

氏名	もりた まさと 盛田 雅人
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第1041号
学位授与の日付	令和4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Development of diphenylacetylene-type fluorine-containing luminescent molecules utilizing the characteristics of fluorine atoms (フッ素原子の特性を活用したジフェニルアセチレン型含フッ素発光分子の創製)
審査委員	(主査)准教授 山田重之 教授 今野 勉 教授 清水正毅 教授 中 建介

論文内容の要旨

ジフェニルアセチレン(通称、トラン)は、比較的小さな分子骨格をもつ π 共役分子であり、電子材料などへの応用に期待が持たれている。その π 共役構造によって、発光材料としても期待されるが、これまでにジフェニルアセチレンは室温下で蛍光を示さないことが報告されている。それは光励起によって、直線状の分子形状をした□□*励起状態から trans-bend 構造の非蛍光性□□*励起状態への内部転換が非常に素早く起こるためだと言われている。しかし、このような比較的小さな□共役構造の高効率な発光分子は、その製造プロセスや製造コストの面からも大変有用であるため、その開発が強く望まれているにも関わらず、いまだに報告例が寡少な現状である。有機フッ素分子は、フッ素原子の特異性により、医薬や農薬・有機材料といった多岐にわたる応用が検討されている。近年には、有機分子骨格中にフッ素原子を導入することが、分子レベルで電子密度分布や分子配列の制御に繋がることを明らかにされている。そこで申請者は、非蛍光性のジフェニルアセチレン分子骨格中にフッ素原子を導入することで、非発光性から発光性への分子特性変換が可能になると考えた。そこでフッ素化ジフェニルアセチレンに着目し、分子構造と電子構造の系統的なチューニングによって、高効率なフッ素系発光分子の創製を目指し、本研究に着手した。

本学位論文は、以下の4章より構成されている。

1章では、これまでに報告されているジフェニルアセチレンの光学特性の概要と、有機分子骨格中にフッ素原子の導入が電子密度や分子配列に及ぼす影響について紹介し、フッ素原子を導入したフッ素系有機材料の有用性について説明されている。

2章では、ジフェニルアセチレンの一方の芳香環にフッ素原子を導入したフッ素化ジフェニルアセチレン誘導体の合成と光学特性について述べられている。その中で、第1節では、フッ素原子の導入が蛍光特性および結晶構造に及ぼす影響について述べられており、第2節において、フッ素原子を導入する位置が結晶構造に大きな影響を与え、それに起因して多彩な光学特性を示すことを説明している。第3節では、フッ素化ジフェニルアセチレンの長軸末端に、他のハロゲン原

子（塩素、臭素、ヨウ素）を導入すると、軽原子であるフッ素や塩素の時には一重項励起状態からの蛍光を示し、重原子である臭素やヨウ素では一重項励起状態から項間交差を経て、三重項励起状態からのりん光を示すことを述べている。第4節では、ヨウ素原子を導入したフッ素化ジフェニルアセチレンのりん光発光の起源を明らかにすべく、種々の誘導体を合成し、それらの結晶構造と光学特性を精査した構造-特性相関について提示されている。

3章では、ジフェニルアセチレンの分子配列を秩序よく制御するために、強い電子求引性と立体的に嵩高いフルオロアルキル基を導入した誘導体の結晶構造と光学特性について述べられている。その中で、第1節ではトリフルオロメチル基を取り上げ、種々の置換位置に導入した誘導体を合成し、その光学特性の精査によって、トリフルオロメチル基の導入位置が光学特性の変化に影響を及ぼすことを示している。第2節では、さらに嵩高いフルオロアルキル基を選定し、その合成と光学特性を調査した結果、ジフェニルアセチレン分子間距離の拡大による発光波長の短波長シフトを誘起し、紫外光発光分子として機能することを明らかにしている。

