

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	モノフルオロビニレン骨格を有する新規 共役分子の合成と機能開拓
Title(English)	
著者(和文)	古性大亮
Author(English)	Daisuke Furusho
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12727号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,吉沢 道人,岡本 敏宏,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12727号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

[博士論文概要]

研究題目

“モノフルオロビニレン骨格を有する新規 π 共役分子の合成と機能開拓”

(Synthesis and Functionality Development of Novel π -Conjugated Molecules with Monofluorovinylene Skeltons)

π 共役分子は光エレクトロニクス材料やフォトニクス材料、イメージング材料などへの応用が期待されており、無機材料と比較して多種多様な分子設計が可能である点や成型加工が容易である点、安価でスケールアップが容易である点などの長所が挙げられる。新規 π 共役分子の開発をおこなう際、所望の物性を有する化合物の分子設計は非常に重要な課題である。そのため、より良い材料のための物性制御法の開発も分子科学の知見に立脚する確立された分野のひとつとなっている。

π 共役分子を構成する部分構造のひとつとして、 π 共役スペーサーが挙げられる。 π 共役スペーサーの導入は、主に芳香環 α 位の置換基の立体障害の軽減を目的として用いられ、発光波長の深色シフトや π スタッキングの促進による半導体物性の向上等の物性の改善に寄与することが知られている。立体障害の軽減の他にも HOMO–LUMO エネルギー準位の調整や二光子励起における吸収断面積の調整などが報告されている。このように π 共役スペーサーは比較的マイナーなユニットであるものの、 π 共役分子の物性に大きな影響を与えうる機能団であり、新規 π 共役スペーサーの創出は分子設計の可能性を大きく広げることが可能である。本博士論文では、新規 π 共役スペーサーとしてモノフルオロビニレン骨格に着目した。モノフルオロビニレン骨格はアミドの生物学的等価体として主に医薬品化学の分野で利用されており、代謝安定性等の物性を改善する目的で用いられている。また、アミドの生物学的等価体であることから、モノフルオロビニレン骨格中のフッ素及び水素がそれぞれ水素結合アクセプター及びドナーとして機能することが期待される。しかしながら、モノフルオロビニレン骨格を π 共役スペーサーとして利用し、物性化学的に応用した例はこれまでになく、興味を持たれる。そこで、本研究では、 π 共役スペーサーとしてモノフルオロビニレン骨格を有する新規化合物を合成し、基本的な性質やその応用可能性について明らかにすることを目的とした (Figure 1)。

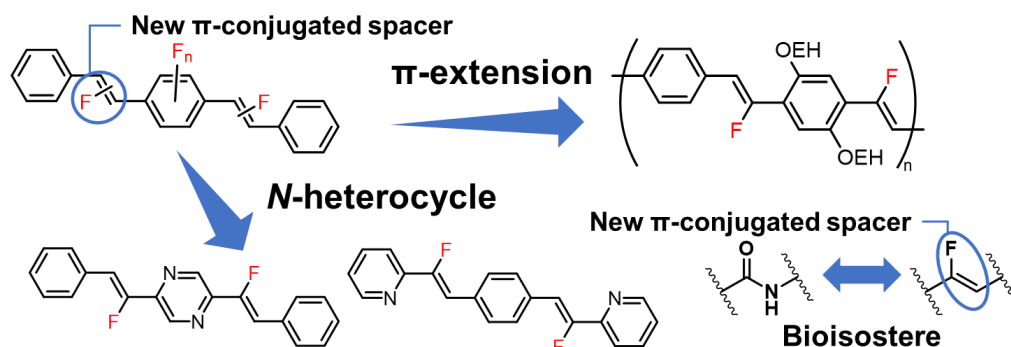


Figure 1. Research concept of this thesis.

第 1 章では、これまで一般的に用いられてきた π 共役分子の物性制御の手法に関して、具体的な報告例を踏まえて概略したうえで、今回着目した新規 π 共役スペーサーであるモノフルオロビニレン骨格について紹介し、その意義と目的について論述した。

第 2 章では、ビニレン構造を有する代表的な π 共役分子としてジスチルベンゼン誘導体を選択し、各種光学特性及び X 線結晶構造解析による固体状態での分子構造について調査をおこない、新規 π 共役スペーサーとしてのモノフルオロビニレン骨格の有用性について評価した。溶液及び固相での PL スペクトル測定により、合成した 3 種の化合物が凝集誘起発光特性を有することを明らかにした。また、化合物 **2** 及び **5** において、モノフルオロビニレン骨格中の水素とフッ素とが向かい合った結晶構造をとっており、固体状態におけるモノフルオロビニレン骨格に由来する相互作用が示唆された (Figure 2)。

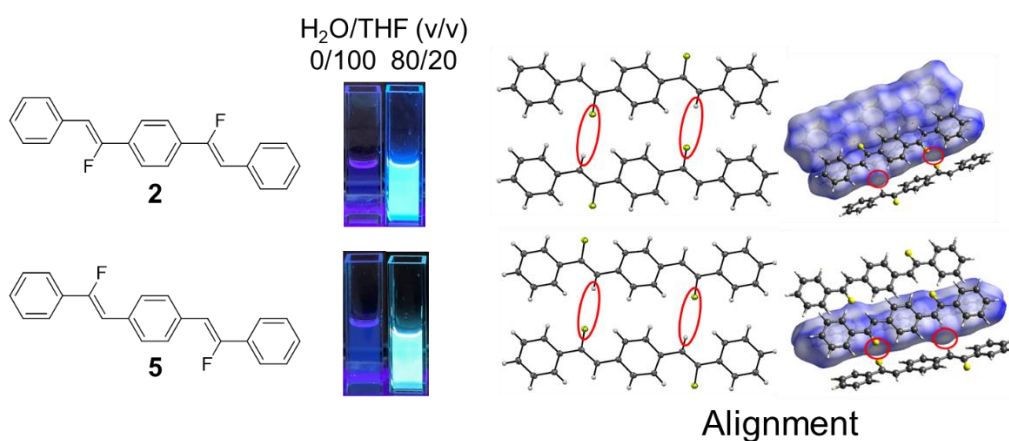


Figure 2. Optical properties and crystal structures of compounds **2** and **5**.

