

京都大学	博士 (工学)	氏名	中村 将志
論文題目	Creation of Luminescent Materials with Narrow Energy Gaps Based on Boron-Fused Azobenzene Complexes (縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を基盤とした狭エネルギーギャップ発光材料の創出)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、アゾベンゼンを基盤とした三座配位子をホウ素で縮環した「縮環型アゾベンゼンホウ素錯体」とそれらを主鎖に含有した共役系高分子の合成及び光学特性評価について報告しており、全 2 部 8 章から構成されている。近赤外をはじめとする長波長領域で発光する有機色素は有機発光ダイオードなどのエレクトロニクス分野に加え、生体イメージングや化学センサー、暗視技術といった様々な応用が期待されている。しかし、多くの発光色素は溶液状態では高い発光効率を示す一方、材料応用の際に想定される固体状態では、発光効率が大きく低下する濃度消光(ACQ)を引き起こす。発光の長波長化と ACQ の抑制を両立することは一般的に難しく、固体発光性と狭いエネルギーギャップを兼ね備えた新たな分子群の開発が求められている。本博士学位論文では、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体の構造的、電子的特徴に着目し、基礎化学的および材料化学的観点から、狭いエネルギーギャップを有する固体発光性の低分子・高分子材料の開発に取り組んでいる。その結果、ホウ素置換基やアゾベンゼン配位子の改変により、高分子の近赤外発光や低分子の結晶化誘起発光増強(CIEE)現象の更なる長波長化、固体発光性の高効率化、波長変換や刺激応答などの機能性の付与を達成している。加えて、当該ホウ素錯体の特異な固体発光性の起源解明を目指し、励起状態のダイナミクスや、結晶中の分子間相互作用が発光性に及ぼす影響を明らかにしている。</p> <p>第 1 部は第 1 章から第 5 章までで構成されており、π 共役系に対し垂直に張り出すホウ素上の置換基に着目し、近赤外発光性高分子の更なる機能化を目的としている。</p> <p>第 1 章では、ホウ素置換基の立体障害を高め、固体発光性への影響を評価している。新たに開発した Grignard 試薬を用いた合成手法により、嵩高さを系統的に変化させた種々の置換基の導入に成功した。光学測定の結果、ビチオフェンとの交互共重合体では、最も嵩高い置換基を有する高分子が最も優れた固体発光効率を示した。また、シクロペンタジチオフェンとの交互共重合体では、最大発光波長 900 nm を超える固体発光を達成している。</p> <p>第 2 章では、ホウ素上にメチル基を導入することで、溶液状態よりも高い固体発光効率を示す凝集誘起発光増強(AIEE)特性を高分子に付与できることを見出している。得られた高分子の薄膜は、近赤外領域で 10% を超える絶対発光量子収率を示し、溶液状態と比べて倍増することが明らかになった。ACQ 性の高分子との比較により、導入したメチル基が AIEE 性の発現に重要であることを見出している。また、ACQ 及び AIEE という対照的な物性を反映した、温度変化に対する発光の多段階応答挙動についても考察している。</p> <p>第 3 章では、ホウ素置換基の誘起効果により電子アクセプター性を高め、共役系高分子の発光波長への影響を評価した。先行研究で用いたフッ素基よりも電子求引性の高いトリフルオロメチル基を導入することで、より低い最低空軌道(LUMO)準位を有するホウ素錯体を得た。フッ素化されたアゾベンゼン配位子に本章の分子設計を適用することで、LUMO 準位は最大で -4.42 eV まで低下し、共役系高分子の最大吸収・発光波長を、1000 nm 以上の波長域である第二近赤外領域まで拡張可能であることを明らかにしている。</p>			

第4章では、ホウ素上にピレンを導入した共役系高分子を合成し、紫外-近赤外波長変換能について評価している。その結果、ピレンから高分子主鎖への定量的なエネルギー移動とピレンに由来する紫外線吸収能の増大に基づき、ホウ素上にフェニル基を有する高分子に比べ、紫外光励起時の近赤外発光強度を増幅させることに成功した。また、ピレンの置換位置に応じて主鎖との立体障害が変化し、それが発光効率に顕著な影響を及ぼすことを見出している。

