

京都大学	博士 (工学)	氏名	大谷 俊介
------	---------	----	-------

論文題目	Creation of Emissive and Functional Materials Based on Fused-Boron Complexes (縮環型ホウ素錯体を基盤とした機能性発光材料の創出)
------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(論文内容の要旨)

本博士論文は、縮環型ホウ素錯体とそれらを主鎖に含有した共役系高分子の合成、および光学特性評価について報告しており全3部10章から構成されている。有機発光色素は、塗布工程による素子作製が容易に行えることから、有機発光ダイオードなどのエレクトロニクス分野への応用についても盛んに進められている。しかし、多くの発光色素は溶液状態においては高い発光効率を示す一方で、固体状態においては発光効率を大きく低下させる濃度消光という現象を引き起こすことで知られている。本博士学位論文では、三座配位子を有する縮環型ホウ素錯体の歪んだ分子骨格と π 共役系平面から張り出した置換基といった構造的な特徴に着目し、濃度消光を回避することでの固体発光特性の発現を期待し、その基礎化学的および材料化学的観点から研究を行っている。その結果、これらのホウ素錯体が溶液状態では発光を示さない一方で、凝集状態や結晶状態において発光を示すことを見出している。これらの特性を結晶構造解析や理論計算を用いて詳細に検討し、その基礎的物性の解明を果たしている。さらに、熱や溶媒蒸気への刺激応答性や希少とされている赤色から近赤外領域での固体発光特性など機能性材料としての幅広い応用展開を示している。

第1部は第1章から第4章までで構成されており、三座配位子を有する縮環型ホウ素錯体の低分子化合物における固体発光特性などの基礎的性質の解明に努めている。

第1章では、三座配位子を有する縮環型アゾメチンホウ素錯体の合成を行い、溶液、固体状態における光学特性について詳細な検討を行っている。その結果、このホウ素錯体は溶液状態においては発光を示さない一方で、結晶状態において著しく発光効率を増大させる性質を見出している。詳細な解析の結果、溶液状態においては励起状態における構造変化が原因となり消光を示す一方で、結晶状態では構造変化が抑制されることに加えて、 π 平面同士の分子間相互作用によって単分子がもつ電子状態が大きく変化したことで、結晶化誘起型発光特性を示すことを明らかにしている。また、結晶状態において加熱や冷却といった熱的刺激によって結晶相転移を示し、それに伴い、鋭敏な発光色が変化することが明らかにされた。また、この結晶相転移に連動して、結晶に機械的な運動が生じるサーモサリエント効果と呼ばれる稀有な現象を示すことも見出すことに成功している。

第2章では、縮環型アゾメチンホウ素錯体のホウ素を中心とした不斉に着目して研究を進めている。通常、縮環型アゾメチンホウ素錯体にはこのホウ素中心不斉に起因してR体とS体の二種類の鏡像異性体が存在する。キラルカラムを用いて鏡像異性体の分離を行うことで、同一分子でありながら、二つの鏡像異性体が等量混合したラセミ結晶と単一鏡像異性体からなるホモキラル結晶の二つの結晶多形の作成に成功した。単結晶構造解析により、これらは結晶構造の違いに起因して異なる発光色を示すことを見出した。

第3章では、分子骨格の歪みという観点から、キノリン三座配位子を有する二種類のホウ素錯体を設計し、両者の比較を行っている。その結果、平面性の高いホウ素錯体は濃度消光を引き起こし発光効率が大きく低下した。一方で、歪んだ骨格を有するホウ素錯体は、溶液状態に比べて発光効率が増大し凝集誘起型発光及び結晶化誘起型発光増幅挙動を示すことが確認された。詳細な光学測定の結果、歪んだホウ素錯体には励起状態における大きな構造変化が生じており、これにより溶液状態における発光効率を低下させていることを示唆された。以上の研究結果は分子骨

