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_review.pdf, 審査の要旨



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　中川　淳史

審査担当者　主査　教　授　加藤　昌子
副査　特任教授　喜多村　昇
副査　教　授　村越　敬
副査　教　授　長谷川靖哉
副査　准 教 授　三浦　篤志
副査　准 教 授　小林　厚志

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）

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いて重要な化合物群である。これらの錯体群は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て必ずしも大きくない。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、同錯体群の光化学物性に対する系統的な研究が強く求められる。そこで本研究では、アリール基のπ軌道（π(aryl)）からホウ素上の空のｐ軌道（p(B)）への分子内電荷移動（π(aryl)-p(B) CT）を示す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ールテニウム(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。これらの着想のもと、本博士論文においては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ている。

第 1 章では、研究背景および目的について述べ、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紹介している。

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$[Ru(B_2bpy)_n(bpy)_{3-n}]^{2+}$ (**2a**: n = 3, **2b**: n = 2, **2c**: n = 1)および$[Ru(Bbpy)_n(bpy)_{3-n}]^{2+}$ (**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加する。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 を示す。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ている。

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 $[Ru(B_2phen)_3]^{2+}$ (**3a**)を合成し、第 2 章において示した $[Ru(B_2bpy)_3]^{2+}$ (**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/π(aryl)–p(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ている。

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 $[Ru(B_2bpy)L'_2]^{2+}$（**4dpbpy**（L' =4,4'-ジフェニル-bpy）, **4dmbpy**（L' = 4,4'-ジメチル-bpy）, **4dpphen**（L' = 4,7-ジフェニル-phen）, **4dmphen**（L' = 4,7-ジメチル-phen）, **4phen**（L' = 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ている。

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。

以上のように、本研究においてはアリールホウ素置換基に着目し、新規な強発光・長発光寿命を示す新規ルテニウム(II)錯体の創製に成功するとともに、これらの錯体の特徴的な光物性を与える要因について物理化学的に考察している。得られた知見は強発光・長発光寿命を持つ遷移金属錯体の創製に向けた重要かつ基本的な指針を与えるものであり、その学術的な価値は極めて大きい。よって審査員一同は、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。