



Title	Room-Temperature Phosphorescence and Molecular Conformations of Unsymmetrical Heteroaromatic 1,2-Diketone in the Solid and Liquid States
Author(s)	小村, 真央
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/95935
rights	
Note	

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 (小 村 真 央)

論文題名 Room-Temperature Phosphorescence and Molecular Conformations of Unsymmetrical Heteroaromatic 1,2-Diketone in the Solid and Liquid States (非対称ヘテロ芳香族1,2-ジケトンの固体・液体状態における室温りん光機能と分子配座)

論文内容の要旨

【研究背景】りん光は有機ELで理論上100%の発光効率を達成しうる重要な現象である。生産コストや資源の持続可能性の観点から、金属錯体ではなく、有機分子による高効率な室温でのりん光の実現が強く望まれているが、依然として挑戦的な課題である。これは有機分子において、りん光速度定数 (k_p) が金属錯体の1/1000倍と非常に小さく、競争して起こる非発光過程によって励起エネルギーを失ってしまうためである。従来の研究の多くは、この非発光過程（速度定数 k_{nr} ）の抑制を重要視してきた。しかし非発光過程を抑制するためには、発光分子が置かれる周囲環境の制御が必須であり、材料形態の制限につながる。これは特に近年盛んに研究されているフレキシブル・ウェアラブル材料への適用には大きな障害となる。そこで本研究では有機分子としては桁違いに大きな k_p をもつヘテロ芳香族1,2-ジケトン骨格を利用し、 k_{nr} が大きい液体状態で高効率なRTPを達成できないかと考えた。

【第二章：Room-temperature phosphorescence of a supercooled liquid: kinetic stabilisation by desymmetrisation】

大きな k_p をもつヘテロ芳香族1,2-ジケトン骨格を非対称化することで、RTP機能を保ったまま液体化することを狙った。得られた非対称ジケトン（図1左）の融点は59.5℃であったが、室温で過冷却液体としてふるまった。この過冷却液体は速度論的に極めて安定であり、機械刺激を加えても数か月にわたり過冷却液体状態を保ち続けた。これは分子骨格の非対称化により、分子配座自由度が増加した影響だと考えられる。加えて、この過冷却液体は室温大気下条件でRTPのみを示し、その発光量子収率は1.0%と、先行研究よりも10倍以上高い値を示した（図1右）。



図1. 分子構造と過冷却液体における室温りん光

【第三章：Photoinduced crystal melting with luminescence evolution based on conformational isomerisation】

第二章で合成した非対称ジケトンの結晶に紫外光を照射すると、RTP特性を変化させながら光誘起結晶－液体相転移 (PCLT) を示すことについて報告した。結晶に光を照射すると融解するPCLTは、ごく一部のフォトクロミック分子でのみ知られていた。ミクロな分子構造変化がマクロスケールの相挙動に伝播する学術的にも興味深い現象であるが、融解に至る詳細なメカニズムは未解明であった。本研究において、非対称ジケトンの結晶は紫外光を当てるとその発光色と発光強度を段階的に変化させた。これによりPCLT過程における分子構造変化と相挙動がリアルタイムに可視化され、詳細なメカニズムを提案することができた。

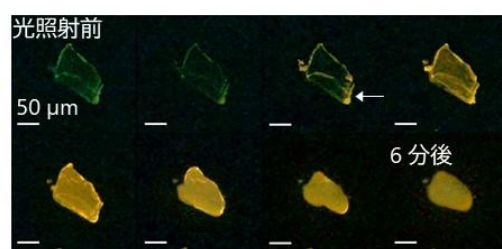


図2. 結晶のPCLT過程とりん光変化（蛍光顕微鏡像）

【結論】本論文は高い k_p を持つヘテロ芳香族1,2-ジケトン骨格を非対称化することの有用性を示している。このアプローチにより、1,2-ジケトンのRTP特性を失うことなく、分子配座の自由度を増加させ、凝集状態における熱的・動力学的特性に影響を与え、液体RTPとPCLTの実現に成功した。これらの知見は、有機分子のRTP効率の向上と光機能の拡大につながる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 村 真 央)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	久保 孝史
	副 査	教授	深瀬 浩一
	副 査	教授	水谷 泰久
	副 査	講師	山下 健一

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、非対称ヘテロ芳香族 1,2-ジケトン¹の室温りん光機能についてまとめたものである。対称な 1,2-ジケトン²の置換基を非対称化した自身の先行研究に着想を得て、分子骨格自体の非対称化を行うことで、特徴的な室温りん光特性や相挙動を実現するべく研究を遂行した。主な成果の概要は以下のとおりである。

1. 非対称ヘテロ芳香族 1,2-ジケトン³の過冷却液体における室温りん光機能について明らかにした。合成した非対称ジケトン⁴の融点は 59.5 °C であり、室温で過冷却液体としてふるまった。この過冷却液体は速度論的に極めて安定であり、機械刺激を加えても数か月にわたり過冷却液体状態を保ち続けた。これは分子骨格の非対称化により、分子配座自由度が増加した影響だと考えられる。有機分子材料を液体化（低融点化）する目的では、長鎖分岐アルキル基を導入するなどの手法が一般的である。これに対し本研究では、分子の対称性および配座自由度の重要性が示唆されており、分子液体材料の設計に寄与することが期待される。加えて、この非対称ジケトン⁵の過冷却液体は室温大気下条件でりん光のみを示し、その発光量子収率は 1.0%と、先行研究よりも 10 倍以上高い値を示した。一般に、液体は固体に比べ分子運動が活発であるため、優れた光機能を実現することは容易でない。中でも、金属原子を含まない有機分子が液体状態において室温りん光を示す例はごく限られており、本研究はりん光材料の新たな可能性を示す結果であると言える。

2. 合成した非対称ジケトン⁶の結晶について、その室温りん光特性と光応答挙動を明らかにした。すなわち、この結晶に紫外光を照射すると、光誘起結晶－液体相転移（PCLT）を示した。PCLT は従来、アゾベンゼンなど一部のフォトクロミック分子の誘導体でしか見出されていなかった。本研究ではそれらとはまったく異なる分子材料によって PCLT が起こることを明らかにしており、分子設計や機能を大きく拡大すると期待される。また特筆すべき点として、本結晶は融解する前段階において、その発光色と発光強度を段階的に変化させた。これにより PCLT 過程における分子構造変化と相挙動がリアルタイムに可視化された。さらに、詳細な結晶構造解析と量子化学計算を行い、それらの結果を合わせて考察することで、PCLT メカニズムを提案している。本研究は、PCLT に伴って発光が変化する初めての例としても大きな意義が認められる。

以上、本論文は高い k_p を持つヘテロ芳香族 1,2-ジケトン骨格を非対称化することの有用性を示した。このアプローチにより、対称な 1,2-ジケトン⁷が有する優れた室温りん光特性を失うことなく、分子配座の自由度を増加させ、凝集状態における熱的・動力学的特性に影響を与え、液体室温りん光と PCLT の実現に成功した。これらの知見は、有機分子の室温りん光効率の向上と光機能の拡大につながるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。