

1. 氏名	谷 洋介
2. 所属機関	大阪大学大学院理学研究科
3. 研究題目	光に応答する純有機りん光液体の開発
<p>4. 研究の目的:</p> <p>液体は、物質の三態のうち固体と並んで高密度な凝縮系である。同時に、その流動性から、気体と共に流体にも分類される。しかし、<b>凝縮系でありながら動的であるという液体の特異性が、有機分子機能にどのような変革をもたらすかは、未開拓な課題</b>といえる。</p> <p>本研究では、室温で高効率なりん光を示す、金属元素を含まない有機液体を開発する。特に、<b>光に応答してバルクの性状やりん光機能が変化する液体の開発</b>を目指す。目的実現のため、全体としては均質でありつつ複数の配座異性体が混在する「配座的に不均一な分子系」に注目する。配座的に不均一な系では、エントロピーが増加し液体化に有利に寄与するとともに、強発光配座の孤立分散が起り、りん光の高効率化が期待される。さらに、光によって配座分布が変化するよう分子設計することで、バルクの性状（固液相や粘度など）やりん光機能を光によって変調可能な、未踏の光応答性有機液体を開発する。</p>	

<p>5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):</p> <p>本研究では、「非対称ジケトン分子の光応答挙動の解明」と「室温りん光を示す新規液体分子の合成と基礎物性の評価」を行った。</p> <p><b>(1) 非対称ジケトン分子の光応答挙動の解明</b></p> <p>以前に合成・評価した非対称ジケトン分子の結晶が、光に応答して融解（液化）し、発光挙動を時々刻々と変化させることを見出した。対称ジケトン分子 2 種を含む計 3 種類の化合物に対し、主に以下の 3 つの手法で対照実験を遂行した。①蛍光顕微鏡にファイバースコープを介してマルチチャンネル分光器を接続し、単結晶に光照射した際の発光挙動の時間変化を評価、②単結晶 X 線構造解析および量子化学計算によって結晶構造と構造変化の関連を議論、③示差走査熱量測定によって熱物性を評価。さらに、共同研究によって非対称ジケトンの光融解挙動をより詳細に評価した。</p> <p><b>(2) 室温りん光を示す新規液体分子の合成と基礎物性の評価</b></p> <p>非対称構造に基づく液体材料設計は、液体化（低融点化）の戦略としては興味深いものの、りん光特性にはやや劣り、かつ合成・精製の難易度が高いという課題があった。そこで、対称ジケトンの置換基を制御して液体分子を合成し、そのりん光機能を含む基礎物性を評価した。</p>	
---	--

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

### (1) 非対称ジケトン分子の光応答挙動の解明

光を当てると時々刻々と発光色と強度を変えながら融解する有機結晶を世界で初めて見出した (図 1)。その発光挙動の変化から、結晶中で分子がどのように動いて融解に至るかを明らかにした。融解の様子を収めた動画は以下で公開している:

<https://youtu.be/-atobxlggBk>,

<https://youtu.be/EfO-hi7ZVa4>.

単結晶 X 線構造解析の結果、この分子は結晶中ではねじれた立体配座をとっていた。一方、以前の研究から、黄色の発光は平らな立体配座から生じることがわかっていた。今回、黄色の発光は結晶が融ける前に生じたため、分子が結晶中で立体配座を変えたことが明らかになった。さらに、この発光強度の時間変化は S 字型のカーブを描いたことから、立体配座

座の変化が自己触媒的に進行して結晶の規則性を乱すことで光融解に至るといふ融解メカニズムを解明することができた (図 2)。

### (2) 室温りん光を示す新規液体分子の合成と基礎物性の評価

対称ジケトンのケイ素上の置換基として様々なアルキル鎖を導入した誘導体を合成した。その結果、多くの誘導体が液体状態で高効率な室温りん光を示し、置換基の長さや置換様式に応じて物質の安定相や粘弾性が変化することがわかった。今後、更なる機能化を試みる。

