



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes with N-heteroaromatic ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大原, 裕樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11583号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57514
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroki_Ohara_review.pdf, 審査の要旨



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 大原 裕樹

	主 査	教授	喜多村 昇
審査担当者	副 査	教授	加藤 昌子
	副 査	教授	武次 徹也
	副 査	教授	長谷川 靖哉
	副 査	講師	小林 厚志

学 位 論 文 題 名

Studies on Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes with N-heteroaromatic ligands

(N-ヘテロ芳香族配位子を有する強発光性ハロゲン化銅(I)単核錯体に関する研究)

発光材料として、りん光性の貴金属錯体変わる安価で高発光な錯体の開発が期待される中、本学位論文で申請者は、N-ヘテロ芳香族配位子を有する強発光性ハロゲン化銅(I)単核錯体の合成と発光特性についての研究成果をまとめている。ハライド銅(I)錯体は、複核やクラスターとして報告されているが、申請者は見過ごされてきた単核錯体が原料のすりつぶしにより簡便に合成できることを見出し、一連の強発光性錯体を構築とその発光特性を詳細な解明に成功した。本論文の成果は安価で高効率な新規発光材料を提供するもので、遅延蛍光とりん光が共存する系として、学術的にも興味深い成果である。

本論文は5章からなり、第1章序論に続き、第2章では強発光性銅(I)錯体の簡便な合成法を確立するため、 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ (L = イソキノリン (iq), ピリジン(py), 1,6-ナフチリジン (1,6-nap)) のすりつぶし法による合成およびそれらの発光特性を検討している。塩化銅(I)に対してトリフェニルホスフィン PPh_3 を2当量、iq を3当量加え、乳鉢で数分すりつぶすことにより、紫外光照射下で強い緑色発光を示す固体が生成し、粉末 X 線回折測定 (PXRD) および ^1H NMR 測定により、 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{iq})]$ の生成が明らかにされた。この合成法は、原料のすりつぶしという簡便な方法であるにもかかわらず、目的錯体を非常に高収率 (85%) で得られる特徴がある。他の配位子 L においても同様のすりつぶし合成を検討しており、 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(1,6\text{-nap})]$ は $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{iq})]$ と同様の条件で 63% の収率で得ている。一方、 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{py})]$ については、同様の条件では未反応

物および不純物の混入が認められた。合成条件を詳細に検討した結果、CuI と py を数分すりつぶした後、PPh₃ を加えてさらにすりつぶすことによって[CuI(PPh₃)₂(py)]を高収率(81%)で得ることに成功した。これらの錯体は非常に高い発光量子収率 (0.63-0.99)を示すとともに、その発光色は L 配位子のπ共役に関係することが示唆された。

特に、青色発光を示す銅(I)錯体が高い発光量子収率を示すことに着目して、第3章では、[CuX(PPh₃)₂(4-Mepy)] (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻; 4-Mepy = 4-メチルピリジン)の合成および発光特性について検討している。[CuX(PPh₃)₂(4-Mepy)]は[CuCl(PPh₃)₃]と 4-Mepy、もしくは CuX (X = Br⁻, I⁻)、PPh₃ と 4-Mepy のクロロホルム溶液からジエチルエーテルを貧溶媒とした気液拡散法により結晶として得られた。これらはいずれも紫外光照射により強い青色発光を示し、その発光量子収率は 0.66–0.99 と非常に高い値を示した。これらの発光寿命は数マイクロ秒～数十マイクロ秒であり、また、室温の輻射速度定数 k_r が低温の輻射速度定数よりも数倍大きいことから、室温における遅延蛍光性が示唆された。発光寿命の温度変化の測定に基づき、最低励起一重項状態 S₁ と最低励起三重項状態 T₁ の熱平衡状態を仮定した解析の結果、S₁ と T₁ のエネルギー差ΔE が 940–1140 cm⁻¹ と算出され、室温の強発光が主に遅延蛍光によるものであることを解明した。

第4章では、N-ヘテロ芳香族配位子およびハライドイオンが発光特性に与える影響を検討している。このために、[CuX(PPh₃)₂(L)] (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻; L = 4-Mepy, iq, 1,6-nap)について詳細な分光測定を行っている。これらの錯体はいずれも結晶で高い発光量子収率(0.16–0.99)を示すとともに、その発光色は N-ヘテロ芳香族配位子のπ*準位に依存して赤から青まで幅広く変化した。一方、ハライドイオンが発光色に与える影響は N-ヘテロ芳香族配位子の種類によって異なり、発光状態が異なることに由来することが明らかにされた。

第5章では本論文の総括を行っている。

本論文の第2章の成果は、日本化学会の速報誌、Chemistry Letters に公表されている。また、第3章～第4章の研究成果についても投稿中および投稿準備中で、1年以内に公表できるものと考えられる。これらの成果は、発光性金属錯体の発展に学術的に貢献するのみならず、次世代発光材料としての特許を申請中で今後の応用展開にも資するものと評価できる。申請者はその他にも共著者として関連論文2報が米国化学会の学術誌、Inorganic Chemistry ほか国際誌に公表されており、十分な業績が挙げられていると認められる。

よって、審査員一同は、本申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。