



Title	Studies on the Stimuli-induced Phosphorescence Using a Liquescent Gold(I) Complex
Author(s)	張, 迪
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/87705
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Di Zhang)	
Title	Studies on the Stimuli-induced Phosphorescence Using a Liquescent Gold(I) Complex (液状化可能な金(I)錯体を用いた刺激応答リン光発光に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>This doctoral dissertation shows a summing of research achievements of a rapid luminescent enhancement triggered by one-shot needlestick-stimulus using a liquescent gold(I) salt.</p> <p>Creation of stimuli-responsive compounds attracting considerable interests for their potential applications as components of smart materials. Detailed understanding and precise control of non-covalent binding interactions in molecular aggregation and polymerization are significant part of the developing of functional materials. The applicant studied the molecular aggregated structures and photophysical properties of a novel dyad ionic system composed of flexible bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion (NTf_2^-) and rigid cationic gold(I) complex. As a result, we come to a conclusion that, (1) the high flexibility of anion NTf_2^- can induce a rapid and long-range molecular rearrangement in the solid state upon tiny mechanostress, and (2) the less-emissive cationic gold(I) moieties can instantly aggregate to form the highly emissive crystal due to the generation of infinite Au-Au interactions (Figure 1).</p> <p>The first chapter discussed about the introduction of the creation and theoretical study of phosphorescent transition metal complex, especially gold(I) complex with stimuli-responsive properties. Besides, the importance of structure with soft moieties was mentioned for it provides a possibility for the occurrence of solid-state molecular rearrangement which is crucial for the developing of stimuli-responsive materials. Furthermore, the progress of research with aurophilic interactions and stimuli-responsive are also described.</p> <p>The second chapter showed the photophysical properties and mechanical study of a liquescent gold(I) salt. The $\text{Au(I)}-(N\text{-heterocyclic carbene})$ complex, forms a nonluminous ionic liquid at its melting point, was capable to show a unique repeatable mechanochromic behavior with rapid emission transformation and sequential solid-state phase transition during its cooling process. Temperature-dependent emission spectrum, photoluminescent quantum yield, powder XRD, and single X-ray diffraction analysis at different temperature were applied for the elucidation of the mechanochromic behavior of the Au(I) complex, which demonstrated that there's no measurable degradation upon the operation of the repetition of the phenomenon. In this research, the flexible counter anion NTf_2^- was the key of the repeatable domino-like mechanochromic phenomenon for the containing of it was helpful for complex's liquescent properties, delocalize the negative charges and accelerate the spreading of the molecular rearrangement that result in the fast phase transition in solid state.</p> <p>The third chapter described the synthesis and properties of novel photoluminescent materials which are potentially applicable for ionic liquid. The introduction and development of photoluminescent ionic liquid in recent years are discussed in this chapter. Single crystal X-ray diffraction analysis, ^1H NMR, UV-vis absorption spectra, and temperature-dependent emission spectra, were measured for the qualitative investigation.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Di Zhang)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	真 島 和志
	副 査	教 授	久 木 一朗
	副 査	准教授	鈴 木 修一
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>本論文では Di Zhang さんが新しく設計した液状化可能な金錯体塩が弱発光性状態から機械的刺激により高発光性状態に高速で変化することを発見し、その詳細な機構解析についてまとめている。</p> <p>近年、外部の環境や刺激により発光性が変化する分子集合体・集積体が発光センサー等の応用の観点から注目を集め、様々な設計指針が提案されている背景の中、より弱い刺激で状態変化が全体に高速で伝わる分子集合体・集積体の合理的設計指針の確立が急務となってきている。これまでドミノ型結晶-結晶相転移を利用した発光性金錯体が針刺し刺激によりその場所から弱発光性状態から高発光性状態に変化することが知られていたが、その変化は速いものでも 0.001 mm/s 程度の速度で非常に低速であった。Di Zhang さんは特に (i) 柔軟なアニオン種を利用するカチオン性金錯体の液状化手法、(ii) 液状化状態を利用により高い化学ポテンシャルをもつ集積状態の発生方法、(ii) 比較的強い金-金間相互作用を駆動力とする刺激箇所からの高速相転移の実現、(iii) 金-金相互作用による高発光性の獲得方法、の三点を検討し、針刺し箇所から高速で発光増強する金錯体塩の合成に成功した。実際、針を刺した集合体のみが発光増強すること、またその速度は 0.6 mm/s と従来系の 100 倍以上早い速度で変化する画期的な機能をもつことを明らかにした。液状化することから種々の形状に自在に成形することにも成功した。各種分光法および構造解析により、転移前後の発光特性と集積構造の関係性の詳細を明らかにし、高速発光増強を可能とする合理的な設計指針を提案している。</p> <p>以上の研究成果は、分子集合体・集積体の物性の高速変換に関する新たな設計指針を実験的に明示されており、液状化可能な金属錯体の集積構造に基づく機能発現の新しい可能性を提示するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。</p>			