

京都大学	博士 (工学)	氏名	伊藤 峻一郎
論文題目	Synthesis and Photophysical Properties of Functional Luminescent Materials Based on β -Diimine Complexes Composed of Main-Group Metals (典型金属 β -ジイミン錯体を基盤とした機能性発光材料の合成と光物性)		
(論文内容の要旨) 本博士学位論文は、 β -ジイミン配位子を用いた発光性典型金属元素錯体とそれらを主鎖中に導入した共役系高分子の合成、並びにそれらの光学特性評価について報告しており、全3部11章から構成されている。発光性材料は生体イメージングや有機EL、化学センサーなどに応用されているものの、多くの分子は濃度消光によって固体発光しづらい。一方、 β -ジイミンホウ素錯体は、溶液よりも結晶状態で効率よく発光するという結晶化誘起型発光特性を有しており、機能性固体発光材料の開発において有用であると期待される。これまでに報告されている β -ジイミン配位子を用いた典型金属元素錯体についての研究は、それらの構造や反応、触媒活性に着目されたものがほとんどであり、光学特性などの材料物性に関する研究は極めて少なかった。すなわち、錯体の中心金属である典型元素が分子全体の発光特性に及ぼす影響は検討されておらず、未踏領域であると言える。これは遷移金属錯体における現状と対照的であり、詳細な評価が求められている。 本博士学位論文では、まずアルミニウムとガリウム、インジウムを用いた β -ジイミン錯体を合成し、それらの固体発光特性を評価し、量子化学計算を用いた機能性発光錯体の設計手法を提案している。また、ジヒドリドアルミニウム錯体の結晶化誘起型発光特性の発現に寄与する分子振動モードの帰属について取り組んでいる。続いて、種々の13族元素錯体に関してキレート配位子および非キレート配位子の構造を系統的に変化させることにより、溶媒蒸気や温度などによって発光特性が変化する、外部刺激応答性発光材料の開発を行っている。また、反応中間体として得られた1族元素であるリチウム錯体についてもその光学特性および刺激応答性の検討を報告している。さらに、13族元素であるホウ素またはガリウムの錯体を主鎖に含む種々の共役系高分子を合成し、それらの光学的特性や電子的特性の制御について纏められている。特に、金属原子の変換による発光波長の制御や、高分子の位置規則性が光学特性に与える影響について詳細な検討を行っている。 第1章では、13族元素であるアルミニウム・ガリウム・インジウム錯体の合成とその光学物性について詳述されている。これらの錯体は対応するの金属塩化物とリチウム錯体を反応させることで合成されている。単結晶X線構造解析によって錯体の構造、およびパッキング構造が同定された。錯体の光学特性を、紫外-可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命測定によって評価することにより、配位中心金属の重原子効果によって、錯体の発光が一重項由来の蛍光から三重項由来のりん光へと変化するが見いだされた。 第2章では、アルミニウム上の置換基を変換することにより、高効率の室温りん光発光が実現されている。ジメチルおよびジエチル錯体は室温では結晶状態においても発光を示さなかった。それらの室温における消光メカニズムについて量子化学計算による評価を行ったところ、励起状態の構造緩和が原因であることが示唆された。さらに、アルミニウム上の非キレート性配位子の軌道エネルギーを制御することでこの構造緩和プロセスを抑制し、発光特性の実現が可能であることが示唆された。計算によって設計されたジクロロ錯体の結晶は想定通り室温で蛍光を示し、分子設計指針の妥当性が確認された。さらに、配位子をヨウ素にすることで、発現の珍しい結晶化誘起型室温りん光発光を実現した。 第3章では、アルミニウムヒドリド錯体の結晶化誘起型発光の発現メカニズムに関する実験的・理論的な考察がなされている。配位子と水素化アルミニウムリチウムを反応させることで、結晶化誘起型発光性を持つヒドリドアルミニウム錯体の合成が達成された。量子化学計算を用いた解析により、得られた錯体の室温溶液状態における消光プロセスには、錯体特有の分子振動モードが大きな寄与を有することが示唆された。 第4章では、固体状態において極めて高い蛍光量子収率を示す、 β -ジアルジミンホウ素錯体を開発している。ピルスマイヤー試薬とカルボン酸の反応によって得たピナジニウム塩に対し、アミンを縮合することで対応する配位子が合成された。この配位子を用いたホウ素錯体は、室温			

