

氏名	Jinjia XU
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 7928 号
学位授与年月日	平成 28年 9月 23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

Fluorene based π -Conjugated System for Multifunctional Applications
(フルオレンを基体とした多機能性 π 共役系分子の構築に関する研究)

主査	筑波大学教授	博士(工学)	竹内正之
副査	筑波大学教授	工学博士	三木一司
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	内藤昌信
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	山本洋平

論文の要旨

π 共役系分子種は π 電子が広域に非局在化しているため電氣的、光化学的に優れた特性を有しており、環境・エネルギー、情報通信やナノエレクトロニクス分野における基盤物質・材料として強く期待されている。これらの応用には π 共役系分子種の分子内、分子間ともに光学的、電気化学的な物性のチューニングが重要な課題の一つだと考えられ、置換基導入による光学的特性の制御や集積を指向した分子周りのデザインも重要となっている。フルオレンは高い平面構造をもち、有機合成化学的な修飾による光学特性のチューニングが容易であり、また、その高い発光量子収率から魅力的な物質として多くの系で利用されている物質の一つである。審査対象論文では、フルオレン誘導体、フルオレン系オリゴマー、フルオレン類縁体の新たな光物性を引き出すこととその集積構造における機能化を中心課題として検討を行った結果が述べられている。

Chapter 1 では、シンプルなフルオレン誘導体が、室温、溶液中でリン光発光を示すことを新たに発見し、詳細に検討した結果が詳述されている。フルオレンの 7 位に臭素基、2 位にホルミル基が導入されたフルオレン誘導体、7-ブロモ-9,9-ジドデシルフルオレン -2-カルボアルデヒド(Br-FL-CHO)では、臭素による重原子効果とホルミル基の導入による項間交差の促進、フルオレンの剛直な骨格による無輻射失活過程の抑制、によりリン光発光が期待される分子設計である。脱気したクロロホルム溶液、298 Kにおいて 300 nm で励起することにより、358 nm(青色発光)ならびに 500 nm(緑色発光)に極大発光を与えるスペクトルが得られたこと、酸素存在下では緑色発光は完全に消失するが青色発光は維持されること、500 nm の発光が溶媒依存性ならびに濃度依存性もないこと、また発光寿命が 1.05 ns(358 nm)、355 ns(500nm)であることから、500nm での発光はリン光であるのに対し、358 nm の発光は蛍光に起因すると考

察されている。絶対リン光量子収率は脱気クロロホルム溶液(298 K)において5.9%、2-メチルテトラヒドロフランガラス中(77K)で35%であり、溶液中でリン光発光を示す極めて珍しい化合物であることを明らかにしている。ポリメタクリル酸メチル中においては、大気中においてもそのリン光が数ヶ月後においても確認されている。Br-FL-CHO が室温、溶液中あるいはポリマーマトリックス中で機能する純有機リン光物質として希有な存在であることを明らかにしている。

Chapter 2 では、ドデシル基を9,9'位に、*N*-メチルアミノメチル基を末端に導入したオリゴフルオレン誘導体(OF)を設計し、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)を利用した多色発光システムの構築とそのポリアニオンセンシング能が検討されている。OFは、再沈殿法により水分散性の平均粒径83 nmを有するカチオン性ナノ粒子(OFN)与えた後も強い青色発光が420 nmあたりに観測されたことから、本検討には有効なプラットフォームであることが示された。さらに OF のオリゴフルオレン骨格ならびにドデシル基が提供するナノ粒子内部の疎水的な環境を利用したナノ粒子への赤色発光色素(DCM)の内包、また表面電荷を利用したアニオン性緑色発光色素(PS)の表面への吸着を利用することにより、赤-緑-青(RGB)の異なる発光色素を集積した系が水中において構築されうることを、発光スペクトル解析、蛍光寿命、動的光散乱測定、表面電位の測定から詳細に検討されている。ナノ粒子内部の DCM ならびにナノ粒子表面の PS へは高効率かつ独立して OF からの FRET が起こるため、その比を変えることにより 3 色素からの発光色混合、すなわち発光色チューニングが可能であることも見出し(OF:DCM:PS = (1:0:0) 青色、(1:0.04:0) 赤色、(1:0:0.02) 緑色、(1:0.04:0.008) 白色、(1:0.04:0.006) 黄色)、アニオンセンシング能検討へと結びつけている。特に白色発光に設定された OF-DCM-PS ナノ粒子においては、表面のアニオン性色素の吸着に摂動を与えることの出来るポリアニオン種(ヘパリン、アルブミン、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸)を高感度かつレシオメトリックにセンシング可能であることを発光スペクトル変化、検出限界値とともに議論している。特にヘパリンに対しては検出限界が8 ng/mL であり、ヘパリン結合性タンパク質に比肩するセンシング能を示している。彩度の点で低いバックグラウンドを持つ白色発光ナノ粒子は、対象物質の与える摂動に対して顕著な発光色変化を示すことから、生体関連アニオン種の新たなセンシング材料として期待される。

Chapter 3 では、フルオレンならびにその π 共役系を拡張した類縁体インデノフルオレンジオンに弱い電子供与部位としてジアルコキシフェニル基を導入してD-A-D(ドナー - アクセプター - ドナー)構造とすることにより(それぞれ FO ならびに IFO)、マイクロ環境に応答して発光特性が変化あるいはスイッチする発光性色素の開発が行われている。IFO は、溶媒の極性を変化させると、吸収スペクトルにおいて分子内電荷移動(ICT)吸収帯が高極性溶媒では長波長シフトし、一般的な正のソルバトクロミズムを示した。それに対し、発光スペクトルはジメチルホルムアミドでは436 nmに極大発光波長を示す青色であり、*p*-キシレン(530, 610 nm)あるいはメチルシクロヘキサン(585 nm)で観察される ICT 発光帯の赤橙色とは異なり、通常ではみられないソルバトフルオクロミズムを示す事を新たに見出している。フルオレンの最低励起状態は溶媒の極性によりスイッチし、非極性溶媒中では $S_1(n-\pi^*)$ 、極性溶媒では $S_1(\pi-\pi^*)$ 状態となることが報告されており、IFO においてもジメチルホルムアミド中で $S_1(\pi-\pi^*)$ へとスイッチしたものと考察されている。さらに *p*-キシレン-ジメチルホルムアミド(4:1)の混合溶媒においては白色発光を示すこと、またポリスチレン、ポリスルホンなどのポリマーマトリックス中においてもマイクロ極性を反映した発光挙動を示すことを明らかにした。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

共役系分子を基体とした発光性分子の応用には、所望の光物性を引き出す事を可能とする分子デザインが必要となる。本論文では、フルオレンをモチーフとして、これまで見出されなかった室温リン光発光物質の発見、FRET を利用した多色素系発光系の構築とその生体関連アニオンに対するセンサ材料応用、D-A-D 構造を有するインデノフルオレンジオンのマイクロ環境応答発光挙動、について検討がなされ、それぞれの挙動についても詳細に議論されている。本論文で著者が新たに示したデザインコンセプトならびに合成されたフルオレン誘導体ならびにフルオレン類縁体は、今後の有機エレクトロニクス分野の発展に寄与するものと考えられる。

〔最終試験結果〕

平成 28 年 9 月 1 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。