



Title	Studies on Anionic Platinum(II) Complexes : Phosphorescence Properties and Phase Control by Counter Cations [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小川, 知弘
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13232号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70125
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Tomohiro_Ogawa_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 小川 知弘

審査担当者	主査	特任教授	喜多村 昇
	副査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	武田 定
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	准教授	小林 厚志

学位論文題名

Studies on Anionic Platinum(II) Complexes: Phosphorescence Properties and Phase Control by Counter Cations

(アニオン性白金錯体に関する研究：対カチオンによる相制御とりん光特性)

平面四配位構造をとる白金 (II) 錯体は、集積配列による特異な発光特性を示すことから、有機 EL の発光材料のみならず刺激応答材料、スマート材料の観点からも、活発に研究が行われてきている。本論文では、これまで中性錯体が多く開発されてきている中で、アニオン性の白金錯体に注目し、いくつかの新たな強発光性白金錯体アニオンの構築に取り組んだ。対カチオンを変えることで集積状態が大きく変わり、集積状態の異なる結晶や、発光性白金錯体として初めてイオン液体の作成にも成功した。対カチオンによる凝集相と発光特性の制御について研究を展開している。

本論文は六章からなり、第一章では、発光性白金錯体やイオン液体等に関する研究背景が詳細にまとめられている。第二章では、イオン液体用のカチオンとしてよく用いられる非対称イミダゾリウムイオンを対イオンとして導入したシクロメタレート型白金 (II) 錯体の合成に成功し、その光物性を調べている。この錯体は、室温で、イオン液体状態で得られ、 -10°C でガラス転移を示す。室温でこの液体は黄色発光を示し、非常にブロードな発光スペクトルを与える。カリウム塩およびテトラノルマルブチルアンモニウム塩の結晶の発光スペクトルとの比較により、モノマーとオリゴマーの混在した状態であることが明らかにした。また、低温ではモノマーの成分が増大し、発光色が緑色に変化するサーモクロミック発光を見出した。第三章では、強い配位子場と青色の高エネルギーな発光を示すことから近年注目を集めている N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を配位子に用いたアニオン性白金 (II) 錯体を系統的に合成し、その発光特性と位置選択的な拡張による発光色制御について調べた。得られた錯体は、テトラノルマルブチルアンモニウムカチオンに囲まれた孤立した環境にあることが X 線結晶構造解析により示された。白金間や配位子間の相互作用がない環境にあるこれらの白金錯体は、室温、固体状態で配位子に依存して青から橙色の異なる発光色の強発光性を示した (量子収率 0.24–0.72)。これらの錯体の発光寿命の温度依存性を解析することより、上位の配位子場励起状態の影響と、ゼロ磁場分裂の大きさを明らかにし、発光エネルギーと発光状態の関係を明らかにした。第四章では、第三章に合成したアニオン性白金錯体を用いて、非対称イミダゾリウムイオンを対カチオンに置き換えることにより、N-ヘテロサイクリックカルベン白金 (II) 錯体のイオン液体化を行った。第二章で報告したフェニルピリジナト白金 (II) 錯体イオン液体と同様、室温で、イオン液体、低温でガラス転移と転移点に依存しないサーモクロミック発光を観測した。また、非対称な NHC を用いた錯体系でガラス転移点が -41°C と大きく低下することを見出している。第五章では、さらなるアニオン性白金錯体の検討を進めるために三座配位子に注目し、フッ素置換基を導入した $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ 型配位子を有するアニオン性白金錯体を合成し、その性質を比較している。

以上のように、本論文では、アニオン性白金 (II) 錯体において、対カチオンの配列構造制御の効果が発光性に大きな影響を持つことを明らかにした。本研究の成果は、外部刺激に応答する光機能性ソフトマテリアルとしての白金 (II) 錯体の優位性を示すのみならず、強発光性白金 (II) 錯体の新たな設計指針を与えるものといえる。また、高秩序で柔軟なソフトクリスタル研究においても基盤的知見を提供するものとして評価できる。よって、著者は北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。