

京都大学	博士 (工学)	氏名	末永 和真
論文題目	Precise Control of Highly-Efficient Solid-Emissive Property of Boron Ketoiminate (ケトイミンホウ素錯体の高輝度固体発光特性の精密制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文では、凝集状態において強い発光を示す凝集誘起型発光(Aggregation-induced emission: AIE)特性を持つケトイミンホウ素錯体を、分子間相互作用の違いにより精密に制御した結果についてまとめている。四配位ホウ素錯体の一種であるケトイミンホウ素錯体は AIE 特性により優れた固体発光特性を示すと同時に、分子の積層構造の違いに由来する分子間相互作用の強弱が、発光特性に大きく影響を及ぼすことが既に明らかになっている。本博士論文ではケトイミンホウ素錯体を基盤とした分子設計を施すことで異なる凝集状態を意図的に誘導し、ホウ素錯体の AIE 特性に由来する優れた固体発光特性を自在に変化させることを目的としている。上記の目的を実現するため、分子の並び方に依存する分子間相互作用を、二つの異なる結晶系を誘起することやゲルやポリマーネットワークを用いることで制御し、それに伴う変化が発光特性にどのような影響を与えるのか調査・検討し、その結果を二部七章構成にて報告している。</p> <p>第一部は第一章から第五章で構成されており、分子設計により凝集構造を制御し、ケトイミンホウ素錯体に高輝度固体発光特性を付与することに加え、それらの分子間相互作用の強弱に伴う光学特性の変化を分析し、材料としての応用についてまとめている。</p> <p>第一章では環境に依らず常に光る固体発光性の分子の創出を目指し、ケトイミンホウ素錯体に縮環構造を含む分子を設計・合成し、その光学特性について精査している。この縮環ケトイミンホウ素錯体は錯体の振動緩和を強く抑制したため、溶液、結晶、アモルファスの各状態で高い量子収率を維持していた。また一部の分子は積層構造の異なる二種類の結晶が得られており、それぞれの発光色が異なることも明らかにしている。</p> <p>第二章では縮環ケトイミンホウ素錯体を単位ユニットとした共役系高分子の合成とその物性について調査されている。分子の配向状態の違いに関わらず高い量子収率を示す縮環ケトイミンホウ素錯体を共役系高分子中に導入することで、特にフィルム状態で高輝度かつ高効率に発光するポリマーを開発している。さらに一部のポリマーは高分子鎖の配向状態が加熱と冷却により変化する発光性サーモクロミズム特性が発現し、これは世界でも報告例が限られる特性である。</p> <p>第三章はケトイミンリガンドへのヘテロ元素の導入により、分子間相互作用の影響を廃し、より短波長での発光を志向した深青色発光材料の創出を報告している。密度汎関数法やこれまでの合成における知見から縮環ケトイミンリガンドの一部の炭素原子を窒素原子に変更することで、分子軌道のバンドギャップを大幅に広げ深青色発光を得ている。同時に高分子化も行っており、フィルム状態でも高効率な深青色発光を維持し、塗布型深青色有機発光ダイオードとしての応用が期待できる。</p> <p>第四章ではより立体的に複雑な、ホウ素を中心としたスピロ化合物について評価している。合成したスピロホウ素化合物は、光学測定からホウ素を中心として共役系の拡張が認められる興味深い結果となっている。またイオン性の化合物であり、種々のアニオンとイオン交換が可能であり、一部では結晶構造の影響を利用したメカノクロミズム特性や、イオン液体性が確認できている。</p> <p>第五章はかご型シルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: POSS)との</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	末永 和真
<p>有機-無機ハイブリッドがアモルファス状態を安定化させ、摩擦熱に耐性を持ち、機械的刺激にのみ応答する耐熱性メカノクロミズム材料の開発について説明されている。従来のメカノクロミック分子は熱的要因により可逆的にその色を変化させる報告がほとんどであったが、ここでは有機-無機ハイブリッドの原理を応用することでアモルファス状態の安定性を向上させ加熱による分子の再配向を抑制している。その結果、加熱による色変化は誘起させず純粋に機械的刺激にのみ応答する耐熱性メカノクロミック材料の開発に成功している。</p> <p>第二部は第六章と第七章から構成されており、よりマクロスケールで分子間相互作用の変化を制御することを目的としている。第六章では POSS ネットワークに、第七章では高分子ゲルに着目している。</p> <p>第六章では POSS 同士を、ジスルフィド結合を持つ架橋剤により架橋した POSS ネットワークを合成し、このネットワークの凝集状態をセンシングするための色素として AIE に特性を示すケトイミンホウ素を導入している。ここでは POSS ネットワークのジスルフィド結合を、酸化還元試薬や紫外光により切断、または再結合をさせることによる光学特性の変化について重点的に調査されている。特に紫外光照射についてはその照射時間に依存してジスルフィド結合の切断が制御できることが示されている。また加えて、溶液中の溶存酸素量に依存して修復速度が変わり、発光強度の変化から酸素量を測定可能であった。</p> <p>第七章では水と親和性の高いポリグルタミン酸を用いた高分子ゲルにケトイミンホウ素錯体を導入している。このゲルは水分子の取り込みによる膨潤と収縮に応答して、分子間距離が変化し発光強度が変化した。更に一度水で膨潤させた後、有機溶媒で溶媒交換をするとその極性によって青色と緑色の二種類のゲルとなることが判明した。この特性を用いたタンパクの吸着をセンシングすることが可能な材料の開発についても併せて報告されている。</p>			