京都大学	博士 (工学)	氏名	大谷 俊介
<p>格の歪みに着目した新たな凝集・結晶誘起型発光性分子の設計指針を示唆する結果であった。</p> <p>第4章では、縮環型アゾメチンホウ素錯体の結晶誘起型発光特性の発現機構についての調査を行っている。単結晶構造解析と結晶状態における光学測定の結果、二つの鏡像異性体が互いに相補的に集合することによって形成される、ダイマー構造が結晶状態における発光特性の増大に寄与していることが示唆された。</p> <p>第2部は第5章から第8章までで構成されており、縮環型ホウ素錯体を共役系高分子の主鎖に導入することによる発光特性の変化などの基礎的物性に加えて、刺激応答性といった機能性について纏められている。</p> <p>第5章では、縮環型アゾメチンホウ素錯体を電子受容部位とし、フルオレンやビチオフェンを電子供与性部位とすることでドナー・アクセプター型の共役系高分子を合成し、共役を拡張した際の光学特性の変化について調査している。光学測定の結果から、吸収・発光スペクトルにおける極大波長は高分子化に伴って大きく長波長側にシフトすることがわかった。また、発光効率も高分子化によって大きく向上し、希薄溶液状態に加えて、高分子薄膜状態においても大きな発光性を示した。この結果により、縮環型アゾメチンホウ素錯体ユニットは共役系高分子に固体発光性を付与するための最適な骨格であることが示唆されている。</p> <p>第6章では、第5章で合成した縮環型アゾメチンホウ素錯体とビチオフェン共重合体のアルキル鎖を系統的に変更することで、アルキル鎖長が光学特性に与える影響について調査している。その結果、ビチオフェン部位のアルキル鎖をなくすことで発光波長が大きく長波長側にシフトすることが明らかになった。理論計算の結果、この長波長シフトはアルキル鎖をなくすことでビチオフェン部位の平面性が大きく向上したことに由来するという結果が得られている。</p> <p>第7章では、縮環型アゾメチンホウ素錯体共役系高分子の薄膜状態における発光特性と溶媒蒸気への応答挙動を評価した。光学測定の結果、アルキル鎖長を短くすることでジクロロメタン蒸気への応答性が向上しており、発光色は赤色領域から近赤外領域へと大きくシフトすることが確認され、特異な刺激応答挙動を示すことを明らかにしている。</p> <p>第8章では、位置規則性を制御した縮環型アゾメチンホウ素錯体共役系高分子を合成した。薄膜状態における光学測定と走査電子顕微鏡による解析の結果、位置規則性を制御することでポリマー鎖の凝集性が向上していることが明らかになった。また、この凝集体は熱アニーリングによって解消され、それに伴って発光特性も向上することが確認され、固体発光特性と高次構造の相関を明らかにしている。</p> <p>第3部は第9章から第10章までで構成されており、縮環型ホウ素錯体に分子修飾を加えることで近赤外発光特性の発現を目指したものである。</p> <p>第9章では、分子内に二つのホウ素縮環部位を有する、縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体の合成を行っている。ホウ素上の二つのフェニル基の向きの違いによって生じる二種類のジアステレオマーをそれぞれ分離し、固体発光特性を調査した。光学測定の結果、これらの二核ホウ素錯体は、世界的に見ても例が少なく、希少とされる近赤外固体発光特性を示すことを見出している。</p> <p>第10章では、近赤外領域で発光を示す縮環型アゾメチンホウ素錯体共役系高分子の合成を行っている。理論計算と光学測定の結果、この近赤外発光は分子内電荷移動遷移に由来していることを確認している。また、薄膜状態における発光特性は溶液状態に加えて増大しており、AIE挙動を示すことが明らかにしている。</p>			

氏名	大谷 俊介
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、縮環型ホウ素錯体を基盤とする固体発光性分子材料、およびそれらを主鎖に有する共役系高分子の合成とそれらの光学特性評価について纏めたものである。三座配位子を有する縮環型ホウ素錯体の固体発光特性に優れた性質に着目し、それらの基礎化学的特性、並びに材料化学的特性について検討し、機能性材料の創出を目指している。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、三座配位子を有する縮環型ホウ素錯体の低分子化合物における固体発光特性などの基礎的性質の解明に努めている。その結果、これらのホウ素錯体は顕著な凝集・結晶誘起型発光特性を示すことを見出している。固体状態における発光効率の上昇は、励起状態における構造変化が抑制されることに加えて、 π 平面同士が相互作用しあうことによって単分子の電子状態が大きく変化したことに由来することが明らかになった。この固体状態における発光特性は分子の集合状態に強く依存したものであり、結晶配列の変化に伴って大きく発光色が変化することを見出した。
2. 第5章から第8章においては、三座配位子を有する縮環型ホウ素錯体を共役系主鎖中に導入することで高分子として発現する性質を報告している。高分子化により共役が拡張することによって大きく発光性が増大し、溶液状態に加えて固体状態においても高い発光効率を示すことを見出している。また、主鎖の配列や側鎖のアルキル鎖長を最適化することによって、薄膜状態において熱や溶媒蒸気といった外部刺激に応答する性質を見出し、機能性高分子材料としての可能性を示唆する結果を得た。
3. 第9章から第10章では、縮環型ホウ素錯体に分子修飾を加え、近赤外領域で発光を示す材料の創出について報告している。共役系を拡張することに加え、分子内電荷分離状態を制御することで近赤外発光を示すことを確認した。また、報告例が少なく希少とされる近赤外固体発光を示すことを見出した。

本博士学位論文は、優れた固体発光特性を有する縮環型ホウ素錯体の基礎化学的および材料化学的観点から検討を重ねている。さらに、固体発光特性と刺激応答性を両立した稀有な性質を有しており、ここで得られた知見は機能性材料化学やヘテロ元素化学の分野に大きく貢献するものである。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、令和2年11月19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。