



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Thermal Process Methodology and Mechanochemical Synthesis for Luminescent Copper(I)-halide Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	梁, 磐仪
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13364号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71831
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LIANG_Panyi_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 梁 磐儀

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

学 位 論 文 題 名

Development of Thermal Process Methodology and Mechanochemical Synthesis for
Luminescent Copper(I)-halide Complexes
(発光性銅 (I)-ハライド錯体のメカノケミカル合成および熱プロセス法の開発)

本論文において申請者は、安価で高効率な発光が期待できる銅 (I) 錯体の簡便で環境にも優しい合成法の開発を目指し、メカニカル合成の展開とともに、サーマル合成の開発に成功した。本論文では、サーマル法における詳細な条件検討を行い、通常の溶液法およびメカニカル法と比較しながら得た結果と、サーマル法の利点や適用性についてまとめている。サーマル法は無機化合物の合成など高温での反応を要する合成法として用いられているが、有機物と無機物の複合系である金属錯体や分子性結晶では、分解、構造転移、多形などの多様な条件を制御する必要性から、適用は困難とされてきた。本論文では配位子の融点に注目して温度制御をすることにより発光性銅 (I) 錯体の簡便な合成法の一つとしてサーマル合成の確立に成功している。

本論文は 4 章から構成されており、第 1 章では、研究背景として、メカニカル合成およびサーマル合成に関する背景と発光性銅 (I) 錯体の発展について記載し、これらに基づいた本論文の目的について述べている。第 2 章では、単核銅 (I) 錯体、 $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ (PPh_3 = triphenylphosphine; L = 4-aminoisoquinoline (4-aiq) (2), 5-aminoisoquinoline (5-aiq) (3), and 5-nitroisoquinoline (niq) (4)) が、溶液法、メカニカル法、サーマル法の三種の方法で合成された。これらの錯体は最小量の溶媒（ベンゾニトリル）の添加によりメカニカル法で効率的に合成できることが示された。また、サーマル法において、トリフェニルホスフィンの融点 ($\text{mp} = 96 \text{ degC}$) よりやや高い温度で加熱することにより、無溶媒で目的錯体が高純度で生成することが見いだされた。サーマル法による錯体形成過程を粉末 X 線回折、熱測定等で追跡し、別途合成した錯体単結晶の構造解析、発光特性データ等と比較しながら詳細に議論している。また、励起状態については理論計算 (TD-DFT 法) に基づいて考察しており、発光性銅 (I) 錯体としての多くの知見も得ている。本章の内容は European Journal of Inorganic Chemistry 誌の発光性材料に関する特集号に発表済みである。

第 3 章では、ヨーヅド架橋銅 (I) 二核錯体、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pyrpy})_2(\text{PR}_3)_2]$ (pyrpy = 4-pyrrolidinopyridine; PR_3 = triphenylphosphine (5), tri-m-tolylphosphine (6), tri-p-tolylphosphine (7)) の無溶媒サーマル合成が検討された。原料の中で Pyrpy の融点が最も低い ($\text{mp} = 54\text{-}58 \text{ degC}$) にもかかわらず、三種のホスフィン配位子でサーマル法における生成条件がホスフィン配位子の融点に依存して異なることが見いだされた。融点が 3 種のホスフィンの内融点がある程度にあるメタ置換ホスフィン ($\text{mp} = 97\text{-}99 \text{ degC}$) を配位子とする錯体 5 のみ、純度よい錯体形成が達成されなかった。これは、構造的に 2 核以外の銅錯体が形成されやすいことが要因になっていることが示唆された。生成した二核錯体は、構造、発光特性、電子状態について詳細に議論されている。これらはいずれも青色強発光を示し、材料としても大変興味深い。第 4 章では、本論文の総括している。

以上のように、本論文では、発光性銅 (I) 錯体の新規合成法としてサーマル法を適用し、多くの知見を得た。また、錯形成の追跡や生成錯体の構造や発光特性の解明も詳細に行っている。これらは発光性銅 (I) 錯体の新たな指針を示すものと評価できる。また、簡便で安価で環境にやさしい合成法は、材料としての利用の際に重要な要素となるものであり、この分野の発展に貢献する内容といえる。

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。