



Title	Studies on Synthesis of Benzofuran-Fused Pyrazine Derivatives and Their Luminescent Properties
Author(s)	中村, 彰太郎
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96033
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

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 (中村 彰太郎)	
論文題名	Studies on Synthesis of Benzofuran-Fused Pyrazine Derivatives and Their Luminescent Properties (ベンゾフラン縮環ピラジン類の合成および発光特性に関する研究)
論文内容の要旨	
本研究では、縮環ヘテロ芳香族化合物であるビスベンゾフロピラジンの合成を行い、その発光特性について調査を行った。その結果、分子構造や置換基に依存したメカノクロミック発光特性およびベイポクロミック発光特性、室温りん光特性を示すことを見出した。 第1章では、パラジウム触媒を用いた無置換ならびに <i>t</i>Bu基置換ビスベンゾフロピラジン誘導体の合成とメカノクロミック発光特性について述べた。入手容易な原料から2ステップで得られた直線型誘導体は、<i>t</i>Bu基が酸素に対してパラ位に置換する場合は異なる再結晶条件下で2つの結晶多形を与えた。またこれらの結晶多形は、すりつぶすことで発光色に変化するメカノクロミック発光を示すことを見出した。加えてこれらの結晶多形が、速度の異なるセルフリカバリー特性を示すことを見出した。本研究は、分子骨格内に自由回転を有しない剛直な化合物がメカノクロミック発光を示した非常に珍しい例である。 第2章では、種々のアルキル置換基を有する直線型ビスベンゾフロピラジン誘導体のメカノクロミック発光特性について述べた。酸素に対してパラ位に種々のアルキル置換基を導入することで、分岐鎖をもたないアルキル基の場合はメカノクロミック発光非活性、分岐鎖をもつアルキル基の場合はメカノクロミック発光活性であることがわかった。加えてアルキル基の種類に依存した、速度の異なるセルフリカバリー特性を示すことを見出した。本研究は、同一骨格におけるアルキル基の置換によって、メカノクロミック発光のon/ofおよびセルフリカバリー速度をコントロールした数少ない例である。 第3章では、ベント型ビスベンゾフロピラジンの合成および、メカノクロミック・ベイポクロミック発光特性について述べた。第1章および第2章で扱った直線型ビスベンゾフロピラジンの構造異性体であるベント型ビスベンゾフロピラジン誘導体を合成し、その物性について調査を行った。その結果、無置換体の化合物は異なる再結晶条件下で3つの結晶多形を与えた。得られた3つの結晶多形のうち2つと、<i>s</i>Bu基を有する誘導体の結晶は、メカノクロミック発光を示した。加えて<i>s</i>Bu誘導体は、メタノールなど溶解性の低い溶媒蒸気に曝すと青色に、クロロホルムなど溶解性の高い溶媒蒸気に曝すと、青色を経由し、緑色発光に変化した。このベイポクロミック発光は、溶媒蒸気の濃度に依存することもわかった。 第4章では、ビスベンゾフロピラジン類の室温りん光特性について述べた。第1章から第3章で取り扱った、ビスベンゾフロピラジン誘導体の環化前前駆体と環化後の生成物を混合して再結晶することで、室温りん光を示す混合結晶が得られることを見出した。またその室温りん光は混合するゲスト分子由来であることを突き止めた。ホスト分子およびゲスト分子の組み合わせを調査したところ、ベント型分子におけるメチル置換ホストと無置換ゲストの混合結晶が、良好なりん光量子収率を示すことを見出した。またホストに置換するハロゲン原子が、重原子効果による項間交差の促進の役割を担っていることがわかった。 第5章では、混合結晶の室温りん光特性におけるハロゲン原子の効果について述べた。第4章で得られた混合結晶のリニア型ホスト分子について、置換するハロゲン原子を臭素から塩素に変更すると、りん光発光の長寿命化およびりん光量子収率が低下した。一方でハロゲン原子をヨウ素に変更すると、りん光発光の短寿命化およびりん光量子収率が向上し、室温りん光特性を調整できることを見出した。 最後に総括として、本研究から得られた結果や知見に関してまとめた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (中 村 彰 太 郎)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	鳶巣 守
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本論文では、縮環ヘテロ芳香族化合物であるビスベンゾフロピラジンの合成および、その発光特性について述べられている。

第1章では、パラジウム触媒を用いた無置換ならびに *t*Bu 基置換ビスベンゾフロピラジン誘導体の合成とメカノクロミック発光特性について述べられている。置換基の結合位置が発光特性に大きな影響を与えることが示されている。

第2章では、種々のアルキル置換基を有する直線型ビスベンゾフロピラジン誘導体のメカノクロミック発光特性について述べられている。アルキル基の種類によってメカノクロミック発光特性をコントロールできることが示されている。さらにセルフリカバリー特性の速度をアルキル置換基を変更することによって調整することにも成功している。

第3章では、ベント型ビスベンゾフロピラジンの合成および、メカノクロミック・ベイポクロミック発光特性について述べている。無置換の誘導体が異なる再結晶条件下で 3 つの結晶多形を与え、そのうち 2 つの結晶多形がメカノクロミック発光特性を有することを見出している。また *s*Bu 基を有する誘導体の結晶がメカノクロミック発光特性を示し、加えて溶媒蒸気の種類や濃度に依存したベイポクロミック発光の発現に成功している。

第4章では、ビスベンゾフロピラジン類の室温りん光特性について述べられている。第1章から第3章で述べられた、ビスベンゾフロピラジン誘導体の環化前駆体と環化後の生成物を混合して再結晶することで、室温りん光を示す混合結晶の作製に成功している。またその室温りん光は、混合するゲスト分子由来であることを見出している。加えてベント型分子におけるメチル置換ホストと無置換ゲストの混合結晶を作製することで、良好なりん光量子収率を達成している。

第5章では、混合結晶の室温りん光特性におけるハロゲン原子の効果について述べられている。第4章で得られた混合結晶のリニア型ホスト分子が、置換するハロゲン原子を臭素から塩素に変更すると、りん光発光の長寿命化およびりん光量子収率が低下し、一方でハロゲン原子をヨウ素に変更すると、りん光発光の短寿命化およびりん光量子収率が向上し、室温りん光特性を調節できることを見出している。

以上のように、本論文はビスベンゾフロピラジン類の多様な発光特性を見出している。これらの結果は当該分野の発展に大きく貢献している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。