



Title	Supramolecular Approach for Tuning Fluorescence Properties of Bisaminophenylanthracene in Solid State
Author(s)	杉野, 光彩
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34499
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (杉野 光彩)	
論文題名	Supramolecular Approach for Tuning Fluorescence Properties of Bisaminophenylanthracene in Solid State (超分子のアプローチに基づく ビスアミノフェニルアントラセン結晶の発光特性変換)
論文内容の要旨	
本博士論文は、分子集合状態と固体発光特性との相関を明らかにし、自在に発光特性をデザインする手法の創製を目的として非共有結合によって様々な集合体を構築する手法を用いた。具体的にはビスアミノフェニルアントラセンを発光分子として、第二成分を加えた有機結晶を設計し用いた。 第二成分（有機溶媒分子・鉱酸・スルホン酸）は配列制御を担う部位として用い、発光部位と配列制御部位をそれぞれ分担させた。これらは分子間で働く非共有結合に基づいて自己集合するため、第二成分を変化させるだけで様々な分子配列が得られる。また、有機溶媒分子の多くは酸素原子を含むため、アミノ基との水素結合に伴い包接結晶を形成すると考えられる。さらに、鉱酸およびスルホン酸は、アミノ基と電荷補助型の水素結合に伴う有機塩結晶を形成する。したがって、ビスアミノフェニルアントラセンを用いることで、異種同士で形成する水素結合の強さの違いを利用した分子集合体の設計も可能であり、単一分子では発揮できない多彩な固体発光特性の創出が期待できる。 本研究では発光性有機分子と第二成分を用いて、同一の発光性有機分子から固体発光特性を静的および動的に変調させることを達成した。その成果について以下に示す。 諸言では、本研究の拝啓および目的、意義について述べた。 第一章では、1,8-ビス-4-アミノフェニルアントラセン（1,8-BAPA）のゲスト依存的な発光強度について述べた。1,8-BAPAは両親媒性の包接空間を構築することで様々なゲストを取り込むことが可能であり、非常に高い包接能を有することを明らかにした。また、ホスト-ゲスト相互作用の強さやゲストの充填率の違いを認識して発光強度を変化させていることを示した。 第二章では、9,10-ビス-4-アミノフェニルアントラセン（9,10-BAPA）と溶媒分子からなる包接結晶が、脱離吸着により動的な発光変換を示すことについて述べた。9,10-BAPAはゲストに応じて取り込む層を変化させる柔軟なホストフレームワークを持ち、発光色調と発光強度を可逆的に変化させていることを示した。 第三章では、9,10-BAPAと鉱酸からなる塩を作成し、エキシマー発光に適したアントラセン配列について述べた。9,10-BAPAは立体障害により通常ではアントラセン部位同士の近接が困難な分子であり、単体では青色の発光を示す。鉱酸同士の強固な水素結合を用いて9,10-BAPA間を引き寄せることで青緑色のエキシマー発光を示した。 第四章では、9,10-BAPAと次亜リン酸からなる塩が、第三章の結果よりもさらに近接効果を示すことについて述べた。9,10-BAPAは次亜リン酸との強固な水素結合を形成することで強く引き寄せられ、黄色の発光を示した。さらに水に应答して動的に発光が青緑色へ変化したことから、水分子が発光部位の近接化を緩和していることを示した。 第五章では、1,5-ビス-4-アミノフェニルアントラセン（1,5-BAPA）と鉱酸やスルホン酸からなる塩について述べた。1,5-BAPAは結晶状態になると、アントラセン部位がπ-π相互作用を形成するため消光する。これに対して、鉱酸やスルホン酸を用いることでπ-π相互作用が緩和され蛍光性が回復するだけでなく、緑色から赤色の幅広い発光変調を示した。さらに、化学刺激による動的な発光挙動も見られたことから、機能性材料としての可能性を示した。 総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (杉 野 光 彩)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	伊 東 忍
	副 査	教授	金 谷 茂 則
	副 査	教授	福 住 俊 一
	副 査	教授	菊 地 和 也
	副 査	教授	高 井 義 造
	副 査	教授	渡 部 平 司
	副 査	教授	兼 松 泰 男
	副 査	准教授	藤 内 謙 光

