

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H05356・20K20368

研究課題名(和文)励起駆動型元素ブロックの学理確立と機能性光学材料創出

研究課題名(英文) Establishment of the theory of excitation-driven element blocks and creation of functional optical materials

研究代表者

中條 善樹 (Chujo, Yoshiki)

京都大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：高輝度固体発光性および刺激応答性を示す分子骨格をゼロから理論設計可能であることを示した。このような、基底状態と励起状態の構造に差が大きい骨格を調査することにより、更なる機能性を発現するホウ素錯体の開発が期待できる。我々が提唱する“励起駆動型元素ブロック”の概念は励起状態の元素の特性に着目する全く新しい分野の先駆けになると期待され、ホウ素錯体以外にも理論計算をベースとしたさまざまな機能性錯体の発見につながる。以上のように、挑戦的研究(開拓)の研究期間を通して、励起駆動型元素ブロックの学理を確立し、実際に機能性材料を生み出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果が確立した“励起駆動型元素ブロックの学理”は、機能性発光材料の分子設計に革新をもたらすポテンシャルがある。例えば、従来用いられてきた有機材料に構造緩和を誘起する骨格を導入することで直ちに刺激応答性材料の作製が可能になると期待され、材料設計の幅を大きく拡張する概念となる。この結果は学術的意義だけでなく、材料応用を生み出す指針となるため、社会的意義も大きいと言える。特に、ホウ素が励起駆動を担う元素として機能すると実例を示したことの意義が大きい。本研究結果は、光化学、構造有機化学、材料科学の分野におけるヘテロ元素化学の新しい学理を拓くと期待している。

研究成果の概要(英文)：We proved that the molecular skeleton showing intense solid-state emission and stimulus responsiveness can be theoretically designed from scratch. By investigating the skeleton in which there is a large difference in structure between in the ground state and in the excited state, the development of boron complexes having further functionality can be realized. The concept of "excitation-driven element blocks" is expected to be a pioneer in the new field focusing on the characteristics of elements in the excited state. In addition to boron complexes, various functional complexes based on theoretical calculations are expected to be developed. Through the research period of Challenging Research (Pioneering), we established the theory of excitation-driven element blocks and succeeded in producing valuable functional materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：ホウ素 共役系高分子 発光 刺激応答性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は、無機元素から成る機能性ユニットを「元素ブロック」とし、これらを連結・集積することにより、様々な材料開発を進めてきた。その中で、一部のホウ素錯体から、固体でも濃度消光を示さず、逆に発光することや、環境変化によって発光特性が変わるといった特異な挙動が発見された。

一般的な発光性有機色素は固体状態では濃度消光により発光せず、希薄溶液中で強い発光を示す。一方、これらの挙動とは逆に、固体でのみ強い発光を示す凝集誘起型発光 (AIE) 性のホウ素錯体が見出された。ホウ素錯体部位周囲の立体置換基により濃度消光を抑制していることに加え、特に理論計算による励起状態の最安定構造の推定から、AIE 性ホウ素錯体では励起状態で大きな構造緩和が引き起こされている可能性が示唆された。実際、各種光学特性の測定より、励起状態での分子に変形が引き起こされていることが支持された。これらの結果から、“励起駆動型錯体”という概念と、AIE の機構を提案したり。さらに、これらの AIE 性錯体は、周辺環境に依存して大きく発光特性を変化させることが見出された。例えば、結晶やアモルファスなど固体状態の分子配向の違いに依存して発光色変化がみられたことから、機械的刺激で発光色を変えるメカノクロミズム (MCL) 挙動が発見された。以上のように AIE 性を示す物質は、環境因子に鋭敏に感応して発光強度や色などを変えるため、特にセンシング材料として応用性が高いが、これまでの研究を含め未だ AIE 性を示す分子は少なく、分子設計指針も確立されていない。申請者が見出した“励起駆動型ホウ素錯体”を基盤とすると、これらを理論設計可能にする足掛りとなる成果が最近得られたことから、本研究の発案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、一般的な発光色素とは逆に、励起状態で変形する発光色素が刺激応答性固体発光材料開発にむすびつくことと、その原理により実際に光機能性先端材料を創出することを目的とする。まず、励起駆動型ホウ素錯体を基盤とすることで、従来分子設計が困難であった固体でのみ発光するという AIE 性を持つ分子を、ゼロから理論設計が可能となることを示す。そして、有機発光色素の濃度消光問題の解決に加え、高輝度固体発光性高分子材料の創出につなげる。さらに、機械的刺激により発光色変化を示すことに加え、既存の材料の課題解決に役立つことも示す。理論計算により示唆される励起状態での変形を実験により実証し、元素の役割を明らかにすることで、ヘテロ元素化学に新しい学問分野を拓くことに貢献する。有機発光色素設計での常識と逆の発想により、従来設計ができなかった光機能の理論予測を実現する。

