

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π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),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12727号,<br>授与年月日:2024年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12727号,<br>Conferred date:2024/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                           |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                                           |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                                        |

論文要旨

THESIS SUMMARY

|                                            |              |          |                                          |                 |        |
|--------------------------------------------|--------------|----------|------------------------------------------|-----------------|--------|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>応用化学 | 系<br>コース | 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of | （ 工学 ） |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 古性 大亮        |          | 審査員主査：<br>Chief Examiner                 | 稲木 信介           |        |

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>本論文は「モノフルオロビニレン骨格を有する新規 <math>\pi</math> 共役分子の合成と機能開拓 (Synthesis and Functionality Development of Novel <math>\pi</math>-Conjugated Molecules with Monofluorovinylene Skeletons)」と題し、日本語で書かれ、全 5 章から構成されている。</p> <p>第 1 章「序章」では、これまで一般的に用いられてきた <math>\pi</math> 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 <math>\pi</math> 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。</p> <p>第 2 章「モノフルオロビニレン骨格を有する <math>\pi</math> 共役分子の合成と性質」ではビニレン構造を有する代表的な <math>\pi</math> 共役分子としてジスチルベンゼン誘導体を選択し、各種光学特性及び単結晶 X 線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 <math>\pi</math> 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。フッ素の置換位置の異なる 3 種類のジスチルベンゼン誘導体を合成し、その溶液及び固体状態での蛍光スペクトルを測定した結果、凝集誘起発光特性を有することが明らかになった。また、これら化合物において自然放射増幅光が観測されたことから、将来的に固体レーザーへの応用が期待される。単結晶 X 線構造解析より、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分子間相互作用が示唆された。また、結晶構造の比較と DFT 計算による配座エネルギー解析により、モノフルオロビニレン構造中の水素と中央の芳香環のフッ素との間に分子内相互作用が示唆された。モノフルオロビニレン骨格を <math>\pi</math> 共役スペーサーとして用いることにより、これらの相互作用に基づく <math>\pi</math> 共役分子の高次構造制御が可能性であることを見出した。</p> <p>第 3 章「モノフルオロビニレン骨格を有する含窒素 <math>\pi</math> 共役分子の合成と物性」では含窒素芳香環としてピリジン及びピラジンを有する 2 種類の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。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蛍光スペクトルの変化について調べた。ピラジン環を有する化合物で UV-vis スペクトル測定においては、TFA 濃度を 0.1 M から 1.0 M に変化させた際に連続的なスペクトル変化が観測されたため、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。また、固体状態での酸応答による色調の変化に関しても調査をおこない、酸応答性に対するフッ素置換基が及ぼす効果について検証した。それぞれの化合物の中性状態での単結晶 X 線構造解析により、近接する 2 分子が <math>\pi</math> スタックした積層構造を有していることが判明した。</p> <p>第 4 章「モノフルオロビニレン骨格含有ポリマーの合成と性質」では <math>\pi</math> 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ジスチルベンゼン誘導体の各種スペクトルと含フッ素 PPV 誘導体を比較すると、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、スピンコート法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及び発光波長と比較をおこなったところ、いずれも長波長シフトが観測され、これは凝集及びフッ素置換基の導入による影響であると示唆された。また、今回合成した含フッ素 PPV 誘導体と類似したフッ素基を含まない PPV 誘導体との各種光学特性を比較すると、UV-vis 吸収スペクトル及び蛍光スペクトルともに短波長シフトすることが判明した。これらのことから、本研究で着目した新規 <math>\pi</math> 共役スペーサーであるモノフルオロビニレン骨格は、低分子だけではなくポリマーの物性制御においても有効であることが明らかとなった。</p> <p>第 5 章「総括」では、本博士論文を総括した。</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

|                                            |              |          |                                          |                 |      |
|--------------------------------------------|--------------|----------|------------------------------------------|-----------------|------|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>応用化学 | 系<br>コース | 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of | (工学) |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 古性 大亮        |          | 審査員主査：<br>Chief Examiner                 | 稲木 信介           |      |

### 要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The aim of this thesis is to elucidate the effect of fluorovinylene moieties as  $\pi$ -conjugated spacers on the optical properties and crystal structures of  $\pi$ -conjugated compounds. To this end, the author synthesized five fluorine (F)-substituted distyrylbenzene derivatives and one polymer, and investigated their optical properties. In addition, X-ray crystallographic analyses of these compounds were performed to evaluate the non-covalent interactions in the solid state.

In Chapter 1, the molecular design including  $\pi$ -conjugated spacers for controlling the physical properties of  $\pi$ -conjugated compounds are described.

In Chapter 2, the author synthesized three F-substituted distyrylbenzene derivatives. The photoluminescence (PL) analysis of these compounds in solution and in the solid state resulted in showing that these compounds exhibit aggregation-induced emission (AIE) properties. In the crystallographic structure of the F-substituted distyrylbenzene derivatives, intermolecular interactions between hydrogen (H) and F at the vinylene position were observed.

In Chapter 3, the author synthesized two F-substituted distyrylbenzene derivatives containing pyrazine or pyridine units. The photochemical properties of these compounds were investigated upon addition of trifluoroacetic acid (TFA). As expected, the introduction of fluorine substituents at the vinylene positions alters the responsiveness to TFA. Additionally, the compound containing the pyrazine unit exhibited a bimodal PL spectrum to show white color emission in the 0.2 M TFA solution. In the solid state, the responsiveness to the TFA vapor was also different with and without fluorine in the distyrylbenzene derivatives.

In Chapter 4, the author synthesized an F-substituted polymer based on poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV). Compared to the UV-vis spectra and PL spectra of distyrylbenzene and its derivative, these spectra were red-shifted due to the extension of the conjugation length. It was found that fluorovinylene moieties are also effective to tune the properties of  $\pi$ -conjugated polymers as well as small molecules.

In Chapter 5, the general conclusion of this thesis is described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).