

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ベンゼン誘導体結晶の長残光性室温燐光の発見と発光機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	久野信一
Author(English)	Shinichi Kuno
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10580号, 授与年月日:2017年5月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:湯浅 英哉,大窪 章寛,清尾 康志,吉沢 道人,和田 裕之,大谷 弘之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10580号, Conferred date:2017/5/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論文要旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	久野 信一
(要 旨) 本研究では、「ベンゼン誘導体結晶の長残光性室温燐光の発見と発光機構の解明」と題し、安息香酸誘導体結晶とフェニルボロン酸誘導体結晶が、その単純な構造にも関わらず目視可能な長寿命室温燐光を発することの発見、さらにその新しい発光機構を明らかにした結果について報告した。本博士論文は、以下の七章から構成される。 第一章「序論」では、本研究の背景として、燐光の定義、光励起から発光に至る過程、項間交差機構としてスピン軌道相互作用（重原子効果およびEl-Sayed則）、シングレットフィッシュン（SF）、電荷（CT）錯体・ラジカルイオン対（RIP）における超微細相互作用（hfc）機構を述べ、さらに遅延蛍光、hfc機構項間交差への外部磁場効果、燐光物質の各種応用、について説明した。 第二章「安息香酸誘導体結晶の室温燐光」は、単純な構造を有する安息香酸誘導体結晶が、室温において目視できる程の発光強度と発光寿命を有する残光を放出する現象を発見したことを述べた。各種安息香酸誘導体結晶の残光の様子を示し、それら結晶の蛍光、時間分解、吸収スペクトルを示した。いくつかの有機結晶では遅延蛍光が観測されたことから、この発光機構を検証し、三重項-三重項消滅（TTA）由来であることを明らかにした。また、TTAから励起三重項（T_1）状態の存在が自明であり、残光は項間交差を経由しており、確かに燐光であることが確認された。 第三章「室温燐光の項間交差機構」では、見出された室温燐光化合物の項間交差機構の解明について報告した。室温燐光は固体状態でのみ発せられることから、分子間相互作用を含む項間交差機構であるSFとhfc機構に注目し、これらの検証を行った。まず、時間分解発光スペクトルのストークスシフト値から、SFの可能性は除外された。続いて、本研究において見出された室温燐光化合物のひとつであるイソフタル酸（IPA）を用い、IPAの燐光発光強度が外部磁場の影響を受けることを明らかにした。さらに、外部磁場強度に対するIPA燐光強度変化は、hfc機構項間交差へ外部磁場を印加した際に現されるグラフと形状が一致しており、有機固体室温燐光の項間交差機構として初めて、hfc機構を提唱した。 第四章「ラジカルイオンペアと電荷移動遷移」では、室温燐光を発する安息香酸誘導体結晶への励起光照射によって、結晶中でCT錯体が形成されることを示した。IPA、テレフタル酸、<i>o</i>-フタル酸結晶の固体吸収スペクトル比較から燐光に関わる特徴的な吸収帯が示され、CT遷移を仮説とした。時間依存密度汎関数法（TD-DFT）計算によって、結晶中のIPA2分子または安息香酸2分子間でいずれもCT遷移が再現された。よって、本研究の室温燐光発光過程の第一段階である吸光過程は、CT吸収であることが明らかとなった。 第五章「重原子置換安息香酸誘導体の室温燐光」においては、安息香酸誘導体のベンゼン環上にある水素原子を、重水素やハロゲン原子に置き換えた際の室温燐光の変化について調べた。ベンゼン環上水素の重水素置換によって燐光強度が減少することを見出し、この結果からも、項間交差がhfc機構によ			

るものであることが支持された。また、安息香酸ハロゲン置換体の燐光寿命比較から、置換ハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて燐光寿命減衰の加速が見られ、室温燐光の放出は、重原子効果の影響を受ける $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移から発せられることを示した。したがって、安息香酸誘導体結晶の室温燐光過程は、基底状態 (S_0) から励起一重項CT (1CT) への遷移、項間交差によって励起三重項CT (3CT) が生成され、ここから T_1 が生じ、 S_0 への遷移に伴って燐光が放出される、と解明した。

第六章「フェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光・遅延蛍光」では、安息香酸誘導体以外の室温燐光有機化合物として、フェニルボロン酸誘導体結晶にも室温燐光を見出したことを示した。先の章で述べた安息香酸誘導体結晶の室温燐光機構解明と同様に、フェニルボロン酸誘導体結晶の時間分解スペクトル測定、外部磁場印加実験、固体吸収スペクトル比較、TD-DFT計算によるCT遷移再現、同位体置換効果を検証し、その項間交差がhfc機構によるものであることを含め、室温燐光発光過程は安息香酸誘導体と同様であることを明らかにした。すなわち、フェニルボロン酸誘導体結晶の燐光過程も、 $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ であった。

第七章、「総括」においては、各章の結果をまとめ、本研究で新たに見出された室温燐光化合物およびhfc機構による項間交差の今後の展開について考察した。

以上述べたように、本研究では、安息香酸誘導体やフェニルボロン酸誘導体などの低分子有機化合物結晶が室温燐光を発することを発見した。また、これら化合物の室温燐光の発光機構 ($S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$) を解明した。特に $^1CT \rightarrow ^3CT$ の項間交差の要因がhfc機構であると見出したことは特筆すべきである。今後、hfc機構項間交差を利用した、新たな室温燐光化合物、酸素センサーや増感剤などのデザインや創製、およびこれらの生命科学への応用が期待できる。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	Shinichi Kuno
(要 旨) Phosphorescence is emission via intersystem crossing. Much attention is focused on its distinguishing afterglow and sensitization effect. For example, the afterglow can be advantageously applied for bioimaging without background fluorescence and the quenching of phosphorescence by the collision with molecular oxygen can be used as oxygen sensor. However, intersystem crossing is a spin-forbidden transition. Perturbation systems such as heavy-atom effect are necessary for the enhancement of intersystem crossing, which results in formation of an excited triplet state and phosphorescence. Hence, metal-free purely organic compounds are rarely phosphorescent at ambient temperature. This study discovered visible long lifetime room-temperature-phosphorescence of crystals of metal-free benzoic acid derivatives or phenylboronic acid derivatives. Moreover, the phosphorescence mechanism was revealed as following: 1. A singlet charge-transfer state (^1CT) is formed from neighboring two molecules at steady state (S_0) in the crystal by photo-excitation. 2. Intersystem crossing is enhanced by hyperfine coupling (hfc) mechanism derived from the interaction between nuclear spin and electron spin magnetisms in the ^1CT, and the triplet CT state (^3CT) is produced. 3. The triplet exciton (T_1) is formed from the dissociation of the ^3CT. 4. Room-temperature-phosphorescence on the second time-scale is emitted by the T_1-S_0 transition. Therefore, the phosphorescence emission process of crystalline benzoic acid derivatives or phenylboronic acid derivatives can be shown as $S_0 \rightarrow ^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CT} \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$. As an intersystem crossing mechanism of room-temperature-phosphorescence of organic crystals, hfc mechanism in a radical ion pair was firstly focused by this study. It was suggested that the findings in this study can lead the discovery of additional novel heavy atom-free organic room-temperature-phosphorescence molecules, the design and synthesis of low molecular photosensitizers with intersystem crossing via a radical ion pair mechanism, and the application of these compounds to biological science.				

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).