第 3 章では、含窒素芳香環としてピリジン及びピラジンを含むジスチルベンゼン誘導体を合成し、ビニレン上のフッ素基の有無による基本的な物性及び酸応答性について比較検討した。中性状態での結晶について単結晶 X 線構造解析を実施し、固体状態での分子

構造について調査をおこなった。代表的な有機酸としてトリフルオロ酢酸(TFA)を選択し、酸の濃度変化に対する UV-vis 吸収スペクトル及び PL スペクトルの変化について調べた。固体状態での酸応答による色調の変化についても調査をおこなった。これらを通じて、酸応答性に対してフルオロ基の置換が及ぼす効果について検証した。化合物 **6** は 0.1 M から 1.0 M の TFA 溶液において連続的な UV-vis スペクトル変化が観測され、この濃度域での pH センサーへの応用の可能性が示唆された。TFA の濃度が 0.2 M のとき、中性の分子由来の青色蛍光とプロトン化された分子由来の黄色蛍光が合わさることで白色発光が観測された (Figure 3)。

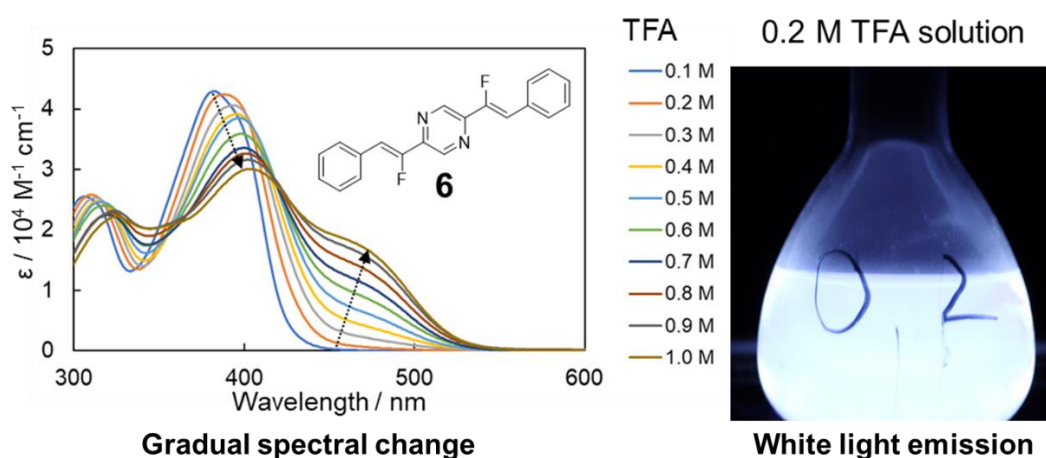


Figure 3. Acid response behavior of compound **6**.

第 4 章では、 π 共役スペーサーとしてモノフルオロビニレン骨格を有する新規ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) 誘導体を合成し、その基本的な物性および機能について調査した。溶液状態及び固体状態での各種光学特性について調査をおこない、モノフルオロビニレン骨格の有無による物性の違いについて考察した。モノフルオロビニレン骨格を有する低分子である化合物 **2** の各種スペクトルと含フッ素 PPV 誘導体であるポリマー **1** を比較すると、有効共役長の拡大により吸収波長及び発光波長が長波長シフトすることが判明した。また、スピコートにより得られたフィルム状態での吸収波長及び発光波長に関して、溶液中における吸収・発光波長と比較をおこなったところ、凝集及びフッ素置換基の導入による影響と思われる長波長シフトが観察された。また、今回合成したポリマー **1** と類似した母骨格を有するポリマーと各種光学特性を比較すると、UV-vis 吸収スペクトル及び PL スペクトルともに短波長シフトすることが判明した (Figure 4)。

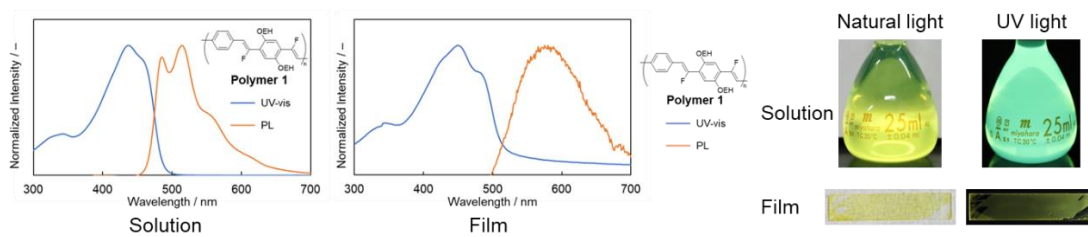


Figure 4. Optical properties of polymer **1**.

第 5 章では、本博士論文を総括した。