

令和 2 年 4 月 17 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03067

研究課題名(和文)13族元素の高周期化による新奇光機能性高分子の創出

研究課題名(英文)Development of optically-functional polymers containing group 13 elements

研究代表者

田中 一生 (TANAKA, KAZUO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90435660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：高周期元素の錯体を含む高分子の合成を行い、新奇光学特性を発見した。具体的には、錯体中の元素を同族元素で置き換えることで、得られる高分子の電子物性の比較することで、特に長周期元素と共役系の醸し出す新物性に関する知見を得た。本研究より、近赤外発光、固体発光、凝集誘起型発光性共役系高分子、多種類の刺激に応答する発光性高分子など、高分子では僅少な発光材料を開発することができた。また、軌道対称性制御による発光スイッチング、励起駆動型配位子開裂機構を経る発光など、新奇の光化学的プロセスを確立することができた。高周期元素に特有の物性を利用することで、様々な機能性発光材料を得ることにつながった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

元素と共役系が醸し出す特異な電子物性に由来する光物性の機構解明を行うことで、新奇の電子構造や励起状態に関する基礎的知見が得られる。これらのことから光機能性材料の設計においてヘテロ元素導入が有効な戦略であることを示すことができる。また、励起状態における電子状態の量子化学計算の分野に対して、本研究よりヘテロ元素含有共役系に関する情報を提供することができ、計算科学の進歩に貢献ができる。共役系高分子は太陽電池や有機ELにおいて高効率な材料として注目されており、特に、無機元素を利用した機能性高分子材料開発という世界的に競争の激しい分野において、本研究成果は日本がイニシアティブをとることに貢献できる。

研究成果の概要(英文)：We prepared the series of conjugated polymers containing heavy atoms and found their unique optical properties. By replacing the central atom to other types of elements in the complexes, we gathered information on the effect of electronic structures. Consequently, we can obtain various luminescent materials, such as solid-state luminescent polymers, near-infrared emissive materials, aggregation-induced emission-active polymers, stimuli-responsive materials. Furthermore, we can establish new concepts for precisely controlling electronic states based on the perturbation of symmetry of electronic orbitals by the complexation and luminescence via the excitation-induced bond cleavage process. In summary, we are able to discover new optically-functional materials having unique properties originating from intrinsic characteristics of heavy atoms.

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：共役系高分子 発光 高周期元素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子主鎖上に電子が非局在化した共役系高分子は、優れた発光特性や高いキャリア移動度を示すものが多いことから、有機光・電子材料や素子構築において有用な物質である。この共役系中にヘテロ元素を組み込むことで、元素特有の機能に由来する物性が得られることがある。特に申請者はこれまでに、ホウ素含有共役系高分子より数々の優れた光学・電子物性を見出ししてきた。さらに近年、ホウ素が属する 13 族元素において、元素を長周期化することでさらに特異な物性が得られてきた。

まず、ホウ素を主鎖共役に導入した先駆的な研究例として、立体置換基により安定化された 3 配位のホウ素を含む共役系高分子中の合成が挙げられる (Chujo *et al.* *JACS* 1998, 5112)。ホウ素の空の p 軌道を介した主鎖共役において 3 配位ホウ素の電子受容性とフルオレンなどの電子供与性ユニットとの相互作用により、分子内電荷移動(CT)に起因する高輝度発光が観測された。次に、4 配位のホウ素錯体は、優れた発光特性と安定性を示すものが多く、実際にそれらを含む高分子からも多様な発光特性が得られている。例えば、BODIPY と呼ばれるホウ素錯体を含む高分子は、置換基修飾により近赤外領域でも強い発光を示すことや、特に有機 EL 素子で重要である電子輸送材料としても有用性が高く、汎用的に使われている Al 錯体の結晶層よりも低電圧で高い輸送能を塗布フィルムで示すことができた。さらに最近、共役系高分子の発光材料への応用において重大な制限となっている濃度消光の問題に対して、ホウ素錯体を用いることで克服できる可能性が出てきた。一般的な有機発光色素は溶液でのみ強い発光を示すが、逆にある種のホウ素錯体は凝集状態でのみ発光する(凝集誘起型発光、AIE)という性質を有していることが発見された。また、これらの骨格により AIE 性共役系高分子という僅少な材料が得られ、刺激応答性固体発光材料として様々な応用が可能であることも分かった。

