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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　町田　崇

審査担当者
主査　教授　武次 徹也
副査　教授　佐田 和己
副査　教授　長谷川 靖哉
副査　教授　鈴木 孝紀

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）

有機電子デバイスの開発のため、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平面骨格を有し、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では、分子間のスタッキングが原因で発光効率が大きく減少する。これに対し 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分子であり、有機発光素子、バイオイメージングなどの分野で注目を集めている。発光機構としては分子内回転運動の制限による機構が提唱されてきたが、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 分子が多数見つかっていることから、包括的な機構解明が検討されるようになってきた。
このような状況のもと、本論文は励起状態における AIE 分子の分子構造の大きな構造変化に注目し、実験的手法及び量子化学計算を用いて、構造変化と発光特性の関係を明らかにすることを目的としている。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ている。
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 挙動がより大きな構造変化の制限に起因することを明らかにするため、 室温で液体の TPE 誘導体を合成し、液体状態と固体状態における発光特性を比較している。室温で液体状態である TPE 誘導体が固体状態よりも高い発光効率を示すことを明らかにし、分子内の回転が TPE の AIE 挙動とは無関係であることと AIE 分子においても固体状態では凝集による消光を新たに明らかにして、新しい液体の発光材料の創出に寄与している。
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、二置換の TPE 誘導体について構造異性体の関係にある E 体と Z 体を合成し、その発光特性を評価している。その結果、光異性化挙動と発光特性が相反関係にあり、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ることを明らかにしている。炭素-炭素二重結合の変化に注目した量子計算からは、励起状態において炭素-炭素二重結合がねじれた構造が安定となり、この構造変化を経ることにより、溶液中では消光が起こることを明らかにしている。これは TPE の発光機構に対する重要な示唆と思われる。
第四章では、TPE の二つのフェニル基を柔軟なオリゴエチレングリコール鎖で連結し、そ の長さやフェニル基との連結位置を変化させることで、連結による炭素-炭素二重結合のねじれに及ぼす影響と発光挙動について検討している。短い鎖やオルト位で連結した場合、溶液中でも発光することを明らかにし、計算・実験の両面から炭素-炭素二重結合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ことを明らかにしている。これらの結果は AIE 分子を設計する上で重要な知見である。
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ている。P-キラルなホスフィンに光照射を行ったところ、P 周りの四面体反転を通して、溶液中で迅速にラセミ化が起こり、それが消光過程であること、また、計算からは励起状態での四面体反転の障壁が基底状態に比べて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ことが示され、ホスフィン

の四面体反転の光化学を実験および計算の両面から明らかにしている。これらはホスフィンの光化学の新しい AIE 挙動の機構解明につながった。
第六章では、第二章から第五章までの研究を総括し、励起状態の量子化学計算を基礎とする AIE 分子の分子設計法を示し、今後の研究の展望を述べている。
これを要するに著者は、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ことを明らかにし、発光性の機能性物質のデザインとして重要かつ価値ある知見を得ている。これらの成果は構造有機化学や有機光化学の分野へ貢献するところ大なるものがある。
よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があると認める。