3. 研究の方法

ホウ素錯体について、密度汎関数法 (DFT) と時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) により得られた基底・励起状態での最安定構造を比較し、差が大きなものについて実際に合成し、物性調査を行う。希薄溶液状態と凝集状態での光学特性が異なることを確認する。その後、共役系高分子化を行うことで、高輝度固体発光性材料の創出が可能であること、刺激応答性の付与が可能であることをそれぞれ確認する。以上のように、理論計算の結果をもとにしたゼロからの材料開発のプロセスを確立し、実証する。

4. 研究成果

<計算予測による構造探索>

初めに、Gaussian 16 を用いた DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) および TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) により、基底状態及び励起状態の構造最適化をそれぞれ行うことで、差の大きな構造を探索した。その結果、アゾメチン (-C=N-) 骨格を持つ三座配位子を用いたホウ素錯体について、縮環構造を形成した分子が基底状態では平面的であるのに対し、励起状態で大きく湾曲する挙動が得られた (図 1)。励起により、C=N 結合は 0.08 Å 伸長し、C1-C2-C3-O1 二面角は 26.2° も歪むことが予測された。そこで、実際にこの縮環アゾメチンホウ素錯体誘導体を合成することで、その物性について検討を行った²⁾。

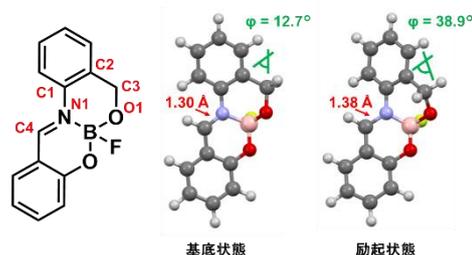
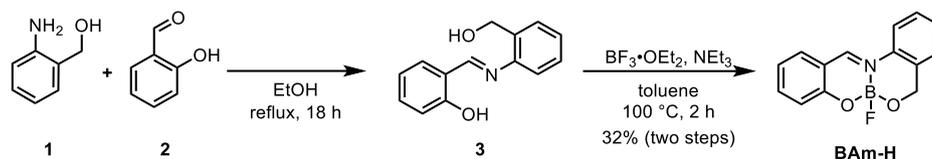


図 1. 計算予測による基底状態と励起状態の最安定構造の比較

<合成>

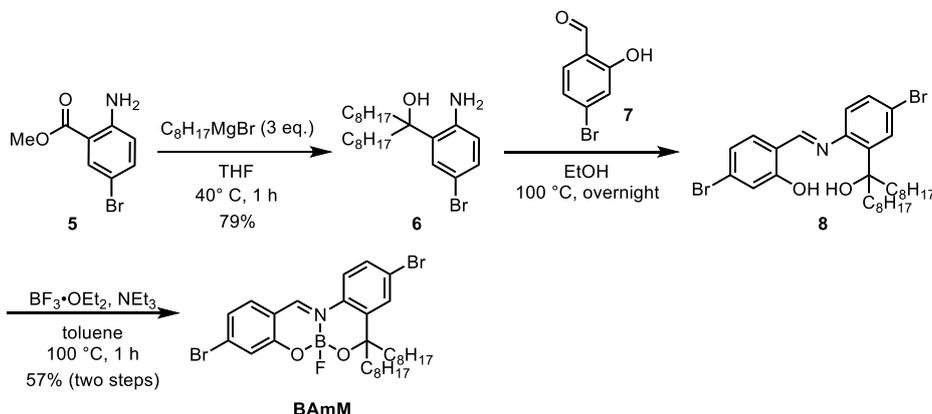
合成方法を式 1 に示す。2-Aminophenylmethanol(1)と salicylaldehyde(2)をエタノール中で縮合させることで、アゾメチン三座配位子である化合物 3 を得た。続けて、化合物 3 に boron trifluoride diethyl etherate(BF₃•OEt₂)を反応させることでホウ素錯体(BAm-H)を合成した。単離収率は 2 ステップで 32%であった。