氏名	末永 和真
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文では、凝集状態の変化に伴う高輝度発光性ケトイミンホウ素錯体の AIE 特性の精密制御についての研究成果をまとめたものである。

第一章では縮環構造を施すことで錯体の振動緩和を抑制し、ケトイミンホウ素錯体の発光特性を増強させた。また同一化合物において発光色の異なる二種類の結晶が、結晶状態での分子配向によるものであることを示した。

第二章では縮環ケトイミンホウ素錯体を含んだ共役系高分子がフィルム状態においても高い量子収率を維持していた。加えてピチオフェンとのコモノマーは極めて発現の珍しい発光性サーモクロミズムを示し、これが高分子鎖同士の凝集を精密に制御した結果であることを見出した。

第三章ではヘテロ元素をリガンドに導入することで分子のバンドギャップを大幅に広げ、高効率の青色発光を実現した。特に結晶状態では分子間相互作用の一切ない積層構造を有しており、深青色の発現に大きく寄与している。

第四章では互いの配位子が直交したスピロ構造をもつスピロ縮環ケトイミンホウ素錯体を合成し、化合物が示す新たな物性の探求を報告している。その結果、ホウ素錯体のカチオン性を活かし、対称性の高いアニオン由来の結晶性を利用したメカノクロミズムや、嵩高いアニオンを用いたイオン液体性の付与を実現した。

第五章ではメカノクロミック特性のより産業的な利用を目指して、有機-無機ハイブリッドの概念を利用した、機械的刺激に伴う摩擦熱による影響を排し純粋に圧力にのみ応答する耐熱性メカノクロミズム材料が創出されている。

第六章では生体内の溶存酸素量をセンシングする目的で、ジスルフィド結合を架橋に持つ AIE 色素導入 POSS ネットワークの合成を行った。実際にこのネットワークは溶存酸素量の多い状態では、紫外光の照射時間に依存する強度の減少は確認できず、新たなセンシング材料としての足掛かりとなる研究である。

第七章では AIE 色素導入ポリグルタミン酸高分子ゲルを膨潤と収縮、すなわち分子間相互作用の強弱に応答して発光強度を変化させた。加えて有機溶媒による溶媒交換が色素の振動緩和を抑制し、発光色を変化させた。この特性を用いてタンパクの吸着をセンシングすることが可能な材料が得ている。

本論文は、AIE 特性を基盤とした固体発光特性の精密制御とその応用について学術上、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 31 年 3 月 25 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。