

京都大学	博士 (工学)	氏名	成清 颯斗
------	---------	----	-------

論文題目	Development of Functional Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane with Flexible Side-Chains (柔軟性側鎖を有するかご型シルセスキオキサンを基盤とした機能性材料の創出)
------	--

(論文内容の要旨)

本博士論文では、柔軟な側鎖を有するかご型シルセスキオキサン(POSS)誘導体の合成と基礎的な物性から材料応用までの幅広い研究についてまとめたものであって、8章からなっている。POSSは、Si-O結合を骨格とした剛直な立方体構造の各頂点に有機側鎖を有する分子である。POSSはその無機骨格に由来した高い耐熱性や耐久性、剛直性等の性質を示すことが知られており、これまで材料の耐熱性向上の用途で広く用いられてきた。また、POSSの高い耐熱性や剛直な三次元構造が注目され、発光団を各頂点に修飾することで有機発光ダイオードや蛍光センサーなどの発光材料の足場分子として応用がなされてきた。一方でこれまでの研究では、POSS骨格と発光色素を直接連結した報告が多く、色素の高い独立性が主に注目されていた。このような剛直性の高いPOSS誘導体の場合、蛍光センサーとして応用する際には刺激応答性の面で課題があり、検出対象としては消光材などの一部の分子に限られていた。

本博士論文では、さらなる機能性付与を目的として剛直なPOSS骨格と柔軟な側鎖を組み合わせることを着想し、様々な柔軟性側鎖を有するPOSS誘導体の合成と物性評価を行っている。第1部は第1章から第3章で構成されており、柔軟性側鎖を有するPOSSの基礎的な物性についてまとめている。第2部は第4章から第6章で構成されており、第1部で見出した柔軟性側鎖を有するPOSSの高効率な分子内相互作用や刺激応答性を利用して機能性材料の開発を検討している。第3部は第7章と第8章で構成されており、POSS同士を架橋したネットワーク構造を用いることで疎水性物質の識別を可能とする蛍光センサーの開発を行っている。

第1章では、POSSとエキシマー発光を発現することが知られている発光団を柔軟な側鎖で連結したPOSSを合成し、その光学特性を評価している。エキシマー発光とは励起状態と基底状態の発光色素が形成するダイマーに由来した発光であり、発光団間の距離に鋭敏に反応して発光特性が変化する。希薄溶液条件における光学測定の結果から、エキシマー発光が高効率で発現することが明らかとなっている。この結果は柔軟性側鎖を有するPOSSの場合、POSS側鎖間の分子内相互作用が効率よく生じることを示されている。また、側鎖に導入した4級アンモニウム基の静電的相互作用を利用して分子内相互作用を容易に制御できることが示され、柔軟性側鎖を有するPOSS蛍光センサーとして有用であることを見出している。

第2章では、柔軟な側鎖を有するPOSSを用いて異種分子間の相互作用の制御が可能であるか検証するために、2種の発光団間の相互作用によって生じるエキシプレックス発光の発現を狙っている。ドナー性発光団とアクセプター性発光団を1分子のPOSSに集積したPOSSの合成を行っている。光学測定の結果、一般的に高濃度な条件や固体状態においてしか発現しないエキシプレックス発光を希薄溶液条件において観測することに成功している。また、固体状態においても高効率なエキシプレックス発光を発現することを見出し、POSS骨格が2種分子間の相互作用を効率良く発現させるための足場として有用であることが示されている。

第3章では、柔軟な側鎖を有するPOSSの分子内相互作用について側鎖長が及ぼす影響を調査している。POSS骨格と発光団までの原子数が異なる3種類のPOSSを合成し、そのエキシマー発光特性を評価している。ピレンとPOSSの間の原子数が短いものほど高効率な分子内エキシマー発光を発現することが示されている。また、そのエキシマー発光効率は既報の dendritic 状分子と比較して高い値を示していることから、POSSの三次元構造が分子内相互作用の発現に寄与していることが示唆されている。

