



Title	Emissive Sumanene Derivatives: Effect of Bowl Structure on Their Optical Properties
Author(s)	Han, Junyi
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105426
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (HAN JUNYI)	
Title	Emissive Sumanene Derivatives: Effect of Bowl Structure on Their Optical Properties (発光性スマネン誘導体:おわん構造がもたらす光物性への影響)
Curved π-conjugated architectures offer unique opportunities to modulate electronic structure, excited state dynamics, and functional photophysical properties beyond the limits of conventional planar chromophores. In this doctoral dissertation, the curved bowl-shaped framework of sumanene and its triketone derivative, trioxosumanene, is exploited as a versatile molecular platform for the design of ion-responsive and luminescent organic systems. Emphasis is placed on elucidating how molecular curvature governs charge distribution, spin-orbit coupling (SOC), and excited-state processes, thereby enabling advanced optical functionalities. Chapter 1 A series of four luminescent Ru(II) complexes (C1–C4) incorporating sumanene-functionalized terpyridine ligands were synthesized and characterized. The rigid yet rotatable connection between the sumanene unit and the terpyridine ligand introduces conformational flexibility, enabling twisted intramolecular charge transfer (TICT) processes. These complexes exhibit dual emission arising from photoinduced electron transfer from the sumanene moiety to the Ru–terpyridine center, followed by back electron transfer to the phenyl spacer. In addition, sensitive recognition of Li^+ ions were observed, which is attributed to cation–π interactions on the convex face of the sumanene core. Chapter 2 A series of trioxosumanene derivatives were synthesized via Lewis acid-mediated Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. Electrochemical and optical investigations revealed the intrinsically strong	

electron-accepting nature of the trioxosumanene scaffold, arising from the conjugation of three carbonyl groups with the curved π -system. Notably, pronounced bowl strain in a 2-hydroxyphenyl-substituted derivative enabled an unusual ring-opening transformation at room temperature, highlighting the role of curvature-induced strain in facilitating unconventional reactivity under mild conditions.

Chapter 3

A novel bowl-shaped near-infrared (NIR) luminophore, TPA-TOS, was developed using trioxosumanene (TOS) as a curved electron acceptor and triphenylamine (TPA) as a donor. This molecule exhibits pronounced solvent-dependent photophysical behavior, showing weak ultraviolet emission in polar solvents and intense NIR emission (650–850 nm) with quantum yields exceeding 60% in nonpolar media. Spectroscopic and theoretical analyses indicate that the emission originates from a photo-relaxation pathway involving exciton relaxation from a locally excited state to a charge-transfer state, followed by thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room-temperature phosphorescence (RTP), ultimately forming a long-lived charge-separated state. The enhanced SOC induced by the curved sumanene framework plays a critical role in enabling efficient intersystem crossing and reverse intersystem crossing.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (HAN JUNYI)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	(教授)	櫻井 英博
	副 査	(教授)	藤内 謙光
	副 査	(教授)	林 高史
	副 査	(教授)	南方 聖司
	副 査	(教授)	宇山 浩
	副 査	(教授)	佐伯 昭紀
	副 査	(教授)	中山 健一
	副 査	(教授)	古澤 孝弘
	副 査	(教授)	能木 雅也

論文審査の結果の要旨

曲面 π 共役構造は、従来の平面型発色団では達成困難であった電子構造、励起状態ダイナミクス、および機能性光物性の制御を可能にする分子設計基盤として注目されている。HAN JUNYI 氏によって執筆されたこの博士論文では、お椀型の曲面骨格を有するスマネンおよびその三ケトン誘導体であるトリオキソスマネンに着目し、イオン応答性および発光機能を有する有機分子系の創出を目的とした研究について述べている。特に、分子の曲率が電荷分布、スピン-軌道相互作用 (SOC)、ならびに励起状態過程に与える影響を体系的に解明し、それらが高度な光機能発現に果たす役割を明らかにすることに重点を置いた内容について、緒言、総括の他、本論 3 章で構成されている。

第 1 章では、スマネン修飾テルピリジン配位子を導入した 4 種の発光性 Ru(II) 錯体 (C1-C4) を合成・構造解析した内容について述べている。スマネン部位とテルピリジン配位子との間に導入された剛直でありながら回転可能な結合様式により、分子内に構造的柔軟性が付与され、ねじれた分子内電荷移動 (TICT) 過程が誘起されることを明らかにした。これらの錯体は、スマネン部位から Ru-テルピリジン中心への光誘起電子移動と、それに続くフェニル Spacer への逆電子移動に起因する二重発光特性を示すことを示している。さらに、スマネン骨格の凸面におけるカチオン- π 相互作用に起因して、 Li^+ イオンに対する高感度な認識能を観測している。

第 2 章では、ルイス酸を活性化剤とした鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いた、一連のトリオキソスマネン誘導体の新規合成法の開発について述べている。電気化学的および光学的評価から、3 つのカルボニル基が曲面 π 共役系と共役することで、トリオキソスマネン骨格が本質的に強い電子受容性を示すことを明らかにしている。特に、2-ヒドロキシフェニル置換体では顕著なボウル歪みが導入され、その結果、室温という穏和な条件下で特異な開環反応が進行することを見出している。この結果は、曲率に起因する分子歪みが非典型的反応性を促進する重要な要因であることを示している。

第 3 章では、トリオキソスマネン (TOS) を曲面型電子受容体、トリフェニルアミン (TPA) を電子供与体として用いた、新規なお椀型近赤外 (NIR) 発光分子 TPA-TOS の開発について述べている。本分子は顕著な溶媒依存性光物性を示し、極性溶媒中では弱い紫外発光を示す一方、非極性溶媒中では量子収率 60% を超える強い近赤外発光 (650-850 nm) を示す。分光学的および理論的解析から、この発光は、局在励起状態から電荷移動状態へのエキシトン緩和を起点とし、熱活性化遅延蛍光 (TADF) および室温リン光 (RTP) を経由して、長寿命の電荷分離状態へ至る光緩和経路に由来することを明らかにしている。スマネン由来の曲面構造によって増強された SOC が、効率的な項間交差および逆項間交差を可能にする上で重要な役割を果たしている。

以上、本研究は、曲面 π 共役分子が有する構造的特徴を活用することで、従来の平面分子では実現困難であった電子・光機能の精密制御が可能であることを示したものであり、今後の機能性発光材料および刺激応答性分子設計に新たな指針を与えると期待される。これらの内容は、査読付きの国際的な論文誌に 3 報発表されている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。