



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthetic and Photophysical Studies on Bright and Long-Lived Phosphorescent Ruthenium(II) Complexes Based on Arylborane-Appended Ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	中川, 淳史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13238号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70128
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Atsushi_Nakagawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 中川 淳史

学 位 論 文 題 名

Synthetic and Photophysical Studies on Bright and Long-Lived Phosphorescent Ruthenium(II) Complexes
Based on Arylborane-Appended Ligands
(アリールホウ素置換配位子に基づく強発光・長寿命りん光性ルテニウム(II)錯体の合成
および光物性に関する研究)

発光性遷移金属錯体は、高い発光効率や環境に応答した発光色の変化など多彩な発光特性を示し、発光材料やセンサーなどへの応用も相まって非常に注目を集めている。これらの錯体の特徴は、元来スピン禁制である三重項励起状態からのりん光が観測される点である。このような遷移金属錯体のりん光は、中心金属の重原子効果に伴うスピン軌道相互作用により一重項および三重項励起状態の波動関数が混合し、りん光遷移が部分的に許容となるために観測される。しかしながら、錯体の光物理過程を複雑にする要因がスピン軌道相互作用を含め数多く存在し、その理解は構造－物性相関によるものがほとんどである。そのため、有機化合物の蛍光と比較し、りん光の光物理過程の理解が十分になされているとは言い難い。

ルテニウム(II)ポリピリジン錯体は、金属から配位子への分子内電荷移動 (MLCT) に由来する光吸収および室温りん光を可視領域に示す錯体として古くから光物理過程に関する研究が行われており、現代の錯体光化学における重要な化合物群である。これらの錯体群は、その研究データの豊富さから、りん光の光物理過程を理解するための理想的な研究対象であるが、その発光量子収率は他の遷移金属錯体と比べると必ずしも大きくない。したがって、強発光性ルテニウム(II)ポリピリジン錯体の創出は重要な課題である。発光量子収率は、輻射速度定数と無輻射失活速度定数の割合に依存し、ルテニウム(II)ポリピリジン錯体の三重項 MLCT 励起状態においては、非発光性の三重項 dd 励起状態を経由した無輻射失活過程が寄与することから、その無輻射失活速度定数は非常に大きい。また、同錯体群の輻射速度定数の制御はその難しさから、ほとんど研究が行われていない。したがって、発光効率を向上させる合成戦略を得るためには、同錯体群の輻射速度定数や無輻射失活速度定数を含めた光化学物性に対する系統的な研究が強く求められている。

トリアリールホウ素化合物は、ホウ素原子上の空の p 軌道に由来する電子求引性から、アリール基の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への分子内電荷移動 ($\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT) に由来する特徴的な光化学物性を示すことが知られている。この化合物を置換基として導入した遷移金属錯体においては、MLCT と $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の相互作用に伴う遷移双極子モーメントの増大により吸収・発光効率の増大および発光の長寿命化などが観測される。このような CT 相互作用を制御し最大限利用するためには、系統的な置換基効果の理解が不可欠である。

そこで本研究では、アリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)錯体の光物性を合成化学的に変調し、その系統的な比較からりん光の光物理過程の理論的理解と強発光性ルテニウム(II)ポリピリジン錯体の創出を行うことを目的とした。強い吸収・発光を示すアリールホウ素-ルテニウム(II)錯体は、スピン軌道相互作用による一重項および三重項励起状態の混合や、蛍光化合物の吸収・発光相関として知られている Strickler-Berg 式を基盤に議論できるものと考えられる。Strickler-Berg 式ならびに一重項および三重項励起状態の混合の総合的な理解は新たな光機能性遷移金属錯体の設計指針になると考えられる。これらの発想のもと、新規錯体としてアリールホウ素置換基の数、ジイミン配位子あるいは補助配位子の構造を変化させた種々の錯体の合成を行うとともに、これら錯体の光化学物性の系統的な研究を行った。

第 1 章では、研究背景および目的について述べており、発光遷移金属錯体、ルテニウム(II)ポリピリジン錯体、トリアリールホウ素化合物およびアリールホウ素置換基を有する遷移金属錯体の先行研究について例示した。

第 2 章では、複数のアリールホウ素置換基を有するトリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム(II)型の新規錯体群 $[\text{Ru}(\text{B}_2\text{bpy})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ (**2a**: $n = 3$, **2b**: $n = 2$, **2c**: $n = 1$) および $[\text{Ru}(\text{Bbpy})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ (**2a'**: $n = 3$, **2b'**: $n = 2$, **2c'**: $n = 1$) の合成、電気化学特性および光物性について述べている。**2a-c** および **2a'-c'** の MLCT 吸収帯は大きなモル吸光係数を示し、その値はアリールホウ素置換配位子数の増加に伴って増強した。また、これらの錯体においては、発光量子収率 0.20 以上の強い発光および置換配位子数の増加に伴う発光の増強が観測され、**2a** の発光量子収率はルテニウム(II)錯体の最高値となる 0.43 を示した。発光特性の詳細な解析により、輻射速度定数とモル吸光係数の関係は、Strickler-Berg 式に一重項および三重項励起状態の混合を加味した式で説明できることを示し、ルテニウム(II)錯体の光物性に対するアリールホウ素置換基数の効果を明らかにした。

第 3 章では、ホモレプティックかつ 1,10-フェナンスロリン (phen) を配位子とする新規錯体 $[\text{Ru}(\text{B}_2\text{phen})_3]^{2+}$ (**3a**) を合成し、第 2 章において示した $[\text{Ru}(\text{B}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (**2a**) との光物性の比較について述べている。**2a** と比較し、**3a** は高電荷分離した MLCT/ $\pi(\text{aryl})-\text{p}(\text{B})$ CT 励起状態に由来する極めて大きな MLCT モル吸光係数と長い発光寿命を示すことを見出し、ルテニウム(II)錯体の光物性に対するジイミン配位子効果を明らかにした。

第 4 章では、種々の補助配位子を有するヘテロレプティックな新規錯体群 $[\text{Ru}(\text{B}_2\text{bpy})\text{L}]^{2+}$ (**4dpbpy** ($\text{L}' = 4,4'$ -ジフェニル-bpy), **4dmbpy** ($\text{L}' = 4,4'$ -ジメチル-bpy), **4dpphen** ($\text{L}' = 4,7$ -ジフェニル-phen), **4dmphen** ($\text{L}' = 4,7$ -ジメチル-phen), **4phen** ($\text{L}' = \text{phen}$)) の合成、電気化学特性および光化学物性について述べている。補助配位子の電子供与性により錯体の光物性が制御可能であること、また輻射速度定数が第 2 章で提案した Strickler-Berg 型の式で説明可能であることを示し、アリールホウ素置換配位子を有するルテニウム(II)錯体に対する補助配位子効果を明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた重要な実験結果と知見を総括するとともに、本研究の結論と展望について述べている。