長周期元素導入により、多くの場合、重原子効果によるりん光発光性の付与が観測されている。例えば、Swager らは白金ジケトネート錯体を共役系高分子中に導入し、りん光発光材料について報告している(*JMC* 2005, 2829)。これら是有機 EL 素子における発光層として有望な物質である。ここで、申請者はホウ素と同じ 13 族のガリウム錯体を共役系高分子に導入した。ガリウム導入により錯体が歪むことで物性が変化することが確認され、特にフィルム状態ではガリウム錯体部位での凝集が観測され、発光特性の変化がみられた。以上、りん光発光以外の高周期元素の特徴を反映した物性が高分子からも見出されてきており、新奇の光機能性材料創出のための候補物質としての可能性が示唆されている。元素の特徴を活かした高分子材料を発展させるためには、電子状態や光学特性への影響に関する基礎的、系統的な情報を収集することが必要である。以上のような背景と、申請者が最近までに 13 族元素の錯体を含む高分子より特異な発光挙動を見出したことから、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

様々な高周期元素を含む錯体と高分子の合成を行い、新奇光学特性の発現を目指す。具体的には、固体発光性錯体、凝集誘起型発光性共役系高分子、多種類の刺激に応答する発光性高分子など、高分子では僅少な発光材料を開発することや、軌道対称性制御による発光スイッチング、励起駆動型配位子開裂機構を経る発光など、新奇の光化学的プロセスを示す。さらに、同族元素での電子物性の比較により、特に長周期元素と π 共役系の醸し出す新物性を追求する。

3. 研究の方法

初年度は、各テーマにおいてモノマー合成と高分子化を行う。同一の配位子において 13 族元素のホウ素からイリジウムまでを導入する反応や、高分子化を見据えた錯体型モノマー合成を重点的に進める。次年度以降は、各錯体の特に光学物性に着目し、長周期元素化による物性の違いや、各々の錯体の特徴を調べるための錯体分子を設計し、新奇光学材料の開発を目指す。そのような中で行った研究で、特に進展が著しい結果について概説する。

(1) 縮環型アゾベンゼンスズ錯体の合成と物性評価: 共役系中に炭素と同じ 14 族元素を導入する手法は、分子の電子状態を変化させる有用な手法であり、炭素原子とは大きく異なる物性を発現させる。今回、縮環型アゾベンゼンスズ錯体の誘導体の合成および高分子化を行い、その光学特性について評価を行った。

(2) 縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体の合成と光学特性の評価: 上記と同様に、ヘテロ元素の導入は共役系の電子状態制御に有効であるが、一方で 14 族元素が四配位構造の場合、ヘテロ元素の種類はあまり電子状態に影響を及ぼさない。本研究ではゲルマニウムとアゾベンゼンを組み合わせて五配位構造を持つゲルマニウム-アゾベンゼン錯体を合成しその発光特性を詳しく調べ、高周期元素の電子状態への影響を調査した。

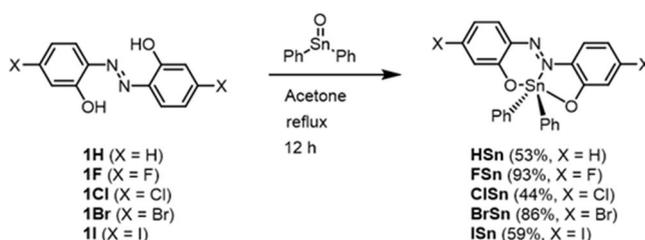
(3) ジイミナルミニウム錯体の合成と室温燐光発光のための配位子の最適化: 我々は 13 族元素ジケトイミネート錯体やそれらを含む共役系高分子を合成し、それらの固体発光特性について報告してきた。今回、新たに、ジケトイミネートアルミニウム錯体を合成し、それらの光学特性を評価した。特にアルミニウム上の配位子の違いが発光特性に及ぼす影響を明らかとした。

