

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Design of bridged stilbenes for aggregation-induced emission luminogen and liquid crystal
著者(和文)	岩井梨輝
Author(English)	Riki Iwai
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12732号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小西 玄一,大塚 英幸,戸木田 雅利,田中 克典,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12732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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	岩井 梨輝		審査員主査： Chief Examiner	小西 玄一

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「Design of Bridged Stilbenes for Aggregation-induced Emission Luminogen and Liquid Crystal (凝集誘起発光色素および液晶分子に向けた橋かけスチルベンの設計)」と題し、全 6 章から構成されている。

第 1 章「General Introduction (序論)」では、1,2-diphenylethylene (慣用名：スチルベン) に関する研究の背景や凝集誘起発光 (AIE) に関する約 20 年間の研究動向について概観し、本研究の意義と目的が記されている。

第 2 章「Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway (橋かけスチルベン: 無輻射失活過程の制御戦略による AIE 色素の設計)」では、量子化学計算による無輻射失活過程の推定を基に、スチルベンの C-C 単結合と C=C 二重結合の回転を制限するようにプロピレン鎖で架橋された“AIE 活性な共役拡張橋かけスチルベン (BPST[7]および DPB[7])”を設計している。また、架橋部の長さの異なる橋かけスチルベンを用いた系統的な研究により、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の交点である円錐交差のエネルギー準位の高さと蛍光量子収率の相関について述べている。この橋かけスチルベン BPST[7]はプロピレン鎖による架橋のため七員環構造を有しており、この七員環構造の環ひずみと励起状態における許容された C=C 二重結合のねじれが円錐交差のエネルギー準位を相対的に低くし、溶液中での無輻射失活過程を誘導していると結論づけている。

第 3 章「Solid-State Fluorescence of Bridged Stilbenes with *tert*-Butyl Groups (三級ブチル基を有する橋かけスチルベンの固体発光)」では、*t*-Bu 基を有する BPST[7]および DPB[7]の誘導体を合成し、BPST[7]およびそれら誘導体の固体発光特性について評価している。七員環構造による分子平面性の低下と励起状態における構造緩和が、H 会合体形成による輻射失活速度の低下を阻害し、高い蛍光量子収率を示すと結論づけている。

第 4 章「Molecular Design of Bridged Stilbenes for Ultrafast Non-radiative Decay (超高速な無輻射失活を引き起こす橋かけスチルベンの分子設計)」では、第 2 章の知見をもとに、超高速な無輻射失活を引き起こす橋かけスチルベンの分子設計について述べている。フェムト秒時間分解過渡吸収測定から、C=C 二重結合にメチル基が導入された BPST[7]誘導体が超高速な無輻射失活を引き起こすことを示している。また、Spin-flip 時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算より、励起状態の PES の極小、円錐交差および円錐交差付近の中間体のエネルギー準位と分子構造を推定し、数ピコ秒以内の高速な無輻射失活過程を引き起こす要件を、エネルギー準位的にアクセス可能な円錐交差の存在だけでなく、円錐交差に向けた一方向な分子構造変化も含まれると結論づけている。

第 5 章「Room-Temperature  $\pi$ -Conjugated Nematic Liquid Crystals in Molecules with a Flexible Heptagon Core (室温ネマチック液晶性を示す七員環構造を含む  $\pi$  共役分子)」では、七員環構造を有する橋かけスチルベン DPB[7]骨格を基にした液晶分子の合成、および、その AIE 活性な DPB[7]液晶分子のみで構成された電場応答フォトルミネッセンス (PL) スイッチングデバイスを創製している。示差走査熱量計、偏光顕微鏡観察、広角 X 線回折測定を用いて、合成された橋かけスチルベンの液晶性のキャラクターゼーションおよび評価を行い、七員環構造を有することで相転移温度が 100°C 程度低下し、室温でネマチック相を示すことを明らかにしている。また、その大幅な相転移温度の低下は、DFT 計算により算出された七員環構造に由来した数種類のコンフォマーの存在によるものと結論づけている。PL スイッチングデバイスの評価において、液晶相を利用した長い  $\pi$  共役分子の分子配向制御により、サブ秒オーダーの発光オンオフが達成され、新規の高速な電子・光機能スイッチングデバイスの創製を見いだしている。

第 6 章「(総論)」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、本論文は橋かけスチルベンを基盤とした分子群による凝集誘起発光材料、固体発光材料、それらの合理的な設計指針、および有機  $\pi$  電子系液晶に関して述べられたものである。その成果は、高分子材料のソフトマターや生体組織の構造解析を行うためのプローブに加え、オプトエレクトロニクス材料の開発につながる事が期待できる。

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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	岩井 梨輝		審査員主査： Chief Examiner	小西 玄一	

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled "Design of bridged stilbenes for aggregation-induced emission luminogen and liquid crystal" consists of six chapters.

Chapter 1 "General Introduction" reviews the background of research on 1,2-diphenylethene (trivial name: stilbene) and the research trend on aggregate induced emission (AIE) for about two decades, and describes the significance and purpose of this study.

Chapter 2 "Bridged Stilbenes: AIEgens Designed via a Simple Strategy to Control the Non-radiative Decay Pathway" shows designed AIE-active  $\pi$ -extended bridged stilbenes (**BPST**[7] and **DPB**[7]) based on the estimation of the non-radiative decay process using quantum chemical calculations. This chapter concludes that the flexible and strained C=C double bond due to the seven-membered ring structure inherent in the bridged stilbene **BPST**[7] makes the energy levels of the conical intersection relatively low and induces the non-radiative decay process in solution.

Chapter 3 "Solid-State Fluorescence of Bridged Stilbenes with *tert*-Butyl Groups" reveals the solid-state luminescence properties for **BPST**[7] and **DPB**[7] derivatives by synthesizing *tert*-butyl groups substituted **BPST**[7]s and **DPB**[7]s and measuring their photophysical properties. This chapter concludes that the lower molecular planarity and the structural relaxation in the excited state due to the seven-membered ring structure inhibit the reduction of the radiative decay rate due to H-aggregate formation, resulting in high fluorescence quantum yields.

Chapter 4 "Molecular Design of Bridged Stilbenes for Ultrafast Non-radiative Decay" describes a molecular design for bridged stilbenes in which ultrafast non-radiative decay occurs in solution based on finding in Chapter 2. The **BPST**[7] derivative exhibits almost no light emission in solution and ultrafast non-radiative decay using the femtosecond time-resolved transient absorption measurement. This chapter concludes that the ultrafast non-radiative decay process within several picoseconds is induced not only by the existence of energetically accessible CI, but also by unidirectional molecular conformational change toward CI.

Chapter 5 "Room-Temperature  $\pi$ -Conjugated Nematic Liquid Crystals in Molecules with a Flexible Heptagon Core" shows the synthesis and characterization of liquid crystalline properties for bridged stilbene **DPB**[7] derivatives, and demonstrates electric field-responsive photoluminescence (PL) switching devices composed entirely of AIE-active **DPB**[7] liquid crystals.

Chapter 6 "General Conclusion" summarizes this thesis and describes the significance of the thesis in related disciplines and perspectives for future projects.

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).