

京都大学	博士（工学）	氏名	吉井 良介
論文題目	<p style="text-align: center;">Synthesis of Highly-Functional Polymers Using Characteristics of Four-Coordinated Boron-Complexes with Boron-Nitrogen Bonds (ホウ素-窒素結合を含む四配位ホウ素錯体の特性を利用した高機能性高分子の創成)</p>		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士論文は、これまでに報告例の少ない四配位ホウ素錯体の特性を活かした共役系高分子の設計・合成について検討し、得られた高分子の物性や、ホウ素錯体が共役系高分子に与える影響を論じた結果をまとめたものであり、3部構成10章からなっている。四配位型の有機ホウ素錯体はホウ素原子に特徴的な高い電子受容能を持ち、またホウ素の空 p 軌道に、隣接するヘテロ原子の孤立電子対が配位することで、高い安定性と平面性を有する。とりわけ、ホウ素-窒素結合を有するホウ素錯体は、窒素原子上に様々な置換基や共役リンカーの導入が可能であり、魅力的な共役系高分子のビルディングブロックであると考えられる。本博士論文では、このようなホウ素-窒素結合を有する四配位ホウ素錯体を共役系の拡張した有機分子の主骨格に導入することで、これまでにない機能性材料の創出を試みている。</p> <p>第1部は第1章から第4章で構成されており、ジピロメテンホウ素錯体を主鎖に有する共役系高分子の合成と物性についてまとめられている。</p> <p>第1章では、赤色発光を有するアザジピロメテンホウ素錯体を含む共役系高分子を合成し、その光学特性を評価した。得られた高分子では主鎖共役の拡張によって吸収や発光波長が長波長シフトし、優れた近赤外光吸収・発光特性を示すことが明らかになった。また、ホウ素錯体部位に導入する共役リンカーの位置や種類によってその光学特性が詳細に制御可能であることも明らかにしている。</p> <p>第2章では、ジピロメテンホウ素錯体やアザジピロメテンホウ素錯体を有する共役系高分子を合成し、その電子輸送能の評価を試みた。得られた高分子はホウ素錯体が持つ高い電子受容能と平面性の影響で、代表的な電子輸送性材料である Alq₃ と比較して高い電子移動度や小さな閾値電圧を示すことが確認された。</p> <p>第3章では、赤色発光を有するジイソインドメテンホウ素錯体を有する共役系高分子を合成し、その光学特性を評価した。得られた高分子は共役の拡張によって吸収や発光波長が長波長シフトすることで、近赤外光吸収・発光特性を示すことが明らかになった。さらに、高分子反応を用いて、高分子ユニット中に分子内架橋構造を誘起することで高分子ユニットの剛直性や平面性が向上し、吸収や発光がより長波長領域に発現することを見出した。</p> <p>第4章では、チオフェン縮環型ジピロメテンホウ素錯体を繰り返し単位として有する共役系高分子を合成し、その物性を評価した。得られた高分子は低い HOMO や LUMO を有するホウ素錯体を単位ユニットとして用いることで、従来のホモポリマーでは難しかった、強い近赤外吸収と高い酸化耐性の発現を達成した。さらに、ホモポリマー構造とすることで、各ユニット間で分子軌道が強く相互作用し、非常に大きな近赤外光吸収を広域に発現することが明らかになった。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	吉井 良介
<p>第2部は第5章から第8章で構成されており、ケトイミンホウ素錯体誘導体の合成と物性についてまとめられている。</p>			
<p>第5章では、ケトイミンホウ素錯体を合成し、その光学特性を評価した。その結果、ケトイミンホウ素錯体は、ホウ素錯体部分の分子運動に起因して、溶液状態に比べ固体状態で発光効率が著しく増加する、凝集誘起型発光を示すことを初めて見出し、ケトイミンホウ素錯体が優れた固体発光性材料であることを明らかにしている。</p>			
<p>第6章では、ケトイミンホウ素錯体とビチオフェンユニットから構成されるケトイミンホウ素錯体誘導体が、機械的刺激に応じて発光色が変化するメカノクロミック特性を有することを見出した。また、粉末 X 線回折や示差走査熱量測定の結果から、本系におけるメカノクロミズムは、機械的刺激を加えることによる結晶状態からアモルファス状態への分子配向変化に起因して生じることを明らかにしている。</p>			