4. 研究成果

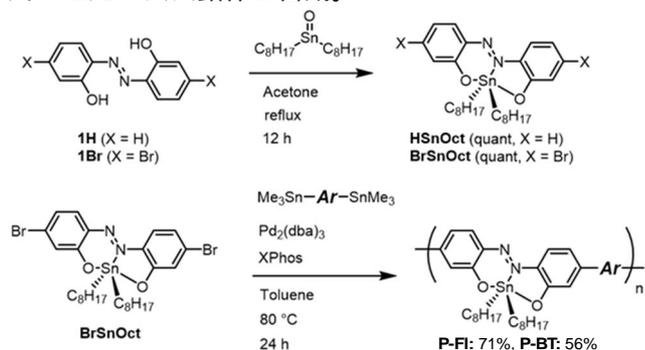
(1) 縮環型アゾベンゼンスズ錯体の合成と物性評価

共役系高分子における代表的な元素ブロックとして、ヘテロ元素が導入された共役系骨格が挙げられる。中でも、主鎖中にヘテロ元素-ヘテロ元素二重結合を含む共役系高分子は、その二重結合の安定性が低く報告例は限られている。我々は、窒素-窒素二重(N=N)結合を持つアゾベンゼンに着目し、キレート相互作用を用いた分子縮環を利用することで光異性化を抑制しつつ骨格の安定化を図り、共役系高分子におけるN=N結合の役割を明らかにしてきた。光異性化を抑制したアゾベンゼン錯体の光学特性、特に発光特性に関しては川島らによる先駆的な研究例が存在する。我々は、ホウ素原子によりアゾベンゼン骨格全体を固定化した分子が、モノマー単位では励起状態において分子が屈曲しほとんど発光性を示さないが、分子を凝集させるもしくは高分子化を行うことで運動性が抑制され、強い発光性を示すことを明らかにした。これら一連の研究において、励起状態における分子の屈曲は、ホウ素の四面体形の四配位構造が主因であると示唆された。これは、錯体構造がアゾベンゼン平面に対して上下非対称であるため、光励起によるN=N結合の伸長から生じる歪みを屈曲により緩和するためと考えられる。つまり、アゾベンゼン平面に対して上下対称な配位構造を形成すれば、励起状態における分子の屈曲は起こらず、結果として溶液状態において発光性を示すと考えられる。そこで本報告では、上記の配位構造を実現するため14族元素であるスズの五配位構造に着目した。目的とする縮環型アゾベンゼンスズ錯体は2004年に合成が1例のみ報告されているが、その発光特性について言及がなされていない。我々は縮環型アゾベンゼンスズ錯体の誘導体の合成および高分子化を行い、その光学特性について評価を行った。

スキーム1に従い、無置換およびハロゲン置換されたキレート剤である2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン誘導体(1H, 1F, 1Cl, 1Br, 1I)と酸化ジフェニルスズ(IV)をアセトン中で還流し、再結晶操作を行うことで目的の縮環型アゾベンゼンスズ錯体(HSn, FSn, ClSn, BrSn, ISn)をそれぞれ合成した。また、別途、高分子合成のモノマーおよびモデル化合物として利用するため、1Brまたは1Hと酸化ジオクチルスズ(IV)をScheme1と同様に反応させることで、BrSnOct, HSnOctをそれぞれ合成した(スキーム2)。BrSnOctをモノマーとして用い、フルオレンおよびピチオフェンの共重合体をそれぞれStilleカップリング反応により合成した。反応後、ろ過で不溶物を除去し、アセトニトリル中で再沈殿操作を行うことで高分子の精製を行った。その結果、高分子量体のP-FI(収率71%, $M_n = 14,800$, $M_w = 84,100$, $M_w/M_n = 5.69$)およびP-BT(収率56%, $M_n = 30,100$, $M_w = 189,000$, $M_w/M_n = 6.29$)をそれぞれ得ることができた。



スキーム1 スズ錯体の合成。



スキーム2 高分子合成。

上記で得られた共重合体の物性について調査を行った(表1)。吸収スペクトルにおいてはモノマーと比較し、ポリマーで顕著な長波長シフトが観測された。これは、N=N結合を含む共役系の伸長に由来するものと思われる。また、PLスペクトル測定において $\lambda_{max,PL}$ は近赤外領域に達し、P-FIにおいて $\lambda_{max,PL} = 690$ nm, $\Phi_{PL} = 32.2\%$ 、P-BTにおいて $\lambda_{max,PL} = 724$ nm, $\Phi_{PL} = 20.8\%$ と非常に高効率な近赤外発光特性を有することが分かった。蛍光寿命測定の結果と合わせると、共役系の伸長により k_f が著しく増加していることが分かった。縮環型アゾベンゼン錯体は小分子であるが故に高分子化による共役系の伸長の影響を大きく受けたものと考えられる。以上、元素の高周期化により共役系を整え、結果として近赤外発光性高分子を得ることができた。

表1 スズ錯体含有高分子の光学特性

	$\lambda_{max,abs}^{[a]}/nm$ ($\epsilon_{abs}^{[a]}/M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{max,PL}^{[a,b]}/nm$	$\Phi_{PL}^{[a,c]}/\%$	$\tau^{[a,d]}/ns$	$k_f^{[e]}/s^{-1}$	$k_{nr}^{[e]}/s^{-1}$
HSnOct	550 (12,900)	653	4.7	0.86	5.5×10^7	1.1×10^9
BrSnOct	554 (21,600)	642	19.2	2.22	8.7×10^7	3.6×10^8
P-FI	668 (59,700)	690	32.2	1.44	2.2×10^8	4.7×10^8
P-BT	659 (74,100)	724	20.8	0.72	2.9×10^8	1.1×10^9

