

氏 名 中濱 龍源

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 記 番 号 第6592号

授 与 報 告 番 号 甲第3784号

学 位 授 与 年 月 日 平成 31年 3月 25日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項 該当者

Development of Molecular System with Efficient Fluorescence On/Off Switching
学 位 論 文 名 Behavior Based on Photochromism of Diarylethenes
(ジアリールエテンのフォトクロミズムに基づく効率的な蛍光オン/オフスイッチング挙動を示す分子システムの開発)

論文審査委員 主査 小島 誠也

副査 山田 裕介

副査 米谷 紀嗣

論文内容の要旨

フォトクロミック化合物の1種であるジアリールエテン (DE) は光照射に伴い、色だけでなく屈折率や誘電率、酸化還元電位などの様々な物性が可逆的に変化する。近年、DE のフォトクロミック反応を利用した蛍光 ON/OFF スwitching に注目が集まっており、光メモリなどのデバイスや超解像度イメージングへの応用に期待されている。本博士論文では、DE の可逆的な光異性化反応に基づいた蛍光の ON/OFF を高効率に光スイッチできる新規分子系の開発を目的として、新規蛍光物質の合成と解析および高効率な蛍光 ON/OFF スwitching システムの分子設計と新規物質創製に関して研究した成果を記述した。

本博士論文は、General Introduction および6章から構成されており、General Introduction では、DE のフォトクロミズムと蛍光特性に関する研究背景と本研究の目的についてまとめた。第1章では、有機蛍光分子の1種であるフルオレンにチオフェン誘導体を導入した数種の化合物およびそれらを酸化した化合物の合成および光学特性評価を行い、溶媒に依存せず強い青色蛍光を示すフルオレン誘導体を得た。第2章では、そのフルオレン誘導体と DE を側鎖に有するランダムおよび交互共重合体を合成し、それらの光学特性を比較検討した。交互共重合体はランダム共重合体よりもスitching速度および蛍光 ON/OFF のコントラストが向上し、分子配列を制御することで蛍光 ON/OFF スitching特性の高効率化に成功した。第3章では、ある種の DE の強いオレンジ

あるいは黄色の蛍光を示す2つの結晶多形を見出した。それらはともに結晶中で光反応せず、優れた強発光性物質として機能することを明らかにした。第4章では、そのDEの光異性体の結晶が可視光照射に伴い第3章とは異なる緑色の蛍光を示すことを見出し、蛍光色が結晶中の分子構造に大きく依存することを明らかにした。第5章では、そのDEの末端に種々のアルキル鎖を導入することで、固体発光色の制御に成功した。第6章では、再沈殿法により作成した2種類のDEからなるナノ粒子を用いることで高効率な蛍光ON/OFFスイッチング特性と分子系の構築の簡便化の両立を達成した。さらに、理論的なモデルシミュレーションを用いて蛍光ON/OFFスイッチング特性に対する蛍光色や分子の比率の依存性の定量的な評価に成功した。

以上のように、高効率な蛍光ON/OFFスイッチングを示す分子系および有機蛍光分子に関する新しい知見が得られた。

論文審査結果の要旨

蛍光のON/OFFを示す材料は光メモリ素子や超解像度イメージングの蛍光色素などに利用できることから近年非常に注目されており、その材料の分子設計や合成手法が種々提案されている。その中でも、光によって可逆的に分子構造変化を示すフォトクロミズムを利用した蛍光のON/OFFに関する研究が盛んに行われている。しかし、瞬時にON/OFFスイッチングのできる系の設計は十分には行われていない。本博士論文の著者は、蛍光分子とフォトクロミック分子を結合させた系や混合したナノ粒子系を検討し、分子配列や分子間距離を巧みに制御することにより、フォトクロミック反応に伴う高速な蛍光ON/OFFスイッチングの実現に成功し、序章および第1章～第6章からなる博士論文にそれらの研究成果をまとめている。

まず、序章では、ジアリールエテン (DE) のフォトクロミズムと蛍光分子の特性について述べ、本研究の目指す高効率な蛍光ON/OFFスイッチングの目的についてまとめている。第1章および第2章では、蛍光分子であるフルオレン誘導体を新規に合成し、その蛍光分子およびDE分子の両モノマーの合成、さらにはそれらのランダム共重合体および交互共重合体を合成している。それらの共重合体の分子配列が異なるため、フォトクロミック反応に伴う蛍光のON/OFFの効率が異なることを見出している。交互共重合体においては、スイッチング速度が高く、蛍光ON/OFFのコントラストが向上し、分子配列の制御が蛍光ON/OFFスイッチング特性に大きく影響していることを明らかにしている。第3章～第6章では、蛍光性のDEを蛍光物質として用いてナノ粒子系での蛍光のON/OFFスイッチングを試みている。まず、蛍光性のDEが溶液中に比べて結晶状態において高い蛍光量子収率を示すことを見出し、それが優れた強発光性物質として機能することを明らかにしている。蛍光性のDEが結晶多形を有することを見出し、分子間相互作用が蛍光色に大きく影響していることを明らかにしている。さらに、蛍光性のDEとフォトクロミック特性を有するDEからなるナノ粒子を作製し、高効率な蛍光ON/OFFスイッチングに成功し、高速な蛍光ON/OFFスイッチングの分子系を構築している。理論的なモデルシミュレーションを用いて蛍光ON/OFFスイッチング特性に対する蛍光色や分子の比率の依存性を定量的に評価し、分子設計指針を確立している。

以上のように、本論文の著者は、高効率な蛍光ON/OFFスイッチングを示す分子系および有機蛍光分子に関する新しい知見を得ており、材料化学分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格を有するものと認める。