京都大学	博士 (工学)	氏名	伊藤 峻一郎
<p>において溶液・固体双方で極めて高い蛍光量子収率を示すことが明らかとなった。特に、固体状態における量子収率は0.96と、ほぼ定量的発光であった。さらに、溶液状態でも0.7を超える発光量子収率を有しており、これまで報告されているβ-ジイミン錯体の無放射失活プロセスが効果的に抑制されていることが示唆された。</p> <p>第5章では、溶媒蒸気応答性発光を発現するガリウム錯体について検討されている。ガリウム錯体の結晶は溶媒蒸気処理に伴い、溶媒分子を含有した偽多形結晶へと相転移し、発光色が変化した。この変化は、処理溶媒のサイズに依存することが示され、溶媒分子の回転半径を発光色変化で識別できる発光材料であることが確かめられた。</p> <p>第6章では、5枚の芳香環を配位子上に有するβ-ジイミンホウ素錯体の結晶が、上述のガリウム錯体と類似の溶媒応答性を発現することを報告している。ガリウム錯体とは異なり、この錯体の発光色変化は溶媒蒸気のみによって可逆的に制御できることが確認された。これは、形成される偽多形間のエネルギーが近接しているとともに相転移の活性化エネルギーが小さいことを示唆している。</p> <p>第7章では、第1章や第2章の錯体合成反応における中間体であるリチウム錯体の結晶化誘起型発光および刺激応答性について纏められている。この錯体はヘキサン溶媒中で合成されることで2配位構造を有しており、リチウム上に空の配位座を持つ。この2配位状態では室温・結晶条件下で高効率の緑色発光を示した。一方、この空の配位座は強いLewis酸性を有すると考えられる。実際、エーテル系溶媒の蒸気を2配位錯体に作用させることで、エーテル酸素がリチウム上に配位し、発光効率が著しく低下することが明らかとなった。</p> <p>第8章では、芳香環置換有機ホウ素錯体が示す温度依存性発光に関して詳述されている。トリアリアルボランと配位子との反応によって合成された種々の錯体は、昇温することで長波長側のりん光が減少し、短波長側の発光が増強するという、典型的な熱活性化型遅延発光特性を示した。発光寿命測定および発光スペクトルから一重項・三重項間のエネルギーギャップを見積もったところ、一重項から三重項への系間交差過程には、高次の三重項励起状態の寄与が示唆された。</p> <p>第9章では、ホウ素およびガリウム錯体を主鎖に有する共役系高分子の合成が報告されている。ホウ素錯体含有高分子は、ホウ素錯体モノマーを用いた典型的な鈴木-宮浦カップリング重合によって得られた一方、ガリウム錯体含有高分子は、別途合成した高分子配位子に対して高分子反応によってガリウムを導入して合成された。得られた高分子の発光色や電子準位は、金属種を変化させることで制御が可能であることが実証された。</p> <p>第10章では、A-B型モノマーを利用したホウ素錯体のホモポリマー合成と、ポリマーの位置規則性が発光特性に与える影響について纏められている。ジイミン配位子の非対称的合成手法を用い、重合性官能基である臭素とボロン酸ピナコールエステルを導入したホウ素錯体の合成を行った。この錯体をモノマーとして、鈴木-宮浦カップリングを用いた重合により、レジオレギュラー高分子の合成に成功した。レジオレギュラー高分子は、別途合成したレジオランダムなものには見られない、溶媒蒸気アニーリングに伴う発光色変化を示した。一方、レジオシンメトリックに制御された高分子は相対的に高い結晶性を有しており、蒸気処理による吸収波長変化が観測された。これらの減少は、高分子の高次構造変化に由来すると示唆された。</p> <p>第11章では、第4章で開発したジアルドイミン錯体を主鎖に含む共役系高分子の合成が報告されている。ジアルデヒドとジアミンとの重縮合により得られた高分子型配位子は、続く三フッ化ホウ素との反応により高効率でホウ素錯体形成が可能であった。生成した高分子は、溶液状態で優れた発光量子収率を有した。さらに、溶媒種類を変化させることで、発光色および強度が変化する挙動が確認された。側鎖アルキル基の良溶媒で、主鎖に対しては貧溶媒あるヘキサンでは主鎖内の発光団間相互作用が示唆された一方、両方の良溶媒であるトルエンなどの溶媒ではそのような相互作用は観測されなかった。これによって、溶液状態における高分子の二次構造が溶媒によってスイッチしていることが示唆された。</p>			

