

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	柴野 匡哉
論文題目	Studies on regio-selectively substituted cellulose and chitosan derivatives for organic light emitting diodes (有機EL材料用の位置選択的置換セルロースとキトサン誘導体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>セルロースは、再生可能なバイオマス資源として注目を集めており、この高付加価値利用法の開発は重要な課題である。これらの利用を考える上で、セルロースの整然とした化学構造の利用、すなわち、位置選択的置換セルロース誘導体の機能性官能基配列のための足場材料としての利用は、重要な観点の一つである。このことは、キチンの脱アセチル化により得られるキトサンにおいても同様である。このような背景のもと、本論文では、セルロースやキトサンの有機EL材料への応用を目指して、有機EL色素構造を位置選択的に導入したセルロース誘導体やキトサン誘導体を合成、それらの有機EL材料としての評価を行い、その研究成果を全7章に取りまとめている。</p> <p>第1章では、位置選択的置換セルロース誘導体合成の反応中間体として有用なセルロースイソチオシアネート誘導体の新規合成法について述べている。すなわち、6-アジドセルロース誘導体にtandem Staudinger/aza-Wittig 反応を適用し、セルロースイソチオシアネート誘導体の合成を行っている。また、その誘導体がアミン類と温和な条件で反応することを明らかにしている。</p> <p>第2章では、位置選択的置換キトサン誘導体合成の反応中間体として有用なキトサンイソチオシアネート誘導体の新規合成法について述べている。すなわち、キトサンの<i>N</i>-フェニルチオカルバモイル化、およびそれに続くアシル化の2段階の反応から成る簡便、かつ安全なキトサンイソチオシアネート誘導体の合成法の開発に成功している。また、得られた誘導体がアミン類に対して高い反応性を有することも確認している。</p> <p>第3章では、トリフェニルアミン担持型キトサン誘導体を合成し、その有機EL用材料(緑色色素のホスト材料)としての評価を行っている。すなわち、第2章の合成法により得られるキトサンイソチオシアネート誘導体にトリフェニルアミンを反応させ、トリフェニルアミン担持型キトサン誘導体を合成している。そして、実際に、その誘導体とゲスト材料(緑色色素)を用いた有機ELデバイスを作成し、そのデバイスを緑色に発光させることに成功している。</p> <p>第4章では、熱遅延化蛍光(TADF)色素を導入した位置選択的置換キトサン誘導体やセルロース誘導体を合成し、それらの有機EL材料(緑色色素のホスト材料)としての評価を行っている。まず、キトサンやセルロースに導入するTADF色素の熱遅延</p>			

化蛍光性が、多糖と色素間のリンカー部構造に大きく影響されること、およびエステル結合が熱遅延化蛍光性に悪影響を及ぼさないことを見出している。そして、セルロースにTADF色素構造（ホスト材料）とカルバゾール構造（ゲスト材料）の両方を導入したNon-dope型TADFセルロース誘導体を合成し、実際に有機ELデバイスを作成している。そのデバイスは緑色に発光し、その外部量子収率（EQE）が4.9%と良好な値であったとしている。

第5章では、カルバゾール構造を導入したセルロース誘導体を合成し、その有機EL材料（青色色素のホスト材料）の評価を行っている。その結果、市販のアセチルセルロースでも足場材料として使用可能であること、および位置選択的置換ベンジルセルロースが最も良好なフォトルミネセンス量子収率（PLQY）を示したとしている。

第6章では、*N*-アダマンチルフタールイミド型色素を合成し、その有機EL材料（青色色素）としての評価を行っている。すなわち、第4章で述べたセルロース誘導体のTADF色素部分の合成法を応用し、新規の*N*-アダマンチルフタールイミド型色素を合成している。そして、当該色素とホスト材料（CBP）から成る有機ELデバイスを作製したところ、そのデバイスは青緑色に発光し、そのEQEも13.6%であったとしている。

第7章では、有機EL材料（電光変換）と太陽電池材料（光電変換）が表裏の関係にあることから、派生的な研究として、ポルフィリン担持型キトサン誘導体を合成し、その光電変換機能を評価している。すなわち、第2章の合成法により得られるキトサンイソチオシアネート誘導体にアミノポルフィリン化合物を反応させ、ポルフィリン担持型キトサン誘導体を合成している。そして、その誘導体が光電変換機能を示すことを報告している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

セルロースやキトサンの高付加価値利用法の開発は重要な課題であり、位置選択的置換セルロース誘導体やキトサン誘導体の足場材料としての利用は、そのための重要な観点の一つである。そこで、本論文では、位置選択的置換セルロース誘導体やキトサン誘導体合成に有用な反応中間体の合成法の開発、および有機EL色素構造を位置選択的に導入したセルロースとキトサン誘導体の合成とそれらの有機EL材料としての評価を行い、セルロースやキトサンの有機EL材料への応用の可能性を提案している。

本論文の研究成果の中で、特に評価すべき点は以下の通りである。

- (1) tandem Staudinger/aza-Wittig 反応を利用するセルロースイソチオシアネート誘導体の合成法、並びに *N*-フェニルカルバモイル化、およびアシル化の 2 段階の反応から成る簡便、かつ安全なキトサンイソチオシアネート誘導体の合成法を新たに開発した。
- (2) TADF 色素の熱遅延化蛍光性が、多糖と色素間のリンカー構造や多糖の置換基に影響されることを見出し、有機 EL 材料のための多糖の適切な化学構造を提案した。
- (3) セルロースに TADF 色素構造 (ホスト材料) とカルバゾール構造 (ゲスト材料) の両方を導入した Non-dope 型 TADF セルロース誘導体の合成を行い、その有機 EL デバイスが緑色発光することを確認した。
- (4) *N*-アダマンチルフタールイミド型色素の合成を行い、その有機 EL デバイスが青緑色発光することを確認した。

以上のように、本論文は、位置選択的置換セルロース誘導体やキトサン誘導体の新規合成法、およびそれらの有機EL材料への応用に関する知見を提供すると共に、セルロースやキトサン誘導体の反応性、分析法、光学的性質、電気化学的性質などに関する新たな基礎的知見を提供するものであり、天然高分子化学、生物材料化学、セルロース化学、キチン・キトサン化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認める。

なお、令和 2 年 2 月 15 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士 (農学) の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、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。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から 3 ヶ月以内)