

京都大学	博士 (工学)	氏名	呂 鉉旭
論文題目	Synthesis of Optical Materials Based on Element-Blocks and Their Properties (元素ブロックを基盤とした光学材料の合成とその特性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、種々の元素ブロックを基盤とした高分子の設計・合成の検討、開発した材料の光学的・電気化学的特性の評価、各元素ブロックがそれらの特性に与える影響について、実験結果・理論計算の両面から論じた考察をまとめたものであって、全10章からなっている。様々な無機元素から構成される元素ブロックは独特な光学的特性を示すことが多く、新機能性材料として注目を浴びてきた。しかし、元素ブロックは一般的に成型が困難なため、材料としての応用が限られる。そのため、それらを有機物に導入することで複合化し、新たな機能性を付与すると共に材料として汎用性を向上する研究が主流となってきた。本博士学位論文では、元素ブロックに分子設計の観点からアプローチし、化学的手法を用いて修飾することでモノマー化した後に高分子化することで、機能性材料としての応用を試みている。特に、元素ブロック独特の特性に着目し、特徴を巧みに利用することで、光学材料としての幅広い応用展開を示している。</p> <p>第1部は第1章から第6章で構成されており、発光性元素ブロックを色素としてカルドフルオレン骨格に導入することでモノマー化し、フルオレン部位から重合して得られた元素ブロック高分子の合成及び物性についてまとめている。元素ブロックとポリフルオレン間のエネルギー移動挙動を利用して、吸収したエネルギーを集約させ、発光を増幅させる光アンテナとしての応用を詳述している。</p> <p>第1章では、上述した光アンテナをカルドフルオレンに構築するための先行研究として、カルド部位に様々な電子状態を有する一連のポリフルオレンの合成を行い、その光学・電気化学的特性を評価した。その結果、カルド部位はポリフルオレン主鎖の共役電子団から遮断され、独立した電子系を構築できることが明らかとなった。よって、カルドポリフルオレンが元素ブロックに基盤した光アンテナの土台として適切に活用可能であることを確認した。</p> <p>第2章では、第1章の結果をもとに元素ブロックとして緑色発光するボロンジピロメテン (BODIPY) を導入し、カルドフルオレン上に新たな共役系を構築する試みを行った。カルドフルオレン上のBODIPYはポリフルオレン主鎖から独立した共役系として存在し、固有の光学的特性を維持していることを確認した。また、BODIPYをエネルギーの受容体として用い、主鎖の励起エネルギーを高効率で集約させることに成功した。さらに、BODIPYの修飾位置と数を調節することで発光効率向上の最適化を試みた結果、高輝度光アンテナを開発することに成功した。</p> <p>第3章では、第2章で示した元素ブロックモノマーを用い、主鎖骨格を変更することで光学特性の異なるフルオレン共重合体を合成した。それらは通常のポリフルオレンとは異なる電子状態を示すために、BODIPYがエネルギーの供給源となり、主鎖が発光体となるエネルギー移動方向の異なる系を構築することができた。この系ではエネルギー移動効率を調節することで、二色発光を示す光アンテナを開発することができた。</p> <p>第4章では、第3章で示した元素ブロック高分子のカルド部位に青色発光色素を新</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	呂 鉉旭
<p>たに修飾し、光アンテナの光学特性調節を試みた。カルド部位の2種類の色素団及び高分子主鎖間のエネルギー移動傾向を調査した結果、青色発光色素とBODIPY間のエネルギー移動は高効率で起きたが、主鎖へは比較的遅く、効率も低いことを示した。その傾向を利用し、二色から三色発光を同一分子内で起こすことができ、発光色の調節が可能であることを確認した。</p>			
<p>第5章では、中心にあるカルドフルオレンにのみ赤色発光するBODIPYを導入した奇数のフルオレン環を有する三種類のオリゴフルオレンを合成した。主鎖からのエネルギー移動により、トリマーおよびペンタマーからは赤色発光のみが得られた。しかし、ヘプタマーからは青色及び赤色の二色発光が得られた。エネルギー移動理論から、BODIPYおよび主鎖間の距離はオリゴマーの長さによらず同一になるため、オリゴフルオレン励起子の非局在化範囲内ではBODIPYのみの発光が、範囲外では主鎖及びBODIPY両方の二色発光が得られたと解釈することができた。よって、ポリフルオレンの励起子の有効拡散距離はフルオレン環7枚未満であることが証明できた。</p>			
<p>第6章では、白金ポルフィリン錯体にカルドフルオレンを修飾した元素ブロックモノマーを合成し、重合することで燐光発光を示す光アンテナを開発した。フルオレン部位からエネルギーを元素ブロックに集約させることで高輝度の燐光発光を示す光アンテナが得られた。特に、光アンテナシステムの発光増幅により、ポルフィリン系では濃度消光のため困難とされた高輝度の固体燐光発光を達成した。</p>			
<p>第2部は第7章から第8章で構成されており、独特な電子状態を有する元素ブロックを共役系高分子主鎖に導入し、それらが共役系に及ぼす影響について詳述している。</p>			
<p>第7章では、ベンゾ[h]キノリン配位子により安定化された五配位ケイ素錯体を元素ブロックとして共役系高分子に導入し、それらの光学・電気化学的特性を評価した。コモノマー部位の電子状態により五配位ケイ素の電子状態が変化するため、ケイ素由来の独特な光学特性が観察でき、五配位ケイ素を介した共役系の拡張が示唆された。</p>			
<p>第8章では、ペンタアザフェナレンを元素ブロックとして共役系に導入し、それらの影響を考察した。合成したアザフェナレン誘導体は分子設計からメタ位で共役系主鎖に導入されたが、それを介した共役系の拡張が観察された。メタ位で連結した共役系は遮断されるのが通常であるが、アザフェナレン固有の14π系共役系により安定化されたと解釈した。</p>			
<p>第3部は第9章から第10章で構成されており、硫黄やフッ素の元素ブロックをポリイミドに導入することで元素固有の性質を付与し、光学材料への応用についてまとめている。</p>			
<p>第9章では、硫黄元素ブロックを有するジアミンモノマーと二官能性酸無水物を重合することでポリイミド化し、それらの光学的性質を調査した。硫黄固有の高い原子屈折および低い原子分散により、開発したポリイミドは高屈折および低複屈折を示すことを確認した。</p>			
<p>第10章では、フッ素からなる元素ブロックを有するジアミンモノマーをポリイミドの単量体として用い、光学材料としての応用を検討した。合成したポリイミドは、フッ素元素固有の低い原子屈折および大きな自由体積により、低屈折および低複屈折を示し、高透明であることが確認できた。また、フッ素含有量が増えるにつれ、屈折率は低下し、誘電率もともに低下することを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、様々な元素ブロックに重合性官能基を導入するための分子設計から、合成手法、高分子化のための重合方法など合成的考察およびそれによる機能化戦略、さらに元素ブロックを基盤とした高分子の特性評価、特に元素ブロックに由来する独特な光学特性に関する研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

