

学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	ドナーとアクセプターを含む共役環状イミド誘導体の合成とその光学特性に関する研究 (Study on Synthesis and Optical Properties of Conjugated Cyclic Imide Derivatives containing Donor and Acceptor)
氏名 (Name)	YANG XIAODONG
<p>有機蛍光材料は、類縁体合成が可能な構造、高い蛍光量子収率、幅広い応用の利点により、多くの関心を集めている。そのため、有機蛍光材料の設計と開発には非常に重要になる。しかし、溶液中で強い発光を持ついくつかの共役および剛直な有機蛍光化合物は、凝集体や固体状態での凝集により消光する現象 (ACQ) がある。これにより、これらの材料の実際な応用は制約される可能性がある。</p> <p>凝集誘起発光 (AIE) 分子の出現により、この問題を解決することができる。AIE の概念は、2001 年に Tang 先生らによって報告された。これまで、分子内運動の制限 (RIM) が AIE 現象の主な原因と考えられており、分子内回転の制限 (RIR) と分子内振動の制限 (RIV) が含まれる。また、従来の AIE 分子と比較して、DSE 分子はさらに利点がある。それは溶液と固体状態の両方で強い発光を示すことができる。DSE 分子の出現により、AIE 分子のいくつかの欠点を補うことができる。DSE 分子を設計するための主要な戦略の 1 つは、共役誘起剛性ユニットを持つねじれた分子を構築することである。共役誘起剛性ユニットは溶液中での発光を促進し、ねじれた構造は固体状態での分子間 <math>\pi</math>-<math>\pi</math> スタッキング相互作用による蛍光消光を回避することができ、それにより二重状態発光 (DSE) が実現される。</p> <p>一方、マレイミド骨格はアクセプターであり、3 つの置換基を導入することができる官能基を持っている。異なる電子効果を持つ置換基を導入することにより、光学バンドギャップを効果的に調整し、異なる発光色を実現することができる。さらに、マレイミド骨格は良好な化学的安定性と高い蛍光強度も持っている。これらの利点から、本研究では、マレイミドを骨格とした AIE 特性または DSE 特性を持つ D-A 分子を合成した。</p> <p>各章の内容は以下のようにまとめられます：</p> <p>第 1 章では、この研究の背景と概要に基づき、凝集誘起発光 (AIE) と二重状態発光 (DSE) についての概念を述べた。さらに、この研究の目的と意義も明確にした。</p> <p>第 2 章では、一連のアミノ-アリール-マレイミドが設計および合成について述べた。これにより、マレイミド環に非平面の電子供与性アミノ基とビフェニル基が導入された。水と THF の混合溶媒中での蛍光挙動を調べ、凝集体中での発光を確認した。得られた蛍光体は、溶液および固体状態の両方で黄緑色の発光を示した。さらに、固体状態での発光強度は溶液中よりも強く、凝集誘起発光増強 (AIEE) 効果を示した。また、異なる極性の溶媒中での蛍光挙動も調べ、溶媒の極性が増すにつれて正のソルバトクロミズム特性が観察されたことを示した。さらに、密度汎関数理論 (DFT) の量子計算を実行し、すべての分子の最適な立体配座と HOMO および LUMO の情報を得て、分子レベルでの光物理特性に関する詳細な情報を得られた。</p>	

第3章では、第2章の内容を基に、アクセプターの数を変えた一連のアミノ-アリール-マレイミドを合成し、アクセプターの数が光学特性に及ぼす影響を確認した。水と THF の混合物中での蛍光挙動を調べ、凝集体での発光を確認した。また、得られた蛍光体は、溶液および固体状態の両方で黄色い蛍光発光を示し、AIEE 効果を示した。第2章の分子と比較して、異なる極性の溶媒中でのレッドシフトが小さい結果が得られた。

第4章では、マレイミドを骨格とし、異なる数の共役誘起剛性ビフェニルを導入した2つの新しい分子を設計および合成した。これらの分子は液体と固体で二重状態発光(DSE)ができた。これらの分子は、水と THF の混合物中での蛍光行動を調べたあと、凝集体中での発光を確認した。また、得られた蛍光体は、溶液および固体状態の両方で明るい青色の蛍光発光を示し、DSE 効果を示した。また、これらの蛍光体は異なる極性の溶媒中で正のソルバトクロミズム特性も示した。さらに、トリフルオロ酢酸(TFA)およびトリエチルアミン(TEA)の存在下での蛍光行動も調べた。その結果、トリフルオロ酢酸(TFA)およびトリエチルアミン(TEA)の添加に対して可逆的な酸クロミズム特性を示すことが示した。また、密度汎関数理論(DFT)の量子計算を実行し、すべての分子の最適な立体配座と HOMO および LUMO の情報を得て、分子レベルでの光物理特性に関する詳細な情報を得られた。