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、分子集合状態と固体発光特性との相関を明らかにし、自在に発光特性をデザインする手法の創製を目的としている。本研究では、ビスアミノフェニルアントラセンと第二成分からなる有機結晶を用いて、水素結合の強さの変化を利用して分子集合および発光特性の変調を達成している。また、第二成分を用いることで同一の発光性有機分子から様々な固体発光特性を示す有機結晶の作成が可能であることを実証している。本論文の主な成果を次に要約する。

(1) 1,8-ビス-4-アミノフェニルアントラセン (1,8-BAPA) と有機溶媒からなる包接結晶について調査を行い、ゲスト依存的な固体発光強度を示すことを見出した。1,8-BAPA は両親媒性の包接空間を構築することで様々なゲストを取り込むことが可能であり、非常に高い包接能を有していた。また、ホスト-ゲスト相互作用の強さやゲストの充填率によってホストフレームワークが内側から安定化され、発光強度が向上することを明らかにした。

(2) 9,10-ビス-4-アミノフェニルアントラセン (9,10-BAPA) と溶媒分子からなる包接結晶を用いて、ゲスト分子の脱離吸着と交換に基づいた多段階の発光スイッチングシステムの構築を達成した。9,10-BAPA はゲストに応じて取り込む層を変化させる柔軟なホストフレームワークを持ち、発光色調と発光強度を可逆的に変化させていた。また、このシステムは全ての段階で結晶性を保持しながら、可逆的な発光色調および発光強度の変換が可能であることを実証した。

(3) 9,10-BAPA と鉍酸からなる有機塩結晶を作成し、エキシマー発光に適したアントラセン配列の構築を達成した。9,10-BAPA は立体障害により通常ではアントラセン部位同士の近接が困難な分子であり、単体では青色の発光を示す。一方、本系では鉍酸同士の強固な水素結合の形成に伴い 9,10-BAPA 間が近接化され、青緑色のエキシマー発光を示すことを実証した。本結果は、常温常圧下におけるアントラセンのエキシマー発光について詳細に議論した初めての例である。

(4) 9,10-BAPA と次亜リン酸からなる有機塩結晶を用いて、積極的な近接効果を誘起させることに成功した。9,10-BAPA は次亜リン酸との強固な水素結合を形成することで強く引き寄せられ、 π - π 相互作用に伴う黄緑色の発光を示した。これまで π スタッキングは困難であるとされてきた 9,10-BAPA の知見をくつがえすものである。また、水に応答して動的に発光が青緑色へ変化したことから、水分子が発光部位の近接化を緩和していることを示した。さらに、水蒸気暴露による刺激応答性を示したことから、強い水素結合をもった塩の結晶であっても外部刺激応答的な特性を与えることが可能であることを実証した。

(5) 1,5-ビス・4-アミノフェニルアントラセン (1,5-BAPA) と鉍酸やスルホン酸からなる塩について述べた。1,5-BAPA は結晶状態になると、アントラセン部位が π - π 相互作用を形成するため消光する。これに対して、塩形成により発光部位の近接度合を調整することで蛍光性の誘起と発光特性の制御を達成した。さらに、化学刺激による動的な発光挙動も見られた。これらの結果より、電荷補助型水素結合を用いて分子配列を調整する手法が、目的の固体発光特性を得るための手段として有用であることを実証した。

以上のように、本論文は水素結合の強さに基づく結晶構造の設計を行うことで、単一分子ではなし得なかった発光特性の創出を達成している。その中で、ホスト-ゲスト間の弱い水素結合に基づく設計の場合は発光分子構造に支配された分子配列を形成し、塩形成による強い水素結合に基づく設計の場合は水素結合の強さが支配的に影響した分子配列へと変化することを見出している。さらにこの知見を利用し、外部刺激による動的な発光変調の設計および構築へと展開している。これらの成果は、超分子化学、有機固体化学、結晶工学、光化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。