第1章から第4章においてまとめられているカルドフルオレンを元素ブロックの修飾基盤とした光アンテナの研究では、カルドフルオレン環とカルド部位に修飾した色素の共役系が独立することを初めて実証した。その知見をもとにBODIPY色素を修飾した様々なカルドフルオレン誘導体を合成し、色素間のエネルギー移動挙動を調査し、それを調節することで光アンテナの光学特性を向上することに成功した。BODIPYをエネルギー移動の供給・受容体両方で用い、発光波長調節や強度増幅に成功した。

第5章から第6章にてまとめられている元素ブロック修飾カルドフルオレンのオリゴマーに関する研究では、エネルギー移動理論を考慮した分子設計を行い、フルオレン励起子の有効拡散距離について調査した。フルオレン環の励起子は7枚未満で非局在化することを見出し、この知見の上で光アンテナを駆動させ、エネルギー移動による集約効果を起こして二色発光や高輝度燐光発光材料を得ることに成功した。

第7章にまとめられている五配位ケイ素錯体を元素ブロックとして共役系主鎖に導入した高分子に関する研究では、ベンゾ[h]キノリンリガンドを用いて五配位ケイ素を安定化し、様々な電子状態を有するコモノマーと重合することで、電子状態により変化する光学特性を持つ高分子を報告した。独特な特徴として五配位ケイ素を介した共役系の拡張が観察されるなど特殊な特性を見出すことに成功した。

第8章にまとめられているペンタアザフェナレン含有元素ブロック高分子の研究では、アザフェナレン部位を有し、有機溶媒に可溶性高分子を初めて報告した。分子設計の上、重合性官能基をフェナレン環にメタ置換することができ、それを介して共役系が拡張するという元素ブロック由来の特殊共役系の構築が可能であることを示した。

第9章から第10章にまとめられている光学材料用ポリイミドに関する研究では、硫黄やフッ素など元素ブロック固有の特性を活かすことで独特な光学特性を達成できることを示した。硫黄元素ブロック含有ポリイミドでは高屈折・低複屈折、フッ素元素ブロック含有ポリイミドでは低屈折・低複屈折・高透明な優れた光学材料を開発した。

本論文は、新たな機能性材料として元素ブロックを基盤とした高分子に焦点をあて、分子設計から合成、および元素ブロックの特性に由来する光学特性を評価している。開発した材料は独特な元素ブロック固有の性質を示し、ここから得られた知見は材料化学および有機・無機化学の分野に学術上、実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29年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第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。