第5章では、クリックケミストリーを利用したホウ素置換基の重合後修飾と、反応性基質を用いた導入ユニットの放出について報告している。重合後修飾は定量的に進行し、修飾後も近赤外発光性を維持することを確認した。塩基やラジカルを作用させることで、ホウ素部位を起点とする導入ユニットの放出とそれに伴う近赤外発光性の変化を誘起できることを見出した。以上の研究結果は、近赤外発光性の共役系高分子を用いた刺激応答性セラノスティクスシステムの新しい設計指針を示唆する結果である。

第2部は第6章から第8章までで構成されており、配位子の改変や分光学的アプローチを用い、ホウ素錯体の構造物性相関や、特異な固体発光現象の詳細なメカニズムについて論じている。

第6章では、ホウ素縮環部位が一つの単核ホウ素錯体と、それを対称に拡張した二種類の二核ホウ素錯体を合成し、励起状態ダイナミクスの比較を行っている。単核錯体は溶液状態で発光を示さない一方、二核錯体は複数の窒素-窒素二重結合を介して π 共役系が拡張し、吸収発光が長波長シフトすることに加え、溶液状態でも明確な発光性を示すことが判明した。過渡吸収測定により、単核錯体でのみ励起状態での大きな構造変化と数十 fs オーダーの高速失活が観測された。これは先行研究における理論計算の結果を実験的にサポートするものである。また、ホウ素上の二つのフッ素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。その結果、anti 体のみ赤色及び近赤外領域で CIEE 性が発現することを見出している。

第7章では、CIEE 性を有する種々の縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を用い、輻射過程の寄与を見積もるための新たな評価系を構築している。77 K における孤立状態と結晶状態を比較することで無輻射過程の寄与を最小化した結果、結晶中の分子間相互作用による明確な輻射過程の加速効果が示唆された。この手法は、CIEE のメカニズム解明に新たな観点をもたらすものである。

第8章では、電子供与性のアミノ基をアゾベンゼン配位子に修飾することで CIEE の長波長化に取り組んだ。その結果、得られた結晶はホウ素縮環部位との push-pull 効果により吸収・発光が長波長化し、680-690 nm の深赤色領域において、絶対発光量子収率 10%前後の CIEE を観測した。また、アミノ基の置換位置を変えると、CIEE 性が消失し発光を示さなくなることが明らかになった。結晶構造解析の結果から、CIEE 性の異性体は ACQ 性のものに比べ、結晶密度が高く、 π 平面の重なりが小さい結晶構造であることが判明した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体を基盤とした狭いエネルギーギャップを有する低分子材料、及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。当該ホウ素錯体の特異な固体発光性、及び高分子のビルディングブロックとしての構造的、電子的特徴に着目し、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通りである。

1. 第 1 章から第 5 章では、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体のホウ素置換基修飾による、近赤外発光性高分子材料の高機能化を目指している。Grignard 試薬や有機トリフルオロボラート塩等の、汎用的な試薬を用いた新たな合成手法を確立し、ホウ素置換基の多様化に成功している。その結果、立体障害を増大させることによる固体発光性の向上、誘起効果による電子受容性の増強、主鎖との立体反発に起因した発光性の改変、溶解性の向上、エネルギー移動を利用した波長変換などを達成した。また、クリックケミストリーを利用した重合後修飾により、近赤外発光性を維持しつつより広範な機能性ユニットを原理的に導入可能であることを実証した。導入したユニットは、外部刺激を用いて放出でき、その挙動を近赤外発光の turn-off で追跡することが可能である。以上より、 π 共役系と直交したホウ素置換基が、高分子の基礎物性の制御、及び機能付与が可能な部位であることを見出すとともにセラノスティクス材料としての応用可能性を示唆する結果を得ている。
2. 第 6 章から第 8 章では、アゾベンゼン配位子の改変により、エネルギーギャップの狭い固体発光性低分子材料の創出、および当該ホウ素錯体が有する固体発光性、の起源解明を目指している。配位子の共役系を対称に拡張した二核ホウ素錯体やアミノ化した単核ホウ素錯体において、深赤色から近赤外領域での固体発光を見出している。また、溶液状態での消光メカニズムについての実験的な示唆を得ている。さらに、結晶中での分子間相互作用により発光性が増大する現象における輻射過程の寄与を見積もるための、新たな評価系を構築している。

本博士学位論文は、近赤外固体発光性高分子の有望なビルディングブロックであるとともに、単体で特異な固体発光性を持ち合わせる縮環型アゾベンゼンホウ素錯体について、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。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 6 年 1 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 1 4 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。