



Title	Studies on Multistimuli-responsive Chromism of Vinylene-linked Bisflavin based on the Aggregation and Redox Properties
Author(s)	李, 子蒙
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92214
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 （ 李 子 蒙 (Li Zimeng) ）	
論文題名	Studies on Multistimuli-responsive Chromism of Vinylene-linked Bisflavin based on the Aggregation and Redox Properties (ビニレン架橋ビスフラビンの凝集及び酸化還元特性による刺激応答発光色変化に関する研究)
論文内容の要旨	
外部刺激に応答する発光材料は、有機ELやセンサー、光メモリーなどへの応用が期待されている一方、複数の外部刺激に応答して発光性を变化させる分子の設計は今だ確立されていない。本論文では、発光性を有する生体分子であるフラビンをビニレン架橋することでπ共役が拡張されたビスフラビンとし、この化合物が様々な化学的および非化学的条件下における複数刺激応答性クロミック特性を実現した。フラビンはイソアロキサジン骨格を有する3環性の化合物で多彩な酸化還元特性と強い発光性を有するため様々な応用が期待される分子であるが、一般的なフラビンの発光色は環境変化に対して変化せず、フラビン部位に基づく刺激応答性発光色変化の報告はほとんど無い。一方、本論文ではビニレン架橋ビスフラビンの拡張π共役系は、フラビンが元々有する2点での水素結合部位との相乗効果により、平面的な積層と直線状の水素結合による凝集が発現し、特異的な凝集挙動を実現することを見出した。この凝集挙動は、温度、濃度、溶媒などの複数の刺激に応答する蛍光スイッチとして機能し、さらにフラビン固有の酸化還元特性を利用した化学的刺激にも応答する。 本論文は4つの章から構成されている。第1章では、外部刺激に応答する刺激応答性発光材料の概要とそのメカニズムについて概説した。その後、代表的な多刺激応答性発光材料の分子設計戦略について述べた。 第2章では、ビニレン架橋型ビスフラビンの合成とその会合特性、および多刺激応答性発光について述べた。このビスフラビンは、物理的刺激として温度、濃度、溶媒に応答して凝集挙動が変化し、その会合挙動を濃度や温度を変化させた吸収、および発光スペクトル、また核磁気共鳴によって調査した。また、外部圧力として、気水界面上に分散させた膜状態に機械的圧力を加えることで積層状態が変化し、発光挙動を制御することも可能であった。さらに還元性を有する有害分子であるヒドラジン蒸気の化学的刺激によっても発光色を制御できる新規刺激応答性有機材料としての特性を示している。また本章ではこれらの発光挙動が発現するメカニズムについて、ビニレン架橋ビスフラビンが有する水素結合による一次元と、拡張されたπ共役の積層構造による凝集による発光色変化に関するメカニズムを提案し、議論している。 第3章では、ビニレン架橋型ビスフラビンに長鎖アルキル鎖を導入することにより、第2章で見出したビスフラビンの平面的な積層と水素結合性の凝集に加え、アルキル鎖のファンデルワールス相互作用により異なる凝集状態を導入することで達成した凝集誘起発光制御について報告し、そのメカニズムを議論している。低温と高濃度という2つの外部刺激は積層型とファンデルワールス型の2つの異なる凝集様式を誘起することで、発光スペクトルの変化はそれぞれ赤、および青側にシフトし、より複雑な凝集制御による発光性制御を達成した。 第4章では、フラビンの固体発光特性における発光性制御について述べた。フラビン類縁体は溶液中で効率の良い発光性を有する一方、固体状態で積層しやすいため非発光になりやすく、固体状態での発光性についてこれまでほとんど調査が行われていない。本章では発光性フラビンに対して立体障害となりうる置換基とハロゲン結合を誘起する臭素置換基を導入することで、固体状態でのπ-π積層を効果的に回避し、固体発光性を有するフラビンを見出した。加えて、置換基の回転に誘起される共役構造の変化を示し、温度の変化で発光色が変化することを見出した。本章ではこのフラビン誘導体の合成とその発光特性、加えてその固体発光色変化のメカニズムについて述べる。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (李 子 蒙)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	教 授	久 木 一 郎

論文審査の結果の要旨

本博士論文はビニレンで架橋されたビスフラビン誘導体の示す特異な凝集性に注目してその発光特性を様々な外部刺激に応答して変化させる新規材料に関する研究で、将来的な有機ELやセンサー、光メモリーなどへの応用が期待されている材料であり、この分子の研究結果を通して適用範囲の広い光センサー材料に関する分子設計指針を与えている。本博士論文では、発光性を有する生体分子であるフラビンをビニレン架橋することで π 共役が拡張されたビスフラビンとし、この化合物が様々な化学的および非化学的条件下における複数刺激応答性クロミック特性を実現している。

フラビンはイソアロキサジン骨格を有する3環性の化合物で多彩な酸化還元特性と強い発光性を有するため様々な応用が期待される分子であるが、一般的なフラビンの発光色は環境変化に対して変化せず、フラビン部位に基づく刺激応答性発光色変化の報告はほとんど無い。一方、本博士論文ではビニレン架橋ビスフラビンが温度、濃度、溶媒などの複数の刺激に応答する蛍光スイッチとして機能し、さらにフラビン固有の酸化還元特性を利用した化学的刺激にも応答する多種の刺激で発光色に変化する。本研究ではこの多刺激応答性光物性制御が、ビスフラビンが元々有する2点水素結合部位と、ビニレン架橋による拡張された平面積層が協奏的に働き、特異的な凝集挙動を持つことに由来することを明らかにした。刺激応答性を持たない生体分子であるフラビンに対して、 π 共役を拡張する形で架橋してビスフラビンとする分子設計が極めて多様な刺激応答性光物性制御能を付与できることを明らかにした本博士論文は生体親和性が高く、かつ安価なセンサーやイメージング材料の提供という点で極めて有用である。したがって、本博士論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。