OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor-Acceptor-Donor-Acceptor π-Conjugated Macrocycles
Author(s)	和泉, 彩香
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82209
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　和　泉　　彩　香　）	
論文題名	Development of Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor–Acceptor–Donor–Acceptor π-Conjugated Macrocycles （熱活性化遅延蛍光を示すドナー・アクセプター・ドナー・アクセプター型π共役マクロサイクルの創製）

論文内容の要旨

本論文は、熱活性化遅延蛍光を示すドナー・アクセプター・ドナー・アクセプター型π共役マクロサイクルの創製に関する研究成果をまとめた。以下に要約する緒言、本章三章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べた。電子ドナーユニット（D）と電子アクセプターユニット（A）が連結したD–A分子および熱活性化遅延蛍光（TADF）に言及し、D–A骨格が環状となった分子ならびにTADFを示す有機環状分子に関する研究を取り上げ、本研究で、TADFを示すD–A–D–A型π共役マクロサイクルを創製しその構造–物性相関を解明する意義を述べた。

第一章では、D–A–D–A型π共役マクロサイクルおよびその類縁体の設計・合成について述べた。U字型構造のジベンゾ[*a*,*j*]フェナジンおよびプロペラ構造のトリアリールアミン骨格を有する*p*-フェニレンジアミンに着目し、これらを各々A、DとしたD–A–D–A型π共役マクロサイクルを設計した。このπ共役マクロサイクルの合成ルートを検討し、最終的に合成に成功した。この他に、先のD–A–D–A型π共役マクロサイクルの開環体である直線状のπ共役分子や、*p*-フェニレンジアミンの代わりに*m*-フェニレンジアミンを用いたD–A–D–A型π共役マクロサイクル等も設計し、合成ルートを確立した。

第二章では、合成したπ共役マクロサイクルおよびπ共役分子の構造ならびに物理科学的性質を調査した。*p*-フェニレンジアミンを有するπ共役マクロサイクルは、再結晶溶媒に依存して異なる発光色を示す結晶多型を与えることを見出し、これらの構造をX線結晶構造解析により明らかにした。また、吸収・発光スペクトル調査から*p*-フェニレンジアミンを有するπ共役マクロサイクルおよび直線状のπ共役分子は、高い分子内電荷移動性に起因した吸収・発光を示すことが判った。加えて、サイクリックボルタンメトリー測定から、これらの化合物が電気化学的に安定であることが判った。これらの特性から、*p*-フェニレンジアミンを有するπ共役マクロサイクルおよび直線状のπ共役分子が優れたTADFを示すことが期待された。

第三章では、合成したD–A–D–A型分子の溶液中および薄膜中におけるTADF特性を調査し、有機EL素子の発光材料へ応用した。*m*-フェニレンジアミンを用いたD–A–D–A型π共役マクロサイクルは溶液中および薄膜中においてTADFをほとんど示さないことが判った。一方で、*p*-フェニレンジアミンを有するπ共役マクロサイクルおよび直線状のπ共役分子は、溶液中および薄膜中において効率的なTADFを示すことが明らかとなった。*p*-フェニレンジアミンを有するπ共役マクロサイクルを用いて作製した有機EL素子は、高い外部量子効率（EQE: 11.6%）を示すことを見出した。この値は比較対照化合物を用いた場合のEQE（6.9%）および従来の蛍光材料の理論値5%を大きく上回ることを明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめた。有機EL素子の発光材料として機能するTADFを示すD–A–D–A型π共役マクロサイクルを創製し、ドナーのフェニレンジアミンの置換様式およびD–A繰り返し構造の環状化がTADF特性に与える影響を明らかにした本研究結果は、TADFを示す機能性分子およびD–A型π共役マクロサイクルの発展に寄与する知見を与えた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　和泉　彩香　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	南方　聖司
	副 査　教授	藤内　謙光
	副 査　教授	中山　健一
	副 査　教授	桑畑　進
	副 査　教授	今中　信人
	副 査　教授	宇山　浩
	副 査　教授	林　高史
	副 査　教授	櫻井　英博
	副 査　教授	佐伯　昭紀
	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

本論文は、熱活性化遅延蛍光を示す D–A–D–A 型π共役マクロサイクルの創製に関する研究をまとめたものである。主な結果を要約すると以下の通りである。

(1) ジベンゾ[*a,j*]フェナジンおよび *p*-フェニレンジアミン誘導体の構造に着目し、それぞれを電子アクセプター（A）、電子ドナー（D）とする D–A–D–A 型π共役マクロサイクルを設計し、その合成ルートを確立している。さらに、比較対照化合物として *p*-フェニレンジアミンの位置異性体である *m*-フェニレンジアミン誘導体を電子ドナーとした D–A–D–A 型π共役マクロサイクルおよびπ共役マクロサイクルの開環体である直線状の D–A–D–A 型π共役分子等を設計し、これらの合成ルートも確立している。

(2) *p*-フェニレンジアミン誘導体を電子ドナーに有するπ共役マクロサイクルは、再結晶に用いる溶媒に依存して発光色の異なる 2 種類の結晶多型を示すことを見出し、X 線構造解析により積層構造に起因していることを明らかにしている。また、溶液中での吸収・発光特性調査およびサイクリックボルタンメトリー測定から、*p*-フェニレンジアミン誘導体を電子ドナーに有するπ共役マクロサイクルおよび直線状化合物が効率的な TADF を示すことが期待される結果を得ている。

(3) 上記 2 で期待された通り、*p*-フェニレンジアミン誘導体を電子ドナーに有するπ共役マクロサイクルおよび直線状化合物は溶液およびホスト材料中において、TADF を示すことを明らかにしている。さらに、この創製したπ共役マクロサイクルが有機 EL 素子の TADF 発光材料として機能し、その性能が比較対照化合物の直線状分子や従来の蛍光材料を用いた場合を凌駕すること見出している。

以上のように、本論文は、熱活性化遅延蛍光を示す D–A–D–A 型π共役マクロサイクルの創製および構造–物性相関調査により、TADF 材料の設計に新たな指針を与えている。加えて、有機 EL 素子の TADF 発光材料として活用できる環状有機分子を初めて創製することで D–A 型π共役マクロサイクルの機能性材料に新たな展開を与えている。本研究で得られた知見は、TADF 材料ならびに D–A 型π共役マクロサイクルの発展に資するものであり、意義深いものと判断される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。