



Title	Modulation of Solid State Photoluminescence Properties of Donor-Acceptor Substituted trans-Stilbenes by Controlling Molecular Arrangements and Conformations
Author(s)	陳, 建志
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34470">https://hdl.handle.net/11094/34470</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 ( 陳 建 志 (CHIEN-CHIH CHEN) )	
論文題名	Modulation of Solid State Photoluminescence Properties of Donor-Acceptor Substituted <i>trans</i> -Stilbenes by Controlling Molecular Arrangements and Conformations (分子配列及び配座制御に基づくドナー・アクセプター置換型 <i>trans</i> -スチルベン)の固体発光変調)
<p>論文内容の要旨</p> <p>本博士論文では、<math>\pi</math> 電子共役系分子の両末端に電子供与基 (D) と電子求引基 (A) を導入したスチルベン誘導体を用い、分子の配列および配座を制御し、その構造と光物性との相関の解明および新奇な動的発光システムの構築を目的として行われた研究の成果を述べたものである。</p> <p>緒言では、本研究の背景および目的、意義について述べた。</p> <p><b>第一章</b>では、<i>trans</i>-アルコキシルニトロスチルベン誘導体を用い、アルキル鎖の長さに応じた結晶中でのニトロ基 (電子求引基) とスチルベン骨格の配列様式の変調について述べた。単結晶構造解析と蛍光分光により、二種類のニトロスタッキング (ニトロ基とスチルベン骨格の接触) が、発光挙動に大きく影響することを見出し、構造と物性の相関を明らかにした。これにより、10倍以上の発光強度の変調を達成した。</p> <p><b>第二章</b>では、液晶性を有する固体発光材料を用い、中間相を経由し、外部刺激による相転移を誘導する固体発光変調の方法を提案した。第一章で得られた結果をさらに展開し、一連の液晶性を有するトランス-アルコキシルニトロスチルベンを合成し、結晶中における多様な相互作用により、三種類のスリップスタッキング構造の集合体を構築した。さらに、液晶相に熱、超音波、攪拌などの外部刺激を与えることで、ニトロ基による重なり制御に成功した。このように、ニトロスタッキングの配列制御によって固体発光強度が劇的に変化することを示した。</p> <p><b>第三章</b>では、一つのスルホン酸基が片側に置換された4-<i>N,N</i>-ジメチルアミノ-4'-スチルベンスルホン酸 (DMSS) の双性イオン分子構造を利用することによって、酸性度の変化に基づいてねじれ構造が制御できることを示した。DMSSはプロトンの移動により、ホストの分子構造が変化し、三種類の結晶構造を与えた。驚いたことに、二つの異なる水和物結晶構造—プロトン化された水アレイと水チャネル—という特異な配列を発見した。</p> <p><b>第四章</b>では、DMSSと一級アミンとの有機塩が構築する発光性結晶について述べた。これらの有機塩は電荷補助型の水素結合により超分子を形成し、ホスト (DMSS) は、アミンまたは溶媒の極性によって平面およびねじれの構造を示した。それらの構造に応じて緑色から黄色まで発光色調が変化した。さらに、従来の凝集特性と異なり、発光は長波長にシフトし、発光効率が向上することを見出した。</p> <p>総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 陳 建 志 (CHIEN-CHIH CHEN) )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	金谷 茂則
	副 査	教授	福住 俊一
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男
	副 査	准教授	藤内 謙光

**論文審査の結果の要旨**

本博士論文では、 $\pi$  電子共役系分子の両末端に電子供与基(D)と電子求引基(A)を導入したスチルベン誘導体を用い、分子の配列および配座を制御し、その構造と光物性との相関の解明および新奇な動的発光システムの構築を目的として行われた研究の成果を述べたものである。本論文の主な成果を以下に要約する。

(1) *trans*-アルコキシルニトロスチルベン誘導体を用い、アルキル鎖の長さに応じた結晶中でのニトロ基(電子求引基)とスチルベン骨格の配列様式の変調について述べる。単結晶構造解析と蛍光分光により、二種類のニトロスタッキング(ニトロ基とスチルベン骨格の接触)が、発光挙動に大きく影響することを見出し、構造と物性の相関を明らかにしている。これにより、10 倍以上の発光強度の変調を達成している。

(2) 液晶性を有する固体発光材料を用い、中間相を経由し、外部刺激による相転移を誘導する固体発光変調の方法を提案している。これまでに得られた結果をさらに展開し、一連の液晶性を有するトランス-アルコキシルニトロスチルベンを合成し、結晶中における多様な相互作用により、三種類のスリップスタッキング構造の集合体を構築している。さらに、液晶相に熱、超音波、撹拌などの外部刺激を与えることで、ニトロ基による重なりへの制御に成功している。このように、ニトロスタッキングの配列制御によって固体発光強度が劇的に変化することを示している。

(3) 一つのスルホン酸基が片側に置換された 4-*N,N*-ジメチルアミノ-4'-スチルベンスルホン酸(DMSS)の双性イオン分子構造を利用することによって、酸性度の変化に基づいてねじれ構造が制御できることを示している。DMSS はプロトンの移動により、ホストの分子構造が変化し、三種類の結晶構造を与えている。驚いたことに、二つの異なる水和物結晶構造—プロトン化された水アレイと水チャンネル—という特異な配列を発見している。

(4) DMSS と一級アミンとの有機塩が構築する発光性結晶について述べる。これらの有機塩は電荷補助型の水素結合により超分子を形成し、ホスト(DMSS)は、アミンまたは溶媒の極性によって平面およびねじれの構造を示している。それらの構造に応じて緑色から黄色まで発光色調が変化している。さらに、従来の凝集特性と異なり、発光は長波長にシフトし、発光効率が向上することを見出している。

以上のように、本論文はスチルベン誘導体を用いて様々な配列を構築し、分子配列が固体の光物性に及ぼす影響を系統的に検討することによって、配列と物性との相関について多くの知見をまとめている。さらにこの知見を利用し、動的発光変調システムの設計・構築へと展開している。これらの成果は、超分子化学、有機固体化学、結晶工学、光化学の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。