[a] in CHCl₃ (1.0×10^{-5} M per repeating units), [b] excited by white LED, [c] absolute PL quantum yields excited at $\lambda_{max,abs}$ for HSnOct, BrSnOct and 600 nm for P-FI and P-BT, [d] excited by 375 nm LED and monitored at $\lambda_{max,PL}$, [e] $k_f = \Phi_{PL}/\tau$, $k_{nr} = (1-\Phi_{PL})/\tau$

(2) 縮環型アゾベンゼンゲルマニウム錯体の合成と光学特性の評価

化合物 1-4 の光学測定の結果を表 2 に示す。いずれの錯体も近赤外領域での発光を観察できた。特に化合物 2-4 は 700 nm 以上に発光極大が確認でき、単分子のアゾベンゼン誘導体としては長波長領域での発光を示した。この長波長領域での吸収・発光の原因を考察するために、量子化学計算およびサイクリックボルタムメトリーを用いて最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) を算出した。その結果、ゲルマニウムが配位することで LUMO 準位の低下と同時に、四配位構造のホウ素-アゾベンゼン錯体では見られない HOMO 準位の上昇が確認できた (図 1)。この HOMO-LUMO エネルギーの狭バンドギャップ化は超原子価錯体特有の現象であると考えられる。

このように近赤外領域での発光を確認できた。一方、発光量子収率が小さいことも判明した。これは、無輻射失活速度定数 (k_{nr}) が大きいことに由来する。77 K における光学測定の結果 k_{nr} の値が大きく低下し、量子収率が向上したことから、この大きな k_{nr} の値は分子運動に由来していることが示唆された。

続いて化合物 5-8 の光学測定の結果を表 3 に示す。化合物 7、8 では吸収スペクトルの長波長化が確認できた。一方、化合物 5、6 では吸収スペクトルに大きな変化は見られなかった。このことから吸収スペクトルの変化は、共役の拡張が原因であると考えられる。このことを確かめるために量子化学計算を行った。その結果、化合物 7、8 では共役の拡張が確認できた。特に HOMO が大きく拡張しており、HOMO 準位の上昇が HOMO-LUMO エネルギーの狭バンドギャップ化の原因であることが示唆された。さらに、化合物 7、

8 は蛍光量子収率の向上も観察できた。これは共役の拡張による輻射速度定数 (k_r) の増加だけでなく、 k_{nr} の減少も大きく寄与している。化合物 8 ではこれらの影響が特に大きく、蛍光量子収率 7% と非常に高性能な近赤外発光特性を示した。NPh₂ 基の窒素上の非共有電子対が非局在化し、分子の剛直性が増したためだと考えられる。このように電子供与性の置換基を導入することで、発光の長波長化と発光効率の向上を同時に実現することに成功した。

最後に高分子 9 の光学測定を行った。ドナー・アクセプター型の共役系高分子であり、CT 性の発光が確認できた。クロロホルム溶液中での吸収スペクトルと発光スペクトル測定より、共役の拡張による吸収波長と発光波長の長波長化が見られた。また、今回合成した錯体の中では最も長波長領域で発光したにもかかわらず、最も高い発光量子収率を示した。この性能の向上は、共役の拡張による k_r の増加と、ポリマー化による化合物の剛直化に由来する。このことから、ゲルマニウム-アゾベンゼン錯体において、ポリマー化は優れた発光材料を創出するための有用な手段であるといえる。以上、高周期元素の超原子価を高分子に組み込むという新戦略で、近赤外発光性の材料を得ることができた。

表 2 化合物 1~4 の光学特性

	1	2	3	4
$\lambda_{\text{abs, max}} / \text{nm}$	570	572	614	649
$\lambda_{\text{PL}}^{\text{a)}} / \text{nm}$	715	726	728	761
$\Phi_{\text{PL}}^{\text{a)}} / \%$	0.03	0.01	0.04 (0.16 ^{c)})	0.07
$k_r^{\text{b)}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	0.70	0.47	0.85 (0.81 ^{c)})	1.1
$k_{nr}^{\text{b)}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	26	58	20 (4.1 ^{c)})	13

Chloroform solution ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) a) Excited at $\lambda_{\text{abs, max}}$. b) $k_r = \Phi_{\text{PL}} / \tau$, $k_{nr} = (1 - \Phi_{\text{PL}}) / \tau$. c) The optical properties were measured at 77 K.

