

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	古性 大亮		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	稲木 信介	教授	審査員	小西 玄一	准教授
	審査員	富田 育義	教授			
		吉沢 道人	教授			
岡本 敏宏		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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 Skeletons)」と題し、日本語で書かれ、全 5 章から構成されている。

第 1 章「序章」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述べている。

第 2 章「モノフルオロビニレン骨格を有する π 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 π 共役分子としてジスチルベンゼン誘導体を選択し、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ている。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することにより、凝集誘起発光特性を有することを明らかにしている。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原子とフッ素原子とが向かい合った結晶構造をとることが明らかとなり、モノフルオロビニレン骨格に由来する興味深い分子間相互作用を見出している。また、結晶構造の比較と密度汎関数理論 (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原子と中央の芳香環のフッ素原子との間に分子内相互作用が存在することを明らかにしている。モノフルオロビニレン骨格を π 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 π 共役分子の高次構造制御が可能であると結論づけている。

第 3 章「モノフルオロビニレン骨格を有する含窒素 π 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含む 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ている。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紫外可視 (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ている。ピラジン環を有する化合物の UV-vis スペクトル測定において、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ことから、この濃度域での pH センサーへの応用の可能性について言及している。興味深いことに、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同時に観測される結果、白色発光を示すことを見出している。また、固体状態での酸応答による色調変化に関する調査を踏まえ、酸応答性に対するフッ素基が及ぼす効果について検証している。

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、 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ている。溶液状態及び固体状態での各種光学特性について調査し、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ている。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 誘導体を比較した結果、有効共役長の拡張により吸収波長及び発光波長が長波長シフトすることを明らかにしている。また、含フッ素 PPV 誘導体は、類似したフッ素基を含まない PPV 誘導体と比較して異なる光学特性を示すことを見出している。これらの結果から、モノフルオロビニレン骨格は高分子の π 共役スペーサーとしても物性制御に寄与すると結論づけている。

第 5 章「総括」では、本論文の各章で得られた結果について総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は、 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実験的・理論的に検証したものである。本成果は、エレクトロニクス材料や分子イメージング技術などにおいて重要な π 共役分子の新しい分子設計指針として期待できるため、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。