氏名	伊藤 峻一郎
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、 β -ジイミン配位子を用いた固体発光性典型金属錯体、およびそれらを主鎖に導入した共役系高分子の合成、並びにそれらの光学特性評価について纏めたものである。 β -ジイミン錯体の示す特徴的な光学特性を基軸に、種々の典型金属元素錯体を合成し、金属元素の違いや配位子の違いが基礎的光学物性に与える影響、並びにこれらの錯体を使った機能性発光材料の創出について検討している。本研究により得られた結果の概要は以下のとおりである。

1. 第1章から第4章では、 β -ジイミン典型金属元素錯体の合成と、それらの有する基礎的光学特性について、実験と理論計算の観点から考察されている。配位中心の13族元素を高周期化することで、発光を蛍光からりん光へと段階的に制御できることを示した。また、アルミニウム上の配位子が持つ結合軌道エネルギーを制御し、錯体の光学特性を変化させ得ることを示した。種々の検討の結果、アルミニウムジヨード錯体において、典型金属錯体としては極めて発現の珍しい、高効率の結晶化誘起型室温りん光発光を実現した。さらに、アルミニウムヒドリド錯体の、室温溶液状態における失活プロセスを量子化学計算によって推定したところ、通常炭化水素系色素には見られない特異な振動モードの寄与が示唆された。加えて、配位子骨格の最適化により励起エネルギーの失活過程を効率的に抑制し、溶液・固体双方で極めて高い蛍光量子収率を示すホウ素錯体を見出した。
2. 第5章から第8章においては、 β -ジイミンホウ素錯体およびガリウム錯体の有する刺激応答性発光について纏められている。中心金属元素の種類やジイミン配位子の選択により、様々な外部刺激に反応して発光特性を変化させる錯体の合成に成功している。特に、イオン半径の大きなガリウムを中心金属として用いることや、配位子上に余剰の芳香族置換基を導入することが、溶媒蒸気応答性発光の実現に有効であることを確認した。また、ホウ素上に二つの芳香環を導入した有機ホウ素錯体において、熱活性化型遅延蛍光特性が発現することが示された。これは、有機電界発光素子の高効率化のために重要な物性であり、近年注目されている光学特性である。さらに、これまで報告例のない、固体発光性2配位リチウム錯体の合成を報告し、この錯体の強いLewis酸性を利用した発光のスイッチングを実現した。
3. 第9章から第11章では、ホウ素やガリウムからなる錯体を含有する発光性共役系高分子の開発が報告されている。これらの高分子は錯体ユニット由来の固体発光特性を有していた。また、高分子の電子準位や発光色が、金属種によって制御可能であることが実証された。加えて、高分子の位置規則性が高分子フィルムの発光特性に与える影響が評価され、溶媒アニリングによる発光特性制御が可能になることが示された。さらに溶液状態においても、高分子の二次構造変化に伴う発光特性のスイッチングが可能であることが示唆された。

本論文は、優れた固体発光特性を有する β -ジイミン錯体を用いることで、13族および1族金属が錯体の光学特性に対して及ぼす影響について、基礎的知見を見出した。さらに、これらの錯体の電子状態や立体構造を利用した高効率発光材料や刺激応答材料、高分子材料を創出しており、典型金属錯体を基盤とする機能性発光材料の創出に関して、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、令和1年11月18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。