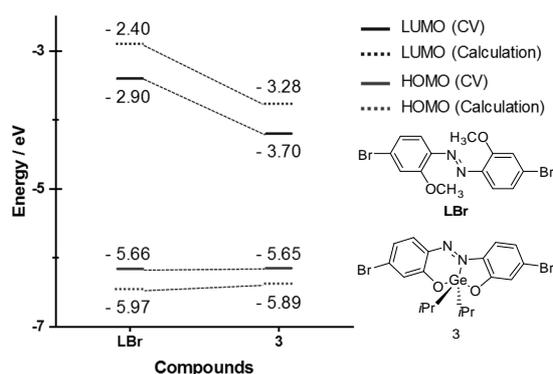


図 1 ゲルマニウム錯体のエネルギー準位図。

表 3 化合物 5~8 の光学特性

	5	6	7	8
$\lambda_{\text{abs, max}} / \text{nm}$	570	572	614	649
$\lambda_{\text{PL}}^{\text{a)}} / \text{nm}$	715	726	728	761
$\Phi_{\text{PL}}^{\text{a)}} / \%$	0.03	0.01	0.04	0.07
$k_r^{\text{b)}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	0.70	0.47	0.85	1.1
$k_{nr}^{\text{b)}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	26	58	20	13

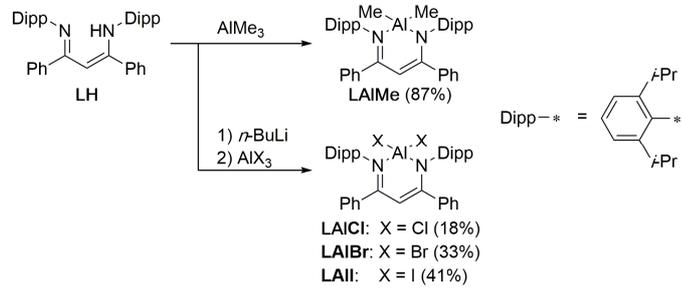
Chloroform solution ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$)

a) Excited at $\lambda_{\text{abs, max}}$. b) $k_r = \Phi_{\text{PL}} / \tau$, $k_{nr} = (1 - \Phi_{\text{PL}}) / \tau$.

(3) ジイミンアルミニウム錯体の合成と室温燐光発光のための配位子の最適化

スキーム 3 に、各種錯体の合成スキームを示す。各種錯体の、室温並びに 77 K における発光スペクトルを、溶液 (1×10^{-5} M, 2-メチルペンタン/トルエン = 99/1)・結晶それぞれの状態について測定した。また、絶対発光量子収率も同様に、溶液 (1×10^{-4} M, 2-メチルペンタン/トルエン = 99/1)・結晶について測定した。その結果、LAIME は、結晶状態においても室温ではほとんど発光を示さなかった(図 2)。これは通常の 13 族元素-ジケトイミネート錯体の有する挙動と反する結果であった。一方、LAICI は室温・結晶状態において効率の高い蛍光を示した。密度汎関数理論を用いた計算および、自然結合軌道解析の結果、LAIME の励起状態において、Al-C 結合の伸長に伴う特異な構造緩和過程が存在し、それが室温での無輻射失活の要因になっていることが強く示唆された。Al-C 結合より安定な Al-Cl 結合を導入することによって、無輻射失活過程が抑制され、LAICI においては発光が得られたと考えられる。

LAIME および LAICI は、77 K において極めて弱い緑色の燐光発光を示した(図 2)。この燐光発光の量子収率は 0.001 程度であった。このような燐光発光効率の向上を志向し、アルミニウム上の配位子を、より高周期のハロゲンである臭素やヨウ素に変換した錯体をスキーム 3 に従って合成し、その発光特性を評価した。臭素錯体(LAIBr)の場合、室温・結晶状態での見た目の発光色は青色であったが、スペクトルの長波長領域に明確な燐光由来の発光成分を確認することができた。さらにヨウ素錯体(LAII)においては、室温・結晶状態でのスペクトル中に蛍光成分がほとんど観測されず、燐光成分が支配的となっていることが明らかとなった(図 3)。実際、見た目の発光色も緑色であり、室温燐光発光を実現することができた。蛍光・燐光量子収率、および各種発光寿命測定の結果から、各種発光速度定数を見積もった。その結果、LAII の結晶状態において、分子間に強い重原子効果が発現することで T_1-S_0 遷移が促進され、室温でも緑色の燐光発光が得られたものと示唆された。