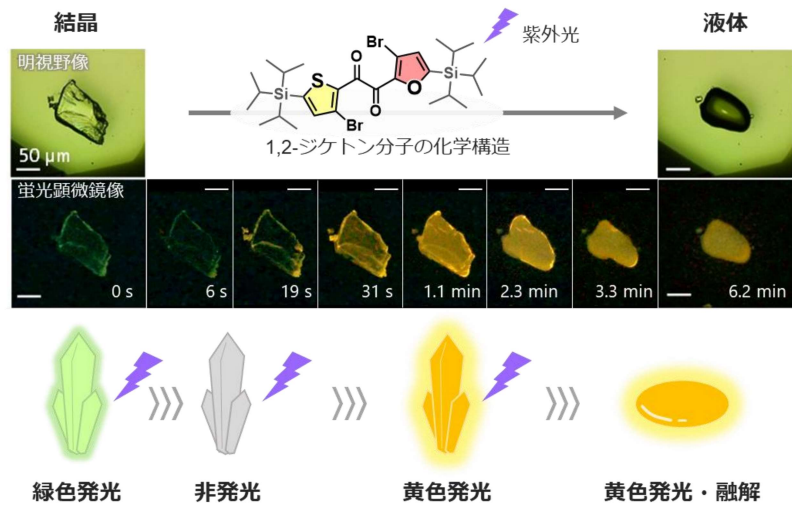


図1 光照射によって有機結晶が融解していく様子

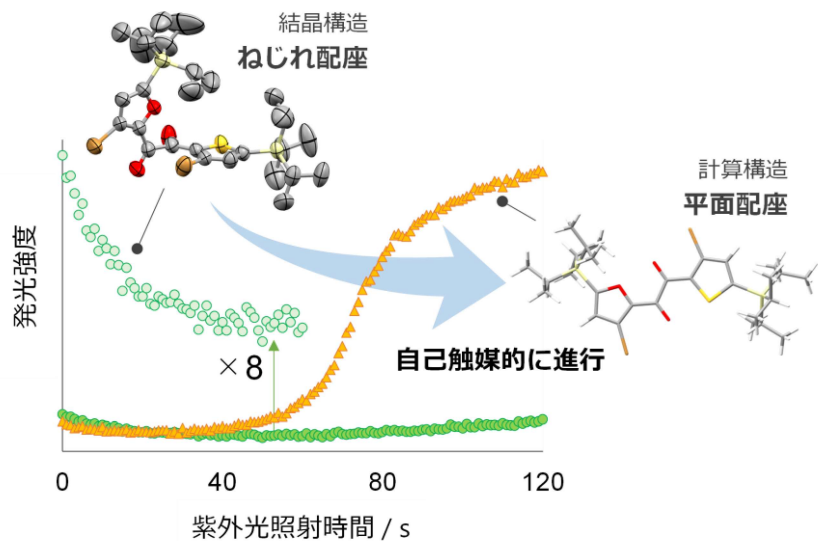


図2 自己触媒的な立体配座の変化

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

光照射によって融解する有機結晶のほぼ全ては、アゾベンゼンと呼ばれる共通したモチーフを元に設計されていた。本研究ではジケトンという従来とまったく異なるモチーフを開発しており、それによって融解メカニズムを明らかにすることができた。今後、材料設計と機能の多様性が大きく広がることが期待される。

### 7.2\_社会的価値:

光は高い空間分解能で照射することができるため、これによって材料特性を変化させる光応答性材料は、フォトリソグラフィに代表される様々な微細加工技術に用いられている。本研究成果は光融解する有機結晶の機能および設計を大きく広げるものであり、新たな光応答性材料の開発につながると期待される。

### 7.3\_研究成果:

#### 研究論文

1. Mao Komura, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Takuji Ogawa, Yosuke Tani\*, “Photoinduced Crystal Melting with Luminescence Evolution Based on Conformational Isomerisation”, *Chemical Science*, Just accepted (2023). Doi: 10.1039/D3SC00838J

#### 国際会議発表

1. Yosuke Tani, Mao Komura, Takuji Ogawa, “ Liquefaction-induced room-temperature phosphorescence”, 28<sup>th</sup> PhotoIUPAC, Amsterdam, 4C-OC42 (2022).

#### 受賞

1. 谷洋介、若い世代の特別講演、日本化学会 (2023).