第5章では、この研究の結論をまとめた。また、この研究で合成された分子の潜在的な応用について議論し、今後の研究の方向性を述べた。

<h2>学 位 論 文 要 旨</h2> <p>(Summary of the Doctoral Dissertation)</p>	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Study on Synthesis and Optical Properties of Conjugated Cyclic Imide Derivatives containing Donor and Acceptor (ドナーとアクセプターを含む共役環状イミド誘導体の合成とその光学特性に関する研究)
氏 名 (Name)	YANG XIAODONG

Organic fluorescent materials have attracted extensive interest due to their advantages of flexible and adjustable structure, high fluorescence quantum yield and wider application. Therefore, it is of great significance to the design and development of organic fluorescent materials. However, some of conjugated and rigid organic fluorescent compounds with strong emission in solution often encounter the aggregation caused quenching (ACQ) in aggregates or solid state. This is limited their realistic application in many fields. The emerge of aggregation induced emission (AIE) molecules can solve this problem. The concept of AIE have been reported in 2001 by Tang. The restriction of intramolecular motions (RIM) has been considered to the main cause of AIE effects so far, including the restriction of intramolecular rotation (RIR) and the restriction of intramolecular vibration (RIV). Compared with traditional AIE molecules, dual-state emission (DSE) molecules have more advantage. It can show strong emission in both the solution and solid state. The emerge of DSE molecules make up some disadvantage of AIE molecules. One major strategy to design DSE molecules is to construct a twisted molecule that possess conjugation-induced rigidity unit. The conjugation-induced rigidity unit can facilitate the emission in solution and the twisted structure can avoid the fluorescence quenching that caused by intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction in the solid state thereby achieve dual-state emission (DSE).

On the other hand, maleimide skeleton is an electron acceptor and has functionalized sites which can introduce three substituents. By introducing substituents with different electronic effects, the optical band gap can be effectively adjusted to achieve different color of luminescence. Moreover, it also has good chemical stability and high fluorescence intensity. Because of these advantages, in this article, we have synthesized some D-A molecules with AIE properties or DSE properties that using maleimide as the skeleton.

The content of each chapter is summarized as follows:

In Chapter 1, based on the background and overview of this research, the concept of AIE and DSE are introduced. In addition, the research purpose and significance of this research also been clarified.

In Chapter 2, a series of amino-aryl-maleimides was designed and synthesized, in which different non-planar electron donating amino groups and a biphenyl group were introduced on the maleimide ring. We through examined their fluorescence behavior in a water-THF mixture to confirm the emission in aggregates. The obtained luminophores show yellowish-green emission both in solution and in solid state. Moreover, the emissive intensity in the solid state is stronger than that in solution, showing

aggregation-induced emission enhancement (AIEE) effects. In addition, we also through examined their fluorescence behavior in different polarity solvents to confirm solvatochromic fluorescence. The results indicated a positive solvatochromic fluorescence with the increasing of the polarity of solvents. Subsequently the Density functional theory (DFT) quantum calculations were performed to obtain the optimized conformation and the position of HOMO and LUMO of all the molecules to get more information about the photophysical properties at the molecular level.

In Chapter 3, based on chapter 2, a series of amino-aryl-maleimides was synthesized, in which varying the amount of acceptor to confirm the influence of the acceptor amount about optical properties. We through examined their fluorescence behavior in a water-THF mixture to confirm the emission in aggregates. The obtained luminophores show yellow fluorescence emission both in solution and solid state, show AIEE effects. Compared with the molecules in chapter 2, they have smaller red shift in different polarity solvents.

In Chapter 4, two new dual-state emission (DSE) molecules that using maleimide as the skeleton and introducing different amount of conjugation-induced rigidity biphenyl were designed and synthesized. We through examined their fluorescence behavior in a water-THF mixture to confirm the emission in aggregates. The obtained luminophores show bright blue fluorescence emission both in solution and solid state, show DSE effects. Moreover, the luminophores also display a positive solvatochromic effects in different polarity solvents. In addition, we also examined their fluorescence behavior in the presence of trifluoroacetic acid (TFA) and triethylamine (TEA). The result indicated that they in response to the addition of trifluoroacetic acid (TFA) and triethylamine (TEA), display the reversible acidchromic behaviour. And the Density functional theory (DFT) quantum calculations were performed to obtain the optimized conformation and the positions of HOMO and LUMO of all the molecules to get more information about the photophysical properties at the molecular level.

In chapter 5, summarized the conclusions of this research and discussed the potential applications of the molecules that synthesized in this research and described the direction in future work.