京都大学	博士（工学）	氏名	成清 颯斗
<p>第4章では、POSS 側鎖間の分子内側鎖間による協同効果の発現を狙い、各側鎖にリガンドとなる官能基を導入した POSS を合成しその結合能について調査している。具体的には、アニオンと結合することが知られているウレア基を修飾した POSS を合成している。その結果、モデル化合物と比較して高いアニオン結合能を有していることが示され、複数の分子内側鎖に由来した協同効果の発現が示唆されている。さらに、側鎖末端に発光団を修飾した POSS はアニオンと結合することで発光色の変化が観測され、蛍光センサーとして応用できることを見出している。</p> <p>第5章では、POSS 側鎖間が接近しやすい構造を有していることに着目し、分子内環化反応による多核錯体の合成を試みている。POSS 側鎖にリガンドとなるサリチルアルドイミン構造を導入し亜鉛錯体の合成を試みたところ、分子内環化反応により1分子に4つの亜鉛イオンを有する多核錯体の合成に成功している。また、光学測定の結果から溶液および固体状態において分子内相互作用の発現が示唆されており、錯体間の協同効果を基盤とした機能性材料への応用可能性が示されている。</p> <p>第6章では、発光団集積 POSS を用いて固体蛍光センサーの開発を行っている。固体蛍光センサーを開発するためには発光団間の相互作用による消光の抑制と検出分子補足のための空間の形成が重要であり、POSS は有望な足場分子であると着想している。側鎖に発光団とアミンを有する POSS を合成しその光学特性を評価し、固体状態においても高い発光特性を示すことを確認している。さらに、その薄膜に酸蒸気を暴露すると、発光色が顕著に変化することを見出している。この発光色変化はアミンのプロトン化に由来して発光団同士の集合状態が変化したためであると考えられ、POSS が固体蛍光センサーの足場分子として有用であることが示されている。</p> <p>第7章では、水溶性 POSS ネットワークの疎水性分子に対する高い吸着能に着目し、脂肪酸の異性体を識別できる蛍光センサーの開発を検討している。トランス脂肪酸は健康への影響が懸念されていることから、脂肪酸異性体を簡便に識別する手法が求められている。立体的に嵩高い発光団をリンカーとして架橋した水溶性 POSS ネットワークを合成し、その水溶液にシス及びトランス脂肪酸をそれぞれ添加したところ異なる発光特性を示している。これは簡便な蛍光測定により脂肪酸異性体を識別できることを示しており、剛直性に由来した疎な空間と柔軟に変化するネットワーク構造を利用する分子設計の有効性が示唆されている。</p> <p>第8章では、発光性 POSS ネットワークを用いて、ポリスチレンなどの微粒子サイズを識別できる蛍光センサーの開発を検討している。微粒子への応答性を高めるために、リンカーとして柔軟なアルキル鎖、発光団として環境応答性を示す発光団を用いることで、微粒子サイズに依存して発光特性が顕著に変化することを見出している。また、微粒子の親水性によっても異なる応答性を示すことが観測され、微粒子の種類の種類にも利用できることが示唆されている。</p> <p>以上のように、本博士論文では柔軟性側鎖を有する POSS 誘導体の合成と基礎的な物性から材料応用までの幅広い研究について述べている。エキシマー発光を利用した物性の評価により、柔軟な側鎖を有する POSS が持つ高効率な分子内相互作用や刺激応答性について見出し、これらの特性を生かした材料開発の可能性も示されている。また、ネットワーク構造を形成させることで低分子では識別が難しい物質の識別にも成功している。本博士論文における研究によって特異な構造を有する POSS 誘導体の基礎及び応用に繋がる知見が得られたと考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は剛直な三次元構造を有するかご型シルセスキオキサン骨格と柔軟性の側鎖を組み合わせるという着想により、種々のかご型シルセスキオキサン誘導体の物性や材料応用について調査したものである。本論文で述べられている結果について、その学術的意義をまとめると次の点が挙げられる。

1. 第1章から第3章では柔軟性側鎖を有するかご型シルセスキオキサンの分子内相互作用や刺激応答性について評価している。エキシマー発光やエキシプレックス発光をプローブとして利用することにより柔軟性側鎖を有するかご型シルセスキオキサンが高効率な分子内相互作用を発現することを示しており、かご型シルセスキオキサンの三次元構造に由来した特異な性質を見出している。また、側鎖間の相互作用を積極的に利用することにより刺激応答性を付与できることを示している。
2. 第4章と第5章では、柔軟性側鎖を有するかご型シルセスキオキサンの高効率な分子内相互作用に着目し、機能性材料の創出を検討している。第4章では各側鎖にリガンドを導入することにより協同効果を利用したアニオン蛍光センサーの開発を試みており、かご型シルセスキオキサンがキレート型リガンドを構築するための足場分子として有用であることを示している。第5章では、各側鎖に金属イオン錯体と配位するリガンドを導入することにより、分子内環化反応による多核錯体の合成を行っている。実際に亜鉛多核錯体の合成に成功し、本手法が多核錯体合成において有用であることを示しており、申請者独自の着眼点から見出されたものである。
3. 第6章では、柔軟性側鎖を有するかご型シルセスキオキサン誘導体の刺激応答性に着目し、固体蛍光センサーの開発を行っている。剛直な三次元骨格と柔軟性側鎖を兼ね備えた分子を設計することにより固体発光特性と刺激応答性を両立させることで固体蛍光センサーへの応用に成功している。
4. 第7章と第8章では、かご型シルセスキオキサン同士を架橋したネットワーク構造を用いることで特徴的な官能基を持たない物質の識別を可能とする蛍光センサーの開発を検討している。この手法により従来の低分子蛍光センサーでは識別が困難であった疎水性物質の識別に成功している。

本論文は、以上のようにかご型シルセスキオキサンの特異な三次元構造に着目しその特性が応用上価値あるものであることを示唆しており、学術上、実際上の両面から有機化学や高分子化学の分野に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3年2月20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。