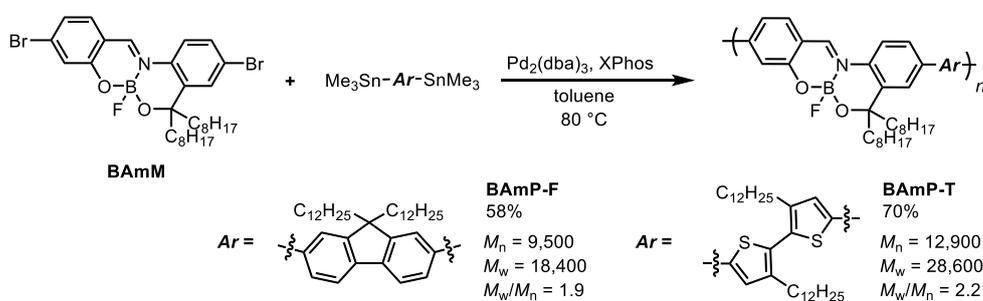
式 1. BAm-H の合成

得られた **BAm-H** について光学測定を行った。すると、希薄溶液状態では絶対蛍光量子収率 1% 以下でほとんど発光しないことが分かった。一方で、**polystyrene** 中に混合し分子運動を固定化することで、発光量子収率が 5%に向上した。さらに結晶化することで 9%にまで向上することが分かった。これは、我々の狙い通り、基底状態と励起状態の差の大きな化合物が AIE 性や結晶状態で発光性を増す結晶化誘起発光増強 (CIEE) 性を示すという、ゼロからの分子設計理論が実証されたと言える。特に CIEE 性の分子はその実例が少なく、本分子設計法の有用性を示しているとも言える。

続いて、高輝度発光共役系高分子や刺激応答性材料へと展開するために共役系高分子化を試みた。モノマーとポリマーの合成手法を式 2 と式 3 にそれぞれ示す。式 1 と同様の戦略で縮合からホウ素錯体化を行っているが、モノマーとして利用するため臭素置換基を修飾し、さらに溶解性向上のため長鎖アルキル鎖を導入している。原料 **5** に対してグリニャール反応を行うことで長鎖アルキル基であるオクチル基を導入し、収率 79%で化合物 **6** を得た。続けて、4-bromohydroxybenzaldehyde(**7**)と縮合反応を行うことで、三座配位子 **8** を得た。**8** に対して $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を反応させることでホウ素錯体モノマー(**BAmM**)を合成した。単離収率は 2 ステップで 57%であった。**BAmM** と 2 種類のコモノマー、フルオレンとビチオフェン、をそれぞれ右田・小杉・Stille カップリング重合で合成することにより、目的の高分子 **BAmP-F** (収率 58%)、**BAmP-T** (収率 70%) でそれぞれ単離することができた。得られたポリマーの精製は再沈殿法により行った。サイズ排除クロマトグラフィーにてポリスチレン換算の分子量を測定したところ、いずれも分子量 1 万近くの高分子量体が得られていることが分かった。得られたすべての化合物は NMR や MS により同定を行い、高純度で化合物が得られたことを確認している。



式 2. モノマー (BAmM) の合成



式 3. ポリマー (BAmP-F, BAmP-T) の合成

<光学測定>

得られたモノマー **BAmM** と共役系高分子 **BAmP-F**, **BAmP-T** について紫外・可視吸収スペクトル測定と発光スペクトル測定をそれぞれ行った。結果を図 2 に示す。測定はまず、クロロホルム希薄溶液中 (吸収スペクトル: 1.0×10^{-5} M per repeating unit, 発光スペクトル: 1.0×10^{-4} M per repeating unit) で行った。すると、吸収スペクトルにおいて、モノマーに比べポリマーでは大き

く長波長シフトすることが分かり、共役長が拡張した共役系高分子が合成できたことが分かった。また、発光スペクトルにおいても、同様に長波長シフトが確認され、よりドナー性の強いピチオフエンをモノマーに使用した **BAmP-T** の方がより長波長に発光極大波長を有することが分かった。絶対蛍光量子収率を測定したところ、**BAmM** は **BAm-H** と同じく 1% 以下であり、理論予測の結果を反映していたのに対し、**BAmP-F**、**BAmP-T** はそれぞれ 24%、46% と希薄溶液中にもかかわらず大きく発光性を向上させることが分かった。すなわち、**BAmM** は **BAm-H** は励起状態の大きな動きにより発光が失活していたため、高分子化することにより励起状態での運動性が抑制され発光性が大きく向上したのだと考えられる。さらに共役系高分子化で共役長が拡張し、更なる骨格の剛直化が進行するとともに吸光係数が増加することで発光体として非常に優秀な数値を示したのだと言える。共役系高分子化による発光性の著しい増強も我々の一種の劇的な応答性ととらえることができ、ゼロベースから基底状態と励起状態の差が大きな構造を理論予測した結果得られて骨格の特徴とも言える。