(様式 9 号)

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	YANG XIAODONG
審 査 委 員	主 査：鬼村 謙二郎
	副 査：堤 宏守
	副 査：中山 雅晴
	副 査：岡本 浩明
	副 査：山吹 一大
論 文 題 目	Study on Synthesis and Optical Properties of Conjugated Cyclic Imide Derivatives containing Donor and Acceptor (ドナーとアクセプターを含む共役環状イミド誘導体の合成とその光学特性に関する研究)

## 【論文審査の結果及び最終試験の結果】

有機蛍光材料は種々の類縁体の合成が可能な構造, 高い蛍光量子収率, 幅広い応用の利点により, 多くの関心を集めている。そのため有機蛍光材料の設計と開発は非常に重要になる。しかし, 溶液中で強い発光を示す有機蛍光化合物は, 凝集体や固体状態での凝集により消光する現象(ACQ)がある。そのためこれらの材料を用いた応用は制約される可能性がある。この課題は凝集誘起発光(AIE)分子の出現により, この問題を解決することができる。AIE の概念は, 2001 年に Tang らによって報告された。また従来 of AIE 分子と比較して, 二重状態発光(DSE)分子は溶液と固体状態の両方で強い発光を示すことができる利点がある。DSE 分子の出現により, AIE 分子のいくつかの欠点を補うことができる。DSE 分子を設計するための主要な戦略の 1 つは, 共役誘起剛性ユニットを持つねじれた分子を構築することである。共役誘起剛性ユニットは溶液中での発光を促進し, ねじれた構造は固体状態での分子間  $\pi-\pi$  スタッキング相互作用による蛍光消光を回避することができ, それにより DSE 現象が引き起こされる。

一方, マレイミド骨格はアクセプター性を示し, 3 つの置換基を導入することができる。そのため異なる電子効果を持つ置換基を導入することにより, 光学バンドギャップを調整し, 異なる発光色を示す分子を合成できる。これらの利点から本研究ではマレイミドを骨格とした AIE 特性または DSE 特性を持つドナー-アクセプター型分子(D-A)を合成した。

学位論文ではマレイミド骨格を含む AIE あるいは DSE 特性を有する D-A 型分子の合成とその光学特性についてまとめた。

第 1 章では, 研究の背景と概要に基づき, AIE と DSE についての概念を述べた。さらに, この研究の目的と意義を明確にした。

第 2 章では, 一連のアミノ-アリアルマレイミドの設計および合成について述べた。これによりマレイミド環に電子供与性アミノ基とビフェニル基を導入した。また水と THF の混合溶液中における蛍光挙動を調べ, 凝集体での発光を確認した。さらに固体状態での発光強度は溶

(様式 9 号)

液中よりも強く、凝集誘起発光増強(AIEE)効果を示した。また異なる極性の溶媒中での蛍光挙動を調査し、溶媒の極性が増加すると共に正のソルバトクロミズム特性が観察された。さらに密度汎関数理論(DFT)の量子計算を実行し、全ての分子の最適な立体配座と HOMO および LUMO の情報を得て、分子レベルでの光物理特性を明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の内容を発展させたアクセプターの数を変えたアミノ-アリールマレイミドを合成し、アクセプターの数が光学特性に及ぼす影響を確認した。水と THF の混合液中での蛍光挙動を調べ、凝集体での発光を確認した。また得られた蛍光体は、溶液および固体状態の両方で黄色い蛍光発光を呈し、AIEE 効果を示した。第 2 章の分子と比較して、異なる極性の溶媒中でのレッドシフト値が減少した。

第 4 章では、マレイミドを骨格にビフェニルを導入した 2 種類の新規分子を合成した。これらの分子は溶液と固体状態で二重状態発光(DSE)を示し、溶液および固体状態の両方で明るい青色の蛍光発光を示し、DSE 効果を示した。また、これらの蛍光体は異なる極性の溶媒中で正のソルバトクロミズム特性も示した。さらに、トリフルオロ酢酸(TFA)およびトリエチルアミン(TEA)の存在下での蛍光特性も調査した。その結果、TFA および TEA の添加に対して可逆的な酸クロミズム特性を示すことが示した。

第 5 章では、この研究の結論をまとめた。また、この研究で合成された分子の潜在的な応用について議論し、今後の研究の方向性を述べた。

公聴会は対面形式で行い、参加者は 27 名であった。公聴会における主な質問内容は、AIE 現象とドナー-アクセプター性を示すマレイミド骨格との関連性、DFT 計算、吸収波長と蛍光発光の波長シフトの関係性、蛍光も含めたソルバトクロミズム現象、ドナー性置換基のヘテロ元素の効果、本研究で合成した類縁体の電気化学測定や汎用性高分子と混練した場合についてであり、いずれの質問に対しても発表者から概ね的確に回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

主な関連論文の発表状況は下記の通りである。(関連論文 計 2 編)

1. Xiaodong Yang, Kazuhiro Yamabuki and Kenjiro Onimura, Synthesis and optical properties of conjugated maleimide molecules containing amino with aggregation-induced emission enhancement (AIEE), *New Journal of Chemistry*, **46**(3), 1232-1237 (2022).
2. Xiaodong Yang, Kazuhiro Yamabuki and Kenjiro Onimura, Synthesis and photophysical properties of blue emission maleimide molecules with dual-state emission (DSE) effects, *New Journal of Chemistry*, **47**(25), 12048-12056 (2023).