スキーム 3 アルミ錯体の合成。

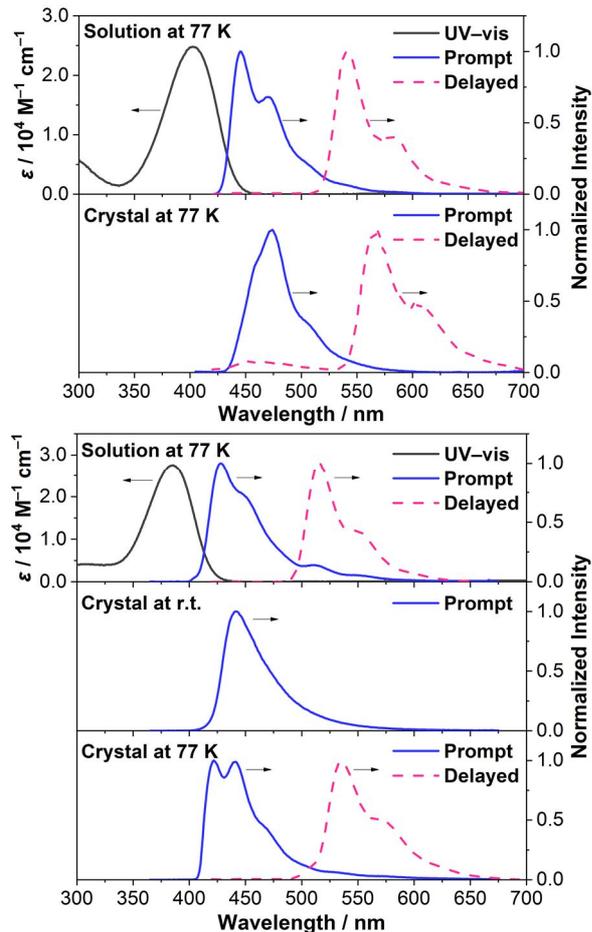


図 2 LALCI (上) と LALMe (下) のスペクトル。

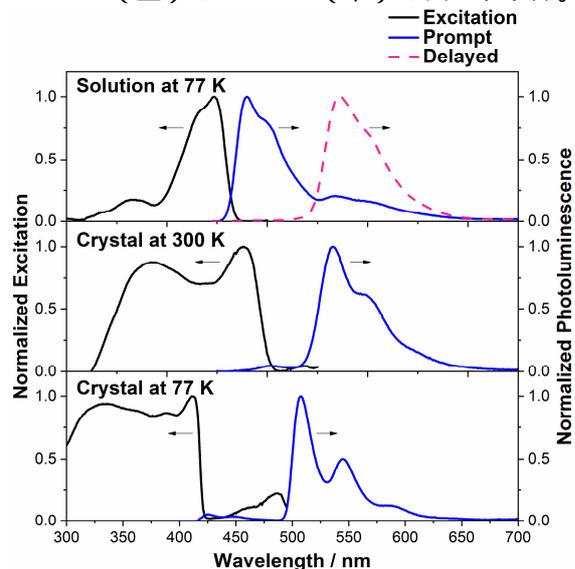


図 3 LAII のスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計36件（うち査読付論文 36件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hasegawa Yasuchika, Miura Yui, Kitagawa Yuichi, Wada Satoshi, Nakanishi Takayuki, Fushimi Koji, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Iwasa Takeshi, Taketsugu Tetsuya, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki, Hattori Shingo, Karasawa Masanobu, Ishii Kazuyuki	4. 巻 54
2. 論文標題 Spiral Eu(III) coordination polymers with circularly polarized luminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10695 ~ 10697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC05147J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Kazunari, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 10
2. 論文標題 Fluoroalkyl POSS with Dual Functional Groups as a Molecular Filler for Lowering Refractive Indices and Improving Thermomechanical Properties of PMMA	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1332 ~ 1332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/POLYM10121332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Hashimoto Kazushi, Tanaka Kazuo, Morisaki Yasuhiro, Chujo Yoshiki	4. 巻 61
2. 論文標題 Comparison of luminescent properties of helicene-like bibenzothiophenes with o-carborane and 5,6-dicarba-nido-decaborane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science China Chemistry	6. 最初と最後の頁 940 ~ 946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/S11426-018-9258-Y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Recent progress in the development of advanced element-block materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 109 ~ 126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/PJ.2017.56	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Takuya, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis, properties and structure of borafluorene-based conjugated polymers with kinetically and thermodynamically stabilized tetracoordinated boron atoms	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 197 ~ 202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41428-017-0002-X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wada Satoshi, Kitagawa Yuichi, Nakanishi Takayuki, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Fushimi Koji, Chujo Yoshiki, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 8
2. 論文標題 Electronic chirality inversion of lanthanide complex induced by achiral molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41598-018-34790-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Narikiyo Hayato, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2
2. 論文標題 Control of intramolecular excimer emission in luminophore-integrated ionic POSSs possessing flexible side-chains	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 1449 ~ 1455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8QM00181B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Hiroki, Nishino Kenta, Wada Keisuke, Morisaki Yasuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2
2. 論文標題 Modulation of luminescence chromic behaviors and environment-responsive intensity changes by substituents in bis-o-carborane-substituted conjugated molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 573 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QM00486A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Honami, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis of a near-infrared light-absorbing polymer based on thiophene-substituted Aza-BODIPY	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 271 ~ 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41428-017-0014-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Uemura Kyoya, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 42
2. 論文標題 Dual emission via remote control of molecular rotation of o-carborane in the excited state by the distant substituents in tolane-modified dyads	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4210 ~ 4214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7NJ04283C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Uemura Kyoya, Tanaka Kazuo, Morisaki Yasuhiro, Chujo Yoshiki	4. 巻 2018
2. 論文標題 Modulation of the cis- and trans-Conformations in Bis-o-carborane Substituted Benzodithiophenes and Emission Enhancement Effect on Luminescent Efficiency by Solidification	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1507 ~ 1512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/EJOC.201701641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Ito Shunichiro, Hirose Amane, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Luminescent color tuning with polymer films composed of boron diiminate conjugated copolymers by changing the connection points to comonomers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1942 ~ 1946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PY00283E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 142
2. 論文標題 Control of solution and solid-state emission with conjugated polymers based on the boron pyridinoiminate structure by ring fusion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 127 ~ 131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.POLYMER.2018.03.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naito Hirofumi, Uemura Kyoya, Morisaki Yasuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2018