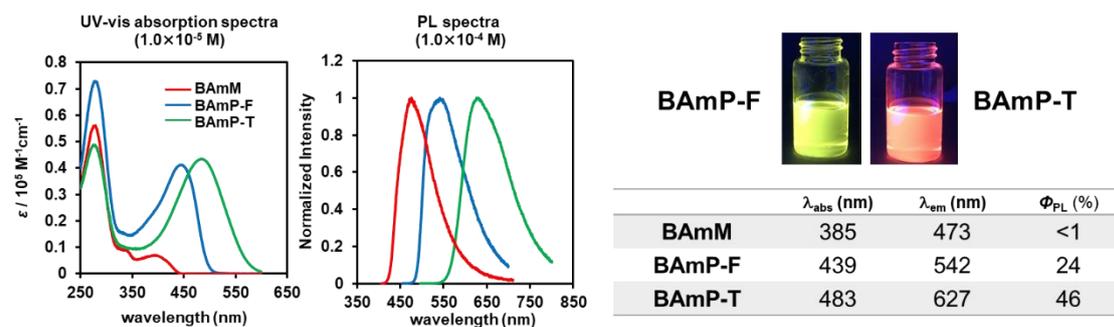


図 2. 吸収・発光スペクトル、及び光学測定の実験データ。写真は紫外光 (365 nm) 照射下。

続いて、得られた高分子の薄膜状態での測定を行った。薄膜はスピコート法により石英基板上に作製した。すると、驚いたことに薄膜状態においても発光性が大きく低下することなく、高輝度固体発光性を示すことが分かった (図 3)。一般的に共役系高分子はその幅広い共役系から濃度消光しやすい材料であると考えられ、本研究のように濃度消光を起こさない化合物の存在は非常に珍しい。このような共役系高分子が得られたのも、理論予測において高機能性を発揮する化合物を探索したからこそであると言える。

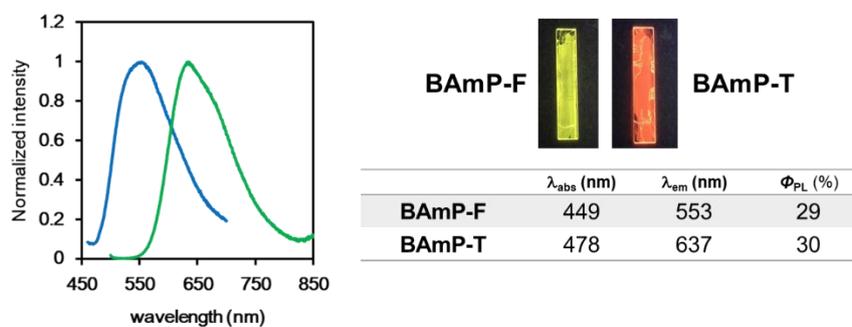


図 3. 薄膜状態の発光スペクトル、及び光学測定の実験データ。写真は紫外光 (365 nm) 照射下。

< 刺激応答性 >

高輝度発光性を示す化合物群が判明したため、ホウ素錯体モノマー及びモノマーについてアルキル基の長さを調節することにより、刺激応答性を発現させられるかどうかを検証した³⁾。合成した一連の化合物の構造式と結果を図 4 に示す。ホウ素錯体のアルキル基の長さは C2 から C12 までの 3 種類変化させ、ピチオフエンのアルキル基の長さは C2 から C12 までの 4 種類変化させた。薄膜の作製方法は同じ状態の薄膜を複数作製可能なスプレーコート法にて行った。その結果、いずれの共役系高分子においても希薄溶液状態及び薄膜状態で **BAmP-T** と同等の特性が得られたが、ピチオフエンのアルキル鎖を C2 以下にすると、溶液状態において吸収・発光波長が長波長シフトする傾向が見られ、さらに薄膜状態では濃度消光が起こりやすいということが分かった。これは、ピチオフエン間の捻じれや分子間 π - π スタッキングの影響であると考えられる。

一方で、ホウ素錯体のアルキル鎖が C2 ($R_1 = -C_2H_5$)、ピチオフエンのアルキル鎖が C12 ($R_2 = -C_{12}H_{25}$) の共役系高分子の場合、溶媒アニーリングにより発光色を変化させる刺激応答性のフィルムを作製することができた。刺激応答前後で発光量子収率に変化がなく、高輝度固体発光

