HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Large Structural Change of Aggregation-Induced Emission (AIE) Molecules in the Excited State [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	町田, 崇
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14257号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79558
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takashi_MACHIDA_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　　町田　崇

学　位　論　文　題　名

Large Structural Change of Aggregation-Induced Emission (AIE) Molecules in the Excited State
（励起状態における凝集誘起型発光（AIE）分子の大きな構造変化）

近年、有機 EL に代表されるような有機電子デバイスの開発のため、デバイス中でも高い発光効率を維持できる蛍光分子が求められている。しかし、従来用いられてきた蛍光分子は剛直な π 平面骨格を有するため、溶液中では強く発光するが、高濃度溶液中や固体状態などの凝集状態では分子間のスタッキングが原因で発光効率が減少してしまう(ACQ: aggregation-caused quenching)。一方、2001 年に Tang らによって報告された凝集誘起型発光(AIE)分子は、従来の π 平面型の蛍光分子とは逆に、溶液中では全く発光しないが固体状態では強く発光するため、有機 EL、バイオイメージング、蛍光センサーなどの分野で特に注目を集めている。

AIE のメカニズムは発見当初から注目されてきた。Tang らは AIE 分子が高粘度溶液中、低温状態、高圧下などでも強く発光することから、分子内回転運動の制限(RIR: restriction of intramolecular rotation)による機構を提唱した。しかし、分子内回転のような小さな運動は凝集状態でも起こりうる上に、回転部位を持たない AIE 分子も多数発見されていることから、包括的な機構解明が検討されている。特に、ごく最近では量子計算を用いた AIE 分子の励起状態の探索によって、AIE 分子が溶液中、励起状態では大きな構造変化を示す事が明らになっている。本研究では、励起状態における AIE 分子の大きな構造変化に注目し、実験的手法及び量子計算を用いて、構造変化と発光特性の関係を明らかにした。

本論文は序論と結論を含む全七章から構成される。第一章では、従来の AIE 分子の研究について概説し、問題点を提示することで、本研究の位置付けを明らかにした。

第二章では、代表的な AIE 分子であるテトラフェニルエテン(TPE)の AIE 挙動が、RIR ではなく、より大きな構造変化の制限に起因することを立証するため、室温で液体状態の TPE 誘導体を合成し、固体状態の TPE と発光特性を比較した。通常、液体状態では分子間の相互作用が減少するため RIR は緩和されるが、合成した液体型 TPE は固体状態の TPE よりもむしろ高い発光効率を示した(Figure 1)。これは、RIR が TPE の AIE 挙動とは無関係である事を示唆しており、同時に、AIE 分子においても ACQ が起こる事が明らかになった。

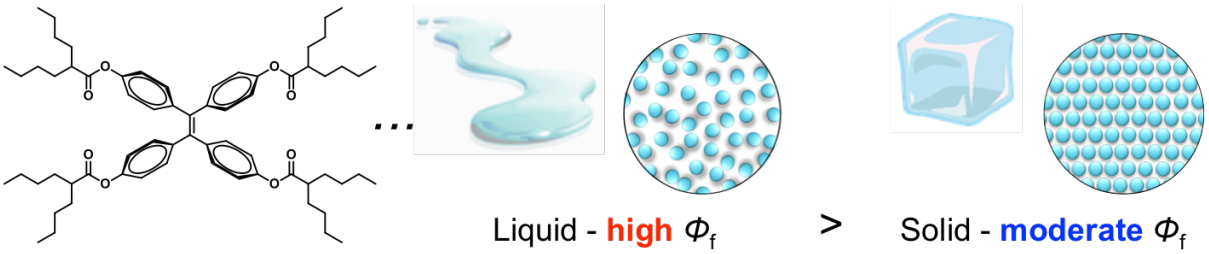

Figure 1. Schematic diagram of Chapter II.

第三章では、TPE が励起状態でどのような構造変化を経ているか確認するため、TPE の *E-Z* 異性体を合成し光異性化挙動と発光特性の関係を検討した。実験の結果、TPE の光異性化と発光は相反関係にあり、異性化が観測可能な条件では非発光性に、異性化が阻害される条件では発光性になった。中心の C=C 結合の変化に注目し量子計算を行ったところ、励起状態では C=C 結合がねじれた構造が安定となり、この構造変化によって溶液中では消光することが明らかになった(Figure 2a)。