2. 論文標題 Enhancement of Luminescence Efficiencies by Thermal Rearrangement from ortho- to meta-Carborane in Bis-Carborane-Substituted Acenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1885 ~ 1890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/EJOC.201800151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 13
2. 論文標題 Design of Conjugated Molecules Presenting Short-Wavelength Luminescence by Utilizing Heavier Atoms of the Same Element Group	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1342 ~ 1347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ASIA.201800264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toohara Souta, Tanaka Yasuaki, Sakurai Shinichi, Ikeda Tsuyoshi, Tanaka Kazuo, Gon Masayuki, Chujo Yoshiki, Kuroiwa Keita	4. 巻 47
2. 論文標題 Self-assembly of [Au(CN) ₂] ⁻ Complexes with Tomato (<i>Solanum lycopersicum</i>) Steroidal Alkaloid Glycosides to Form Sheet or Tubular Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1010 ~ 1013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/CL.180320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Honami, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Pure-color and dual-color emission from BODIPY homopolymers containing the cardo boron structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3917 ~ 3921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PY00619A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 57
2. 論文標題 A Highly Efficient Near-Infrared-Emissive Copolymer with a N=N Double-Bond -Conjugated System Based on a Fused Azobenzene-Boron Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6546 ~ 6551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ANIE.201803013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naito, H.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 56
2. 論文標題 Solid-State Emission of the Anthracene - o-Carborane Dyad from the Twisted-Intramolecular Charge Transfer in the Crystalline State	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 254-259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201609656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 Heat-Resistant Mechanoluminescent Chromism of the Hybrid Molecule Based on Boron Ketoiminate Modified Octa-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1409-1414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201604662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yeo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 7
2. 論文標題 Construction and Properties of a Light-Harvesting Antenna System for Phosphorescent Materials Based on Oligofluorenes-Tethered Pt-Porphyrins	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 10869-10874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c6ra28735b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito, S.; Hirose, A.; Yamaguchi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Aggregation-Induced Emission-Active Conjugated Polymers Composed of Group 13 Diiminate Complexes with Tunable Energy Levels via Alteration of Central Element	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 68-78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym9020068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi, M.; Ito, S.; Hirose, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 1
2. 論文標題 Control of Aggregation-Induced Emission versus Fluorescence Aggregation-Caused Quenching by Bond Existence at a Single Site in Boron Pyridinoiminate Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 1573-1579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7qm00076f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe, H.; Hirose, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 53
2. 論文標題 Development of Emissive Aminopentaazaphenylene Derivatives Employing a Design Strategy for Obtaining Luminescent Conjugated Molecules by Modulating the Symmetry of Molecule Orbitals with Substituent Effects	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5036-5039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cc01287j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 A Flexible Fused Azomethine-Boron Complex: ThermoChromic Luminescence and ThermoSalient Behavior in Structural Transitions between Crystalline Polymorphs	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 11827-11833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 2017
2. 論文標題 Design and Luminescent Chromism of Fused Boron Complexes Having Constant Emission Efficiencies in Solution and in the Amorphous and Crystalline States	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 5191-5196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201700704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto, T.; Takamine, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 1
2. 論文標題 Design of Bond-Cleavage-Induced Intramolecular Charge Transfer Emission with Dibenzoboroles and Their Application to Ratiometric Sensors for Discriminating Chain Lengths of Alkanes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 2368-2375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7qm00350a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 6
2. 論文標題 Solid-State ThermoChromic Luminescence through Twisted Intramolecular Charge Transfer and Excimer Formation of a Carborane - Pyrene Dyad with an Ethynyl Spacer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 1818-1822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201700390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino, K.; Uemura, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 22