4章では、本学位論文の研究成果をまとめて総括している。

論文審査の結果の要旨

発光材料は多方面への応用が可能であり、その高効率材料の開発は重要な課題の一つである。なかでも比較的短い□共役分子は一般に発光を示さないものが多いが、製造プロセスや製造コストの観点から、高効率発光性の□共役小分子の開発は極めて意義深い。本論文では、一般に非蛍光性のジフェニルアセチレンを基本構造とし、その分子構造と電子構造の精密な分子チューニングにより、蛍光発現ならびに高効率化を目指して、フッ素化ジフェニルアセチレンの開発を検討している。すなわち、2章においてジフェニルアセチレンの芳香環上にフッ素原子を導入したフッ素化ジフェニルアセチレン誘導体の合成および発光特性の精査を行い、フッ素原子が結晶構造や光学特性に及ぼす影響について明らかにしている。特に、フッ素原子の導入位置は結晶構造に大きく影響を与え、それに起因して発光特性が多彩に変化することを明らかにしている。また、分子長軸末端に導入するハロゲンを変えることで、希薄溶液での発光増強ならびに結晶状態での発光プロセスの変化、つまりりん光の発現を見出している。3章では、強い電子求引性と立体的な嵩高さを併せもつフルオロアルキル基に着目し、ジフェニルアセチレン骨格に種々のフルオロアルキル基を導入すると、フルオロアルキル基の凝集によって結晶構造が変化し、特異な光学特性を見出すことに成功している。また、フルオロアルキル基の立体的嵩高さによって分子間距離が拡大し、発光波長の短波長シフトによる紫外光発光を示すことも明らかにしている。これらの結果は、比較的短い□共役構造へのフッ素原子またはフルオロアルキル基の導入が、多彩な発光現象の発現・高効率化に寄与することを示す結果であり、新たな高効率発光分子の分子デザインや材料デザインの礎となる知見であるため、フッ素系有機材料の発展に寄与するところが大きい。

本学位論文は、査読制度のある学術雑誌に投稿されており、3報が掲載済みであり、かつ3報全てにおいて、申請者が筆頭著者である。

1. Morita, M.; Yamada, S.; Konno, T. “Fluorine-induced emission enhancement of tolanes via formation of tight molecular aggregates”, *New J. Chem.* 2020, 44, 6704–6708.

2. Morita, M.; Yamada, S.; Konno, T. "Systematic studies on the effect of fluorine atoms in fluorinated tolanes on their photophysical properties", *Molecules* 2021, 26, 2274. DOI: 10.3390/molecules 26082274.
3. Morita, M.; Yamada, S.; Konno, T. "Halogen atom effect of fluorinated tolanes on their luminescence characteristics", *New J. Chem.* 2022, DOI: 10.1039/d1nj05539a.
- また参考論文として、本学位論文と密接に関連した内容が、査読制度のある下記の国際科学雑誌7編に掲載されている。
4. Yamada, S.; Morita, M.; Konno, T. "Multi-color photoluminescence induced by electron-density distribution of fluorinated bistolane derivatives", *J. Fluorine Chem.* 2017, 202, 54–64.
5. Yamada, S.; Morita, M.; Agou, T.; Kubota, T.; Ichikawa, T.; Konno, T. "Thermoresponsive luminescence properties of polyfluorinated bistolane-type light-emitting liquid crystals", *Org. Biomol. Chem.* 2018, 16, 5609–5617.
6. Yamada, S.; Mitsuda, A.; Miyano, K.; Tanaka, T.; Morita, M.; Agou, T.; Kubota, T.; Konno, T. "Development of novel solid-state light-emitting materials based on pentafluorinated tolane fluorophores", *ACS Omega* 2018, 3, 9105–9113.
7. Morita, M.; Yamada, S.; Agou, T.; Kubota, T.; Konno, T. "Luminescence tuning of fluorinated bistolanes via electronic or aggregated-structure control", *Appl. Sci.* 2019, 9, 1905. DOI: 10.3390/app9091905.
8. Yamada, S.; Nishizawa, A.; Morita, M.; Hosokai, T.; Okabayashi, Y.; Agou, T.; Hosoya, T.; Kubota, T.; Konno, T. "Synthesis and characterization of bent fluorine-containing donor- π -acceptor molecules as intense luminophores with large Stokes shifts", *Org. Biomol. Chem.* 2019, 17, 6911–6919.
9. Yamada, S.; Higashida, T.; Wang, Y.; Morita, M.; Hosokai, T.; Maduwantha, K.; Koswattage, K.R.; Konno, T. "Development of fluorinated benzils and bisbenzils as room-temperature phosphorescent molecules", *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, 16, 1154–1162.
10. Yamada, S.; Nishizawa, A.; Kobayashi, K.; Yoshida, K.; Morita, M.; Agou, T.; Hosoya, T.; Fukumoto, H.; Konno, T. "Unsymmetrical hexafluorocyclopentene-linked twisted π -conjugated molecules as dual-state emissive luminophores", *Symmetry* 2021, 13, 1885. DOI: 10.3390/sym13101885.