第四章では、TPE のビシナル位のフェニル基を柔軟なオリゴエチレングリコール(OEG)鎖で連結し、OEG の長さや連結部位(*p*, *m*, *o* 位)を変化させることで、OEG の連結様式が C=C 結合のねじれに及ぼす影響を考察した。実験の結果、短い鎖や *o* 位で連結した TPE は溶液中でも発光した。これは量子計算により求められた励起状態における C=C のねじれの程度と相関があり、励起状態において C=C のねじれが一定以上制限されると、溶液中でも発光し、制限が緩いと通常の AIE 分子と同様に溶液中では発光しない事が明らかになった(Figure 2b)。

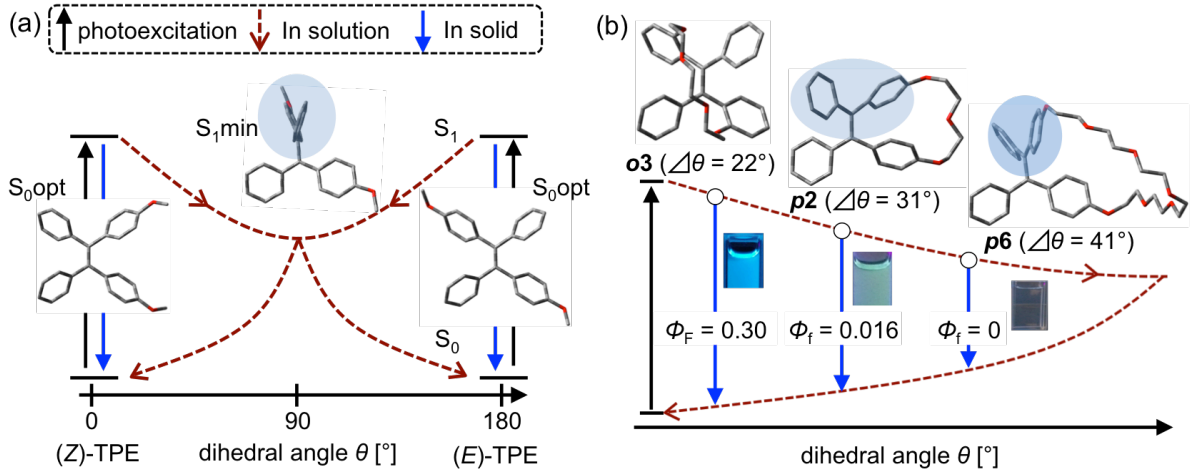

Figure 2. Schematic diagrams of (a) Chapter III and (b) Chapter IV.

第五章では、AIE 分子として知られるホスフィンの励起状態での構造変化について検討した。*P*-キラルなホスフィンに光照射を行ったところ、溶液中では迅速にラセミ化が起こり、*P* 周りの四面体反転が AIE 挙動に関与していると予想できた。実際に、四面体反転の障壁を計算したところ、励起状態では反転障壁が大きく減少しており、光照射によって四面体反転が促進される事が明らかになった(Figure 3)。ホスフィンが励起状態において四面体反転を示すことは、本研究で初めて観測された。

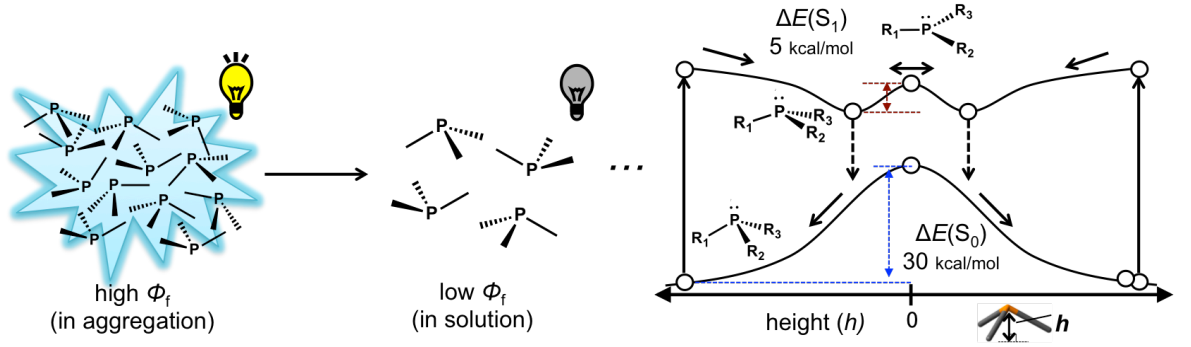

Figure 3. Schematic diagrams of Chapter V

第六章では、第二章から第五章までの研究を総括し、今後の研究の展望を述べた。本研究では、励起状態における分子の大きな構造変化が AIE 分子の発光挙動に密接に関与する事を明らかにしており、本成果は、新たな AIE 分子の開発だけでなく、第五章のように未知の励起状態の現象の解明につながると期待される。