($\Phi_{PL} = 36 \sim 37\%$) を維持していることことは驚くべきことである。この結果は2つの重要な知見を含んでいる。1つ目は、ホウ素錯体のアルキル鎖を短くしても発光性が低下しないことで、縮環型アゾメチンホウ素錯体は本質的に濃度消光を起こさない骨格であると言える。これは、理論計算により基底状態と励起状態で差の大きい、特殊な構造を選択した結果であるとも言える。2つ目は、ホウ素錯体のアルキル鎖を短くしたことで初めて刺激応答性が発現した点にある。それまでは、長いアルキル鎖に覆われていて刺激に対する応答が起こらなかったが、立体障害が取り除かれることでホウ素錯体が直接刺激応答性に関与可能な環境になったのだと考察できる。この重要な2つの特性を有することにより、従来の分子設計では困難であった高効率固体発光性共役系高分子が刺激応答性を示すという、非常に稀有な材料の作製を達成することができた。

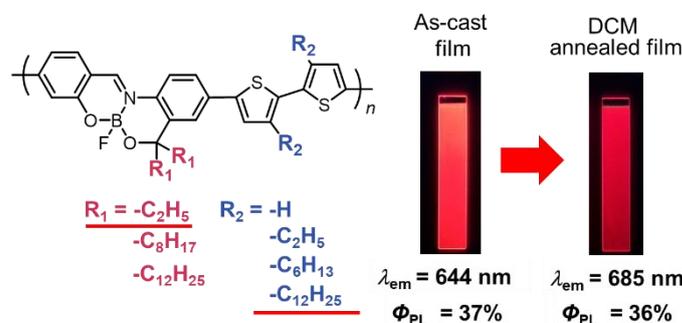


図4. アルキル鎖を変換した高分子の構造式と薄膜のアニーリング。
写真は紫外光 (365 nm) 照射下。

< 結言 >

高輝度固体発光性および刺激応答性を示す分子骨格をゼロから理論設計が可能である実例を示すことに成功した。このような、基底状態と励起状態の構造に差が大きい骨格を調査することにより、更なる機能性を発現するホウ素錯体の作製が期待できる。我々が提唱する”励起駆動型元素ブロック”の概念は励起状態の元素の特性に着目する全く新しい分野の先駆けになると期待され、ホウ素錯体以外にも理論計算をベースとしたさまざまな機能性錯体の発見につながると考えられる。以上のように、挑戦的研究（開拓）の研究期間を通して、励起駆動型元素ブロックの学理を確立し、実際に機能性材料を生み出すことに成功したと考えている。

< 参考文献 >

- 1) Gon, M.; Tanaka, K.; **Chujo, Y.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92(1), 7-18.
- 2) Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; **Chujo, Y.** *Macromolecules* **2019**, 52(9), 3387-3393.
- 3) Ohtani, S.; Yamada, N.; Gon, M.; Tanaka, K.; **Chujo, Y.** *Polym. Chem.* **2021**, 12(18), 2752-2759.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ueda Kazunari, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 52
2. 論文標題 Molecular fillers for increasing the refractive index of polystyrene hybrids by chain assembly at polyhedral oligomeric silsesquioxane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 523 ~ 528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0302-4	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, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 8
2. 論文標題 Tuning of Sensitivity in Thermochromic Luminescence by Regulating Molecular Rotation Based on Triphenylamine Substituted o Carboranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2228 ~ 2232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900537	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 Nishino Kenta, Yamamoto Hideki, Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 14
2. 論文標題 Time Dependent Emission Enhancement of the Ethynylpyrene o Carborane Dyad and Its Application as a Luminescent Color Sensor for Evaluating Water Contents in Organic Solvents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1577 ~ 1581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900396	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 Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2019
2. 論文標題 Improvement of Solid-State Excimer Emission of the Aryl-Ethynyl-o-Carborane Skeleton by Acridine Introduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2984 ~ 2988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201900212	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 Gon Masayuki, Sato Keita, Kato Keigo, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation of bright-emissive hybrid materials based on light-harvesting POSS having radially integrated luminophores and commercial -conjugated polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 314 ~ 320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8qm00518d	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 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 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 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 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 (Solanum lycopersicum) 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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Gon Masayuki、Tanaka Kazuo、Chujo Yoshiki
2. 発表標題 Near-Infrared-Emissive Conjugated Polymers Based on Fused Azobenzene Complexes
3. 学会等名 14th International Symposium on Functional -Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中一生
2. 発表標題 柔軟なホウ素錯体を基盤とした機能性固体発光高分子の創出と応用
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	田中 一生 (Tanaka Kazuo) (90435660)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	権 正行 (Gon Masayuki) (90776618)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関