタレンジアミンからの変換反応において、反応条件に依存して、全く異なる生成物が選択的に得られたことは、芳香族アミンの酸化反応を制御するための重要な知見になり得る。また、本手法を用いれば従来の手法では合成が困難である新規  $\pi$  拡張分子を簡便に合成できることから、材料化学の観点からも意義深い。さらに、本研究で得られた含窒素多環芳香族化合物をビルディングブロックとして活用することにより、複数の機能を持つ新規固体発光材料へ展開している。本研究で得られた知見は、窒素原子を含む機能性有機材料を設計・合成する際の、新たな可能性を切り開くものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。