<p>第7章では、ケトイミンホウ素錯体を有する共役系高分子を合成し、その光学特性を評価した。得られた高分子は共役リンカーを変更することでその電子状態を制御可能であることに加え、窒素原子上の置換基を変化させることで固体状態における発光特性も制御可能であることを見出した。</p>			
<p>第8章では、互変異性体であるケトイミン分子を主鎖に含む共役系高分子を合成し、互変異性ユニットやそのホウ素錯体化が主鎖共役に与える影響を調査した。その結果、ホウ素錯体化によってケトイミン部位の互変異性構造が変化し主鎖共役の拡張に有利なエノールイミン構造に固定化されることで、主鎖共役が大きく拡張することを明らかにしている。</p>			
<p>第3部は第9章から第10章で構成されており、ジイミンホウ素錯体誘導体の合成と物性についてまとめられている。</p>			
<p>第9章ではジイミンホウ素錯体を合成し、その光学特性を評価した。イミン分子とイミド酸塩化物を縮合させることで従来合成が困難とされてきた立体障害の大きな置換基を有するジイミン配位子を合成可能であることを見出し、それをホウ素錯体化することで安定なジイミンホウ素錯体を得ることに成功した。また、ジイミンホウ素錯体は、ホウ素錯体部位の分子運動の影響で凝集誘起型発光を示すことに加えて、アモルファス状態に比べて結晶状態で発光効率が増加する結晶化誘起型発光増強特性を示すことを初めて明らかにした。</p>			
<p>第10章では、第9章で確立した合成法に基づき、様々な官能基を有するジイミンホウ素錯体を合成し、それを共役系高分子主鎖内に導入することで、ジイミンホウ素錯体が共役系高分子の光学特性に与える影響を調査した。合成したジイミンホウ素錯体は導入する置換基の種類を変化させることによって結晶化誘起型発光の波長を詳細に制御可能であることが明らかになった。また、ジイミンホウ素錯体を有する共役系高分子においても、凝集誘起型発光を示すことに加えて、ジイミンユニットに導入する官能基を変化させることで、その光学特性を詳細に制御可能であることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、興味深い構造や電子的特性を有する四配位ホウ素錯体を組み込んだ高分子・有機構造体の創製を目標に研究した成果についてまとめられたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 第1章から第4章にまとめられているジピロメテンホウ素錯体誘導体を主鎖に有する共役系高分子の研究では、高い平面性や長波長吸収を有するジピロメテンホウ素錯体を高分子主鎖内に導入し主鎖共役を拡張させることで、優れた近赤外吸収・発光特性や高い電子移動度が発現することを見出している。このような特異な光学的・電子的特性を有する共役系高分子は、有機電界効果型トランジスタや有機薄膜太陽電池等への応用が大いに期待できる。
2. 第5章から第8章にまとめられているケトイミンホウ素錯体誘導体に関する研究では、ケトイミンホウ素錯体がメカノクロミズムや凝集誘起型の発光特性を示すことを初めて明らかにしており、ケトイミンホウ素錯体が優れた固体発光性材料であることを見出した。さらに、ケトイミンホウ素錯体を有する共役高分子では、用いるモノマーや置換基によってその光学特性を詳細に制御可能であることを明らかにした。また、互変異性体であるケトイミン部位をホウ素錯体化し、互変異性構造を主鎖共役の拡張に有利な構造に変化させることで、主鎖共役の制御が可能であることを示した。
3. 第9章および第10章にまとめられているジイミンホウ素錯体誘導体の合成と物性に関する研究では、ジイミンホウ素錯体が結晶化誘起型発光特性を示すことを初めて明らかにしており、さらにジイミンユニットの高分子化や官能基の導入を行うことで、ジイミンホウ素錯体に様々な機能を付与することに成功した。

本博士論文は、これまでに高分子の構成単位として注目されることの少なかった、ホウ素-窒素結合を含む四配位ホウ素錯体に焦点をあて、その機能や共役系高分子への導入について検討を重ねている。得られた高分子はいずれも、ホウ素原子と共役系高分子の特性を兼ね備えた特異な物性を示しており、ここから得られた知見は高分子化学や有機物理化学の分野に新たな指針を与えるものである。

本論文は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