2. 論文標題 Enhancement of Aggregation-Induced Emission by Introducing Multiple o-Carborane Substitutions into Triphenylamine	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2009-2018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules22112009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Wakabayashi Junko, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 14
2. 論文標題 Unique Substitution Effect at 5,5 Positions of Fused Azobenzene?Boron Complexes with a N=N Conjugated System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1837 ~ 1843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Shunsuke, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 52
2. 論文標題 Construction of the Luminescent Donor?Acceptor Conjugated Systems Based on Boron-Fused Azomethine Acceptor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3387 ~ 3393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hiroyuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 84
2. 論文標題 Independently Tuned Frontier Orbital Energy Levels of 1,3,4,6,9b-Pentaazaphenalene Derivatives by the Conjugation Effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2768 ~ 2778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b03161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hiroyuki, Kawano Yuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhancing Light Absorption and Luminescent Properties of Non Emissive 1,3,4,6,9b Pentaazaphenylene through Perturbation of Forbidden Electronic Transition by Boron Complexation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 259 ~ 266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hiroyuki, Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2020
2. 論文標題 Tuning the NIR Absorption Properties of 1,3,4,6,9b-Pentaazaphenylene Derivatives Through the Spatially Separated Frontier Molecular Orbitals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 777 ~ 783
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201901569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suenaga Kazumasa, Uemura Kyoya, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 11
2. 論文標題 Stimuli-responsive luminochromic polymers consisting of multi-state emissive fused boron ketoiminate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1127 ~ 1133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY01733J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 7
2. 論文標題 Characterization and Photophysical Properties of a Luminescent Aluminum Hydride Complex Supported by a -Diketiminato Ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 100 ~ 100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics7080100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計15件(うち招待講演 15件/うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Luminescent Chromic Sensors Based on Excitation-Driven Boron Complexes
3. 学会等名 US-Japan Organic/Inorganic Hybrid Materials Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Functional Solid-State Luminescent Materials Based on Flexible "Element-Blocks" with Group 13 Elements
3. 学会等名 the Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Development of group 13 element-containing polymers presenting stimuli-responsive luminescent chromism
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 New Ideas for Developing Advanced Functional Materials Based on "Element-Blocks"
3. 学会等名 ITRI (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Design and Synthesis of Functional Polymeric Materials Based on “Element-Blocks”
3. 学会等名 NCTU (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Unique Solid-State Luminescent Properties of “Flexible” Boron “Element-Blocks”
3. 学会等名 the 3rd Materials Chemistry Frontiers International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中一生
2. 発表標題 発光しない錯体を基盤とした機能性発光材料の開発
3. 学会等名 第19回高分子材料研究会、岡山 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中一生
2. 発表標題 光らないホウ素錯体を基盤とした刺激応答性発光材料開発
3. 学会等名 第34回有機合成化学研究所講演会、京都 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中一生
2. 発表標題 元素材料：元素の新しい「顔」探し
3. 学会等名 第34回高分子若手研究会、高知（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Stimuli-responsive luminescent chromism of flexible complexes containing group 13 elements
3. 学会等名 PIERS 2019, Singapore（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Development of Stimuli-Responsive Luminescent Materials Containing Flexible Boron “Element-Blocks”
3. 学会等名 ICMAT 2019, Rome（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Development of Stimuli-Responsive Luminescent Materials Based on Flexible Boron “Element-Blocks”
3. 学会等名 2019 LCPO-KIPS Polymer International Symposium, Bordeaux, France（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Design of Stimuli-Responsive Luminochromic Materials Based on Heteroatom-Containing AIE-Active Dyes
3. 学会等名 MRS Fall Meeting & Exhibit 2019, Boston, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Design for Stimuli-Responsive Luminescent Chromic Materials Based on Flexible Boron "Element-Blocks"
3. 学会等名 4th MCF meeting, Chicago, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Development of stimuli-responsive luminescent polymers based on functional element-blocks
3. 学会等名 PPC16, Singapore (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 微粒子検出材料および該材料を使用した微粒子検出方法	発明者 中村亮太; 中條善樹; 田中一生; 權正行; 成 清颯斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、18P00169JP01	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電気化学発光材料および該材料が固定化されたITO電極	発明者 中村亮太; 中條善樹; 田中一生; 權正行; 成 清颯斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、19P00006JP01	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----