HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | A Study on the Excited Triplet States of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 赤木, 壮一郎 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第13663号 |
| Issue Date | 2019-03-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/74100 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Soichiro_Akagi_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 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 赤木　壮一郎

## 学 位 論 文 題 名

A Study on the Excited Triplet States of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters
（正八面体型モリブデン(II)六核クラスターの励起三重項状態に関する研究）

近年、持続可能なクリーンエネルギー源として太陽光が着目されており、色素増感太陽光電池、人工光合成および光電子材料のように可視領域に関連した研究が盛んに行われている。その中でも高い内部および外部量子収率に起因し、有機エレクトロルミネッセンス材料として燐光性遷移金属錯体が注目を集めている。このような背景を受け、現在までに様々な燐光性遷移金属錯体が報告されるとともに、強発光性遷移金属錯体の創成に向けて数多くの分子設計指針が提案されている。しかしながら、これらは構造と物性との相関に基づく現象論的な理解に留まるとともに、構成する遷移金属の種類によって細分化されているのが現状である。

遷移金属錯体の特徴の一つは、重い金属原子の存在によってスピン軌道相互用に起因する内部磁場が作用することにより、項間交差および燐光のようなスピン禁制である一重項–三重項間の遷移が部分的に許容になる事である。スピン軌道相互作用はスピン禁制を破るだけでなく、縮退したエネルギー準位の分裂も引き起こす。即ち、遷移金属錯体においては、発光状態である励起三重項状態の縮退は解消される。この現象はゼロ磁場分裂と呼ばれる。スピン軌道相互作用の強さは分子を構成する原子に依存するとともに、遷移金属錯体においてはゼロ磁場分裂エネルギーの増大に伴って発光寿命が短寿命化することが報告されている。これらの事から、遷移金属錯体の発光特性はゼロ磁場分裂エネルギーと密接な関係にあり、発光特性が励起三重項状態のゼロ磁場分裂エネルギーあるいは構成原子によって制御され得ることが示唆される。励起三重項状態のゼロ磁場分裂に基づく発光特性の解釈は、前述の構造と物性との相関に基づく現象論的な理解とは異なり、発光状態の本質的な物理化学的理解であるため、遷移金属の種類に依存しない発光性分子の設計指針を得ることができると考えられる。

励起三重項状態のゼロ磁場分裂に関する知見は、発光特性の温度依存性を解析することで得られるため、対象分子は燐光を示す必要がある。また、スピン軌道相互作用は構成原子に依存するため、基本的な電子構造を維持した条件で構成原子を一連の原子団で置換することにより、ゼロ磁場分裂エネルギーが系統的に異なる化合物群を創成できるものと予想される。正八面体型モリブデン(II)六核クラスターは溶液中および固体状態のいずれにおいて長寿命の赤色発光を示すとともに、図１に示すように正八面体モリブデン(II)構造を維持したままで、架橋（E）ないし末端配位子（L）として多様な原子・原子団を導入できるため、励起三重項状態のゼロ磁場分裂を研究する上で理想的な化合物群である。本研究においては、励起三重項状態のゼロ磁場分裂制御による発光特性の制御を目指し、モリブデン(II)六核クラスターの励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂制御因子の解明を主要な目的とした。さらに、強発光性遷移金属錯体の創成に向けた分子設計の指針を得るため、励起三重項状態のゼロ磁場分裂パラメータに基づいてモリブデン(II)六核クラスターおよび代表的な遷移金属錯体である白金(II)錯体の発光特性を研究・考察した。

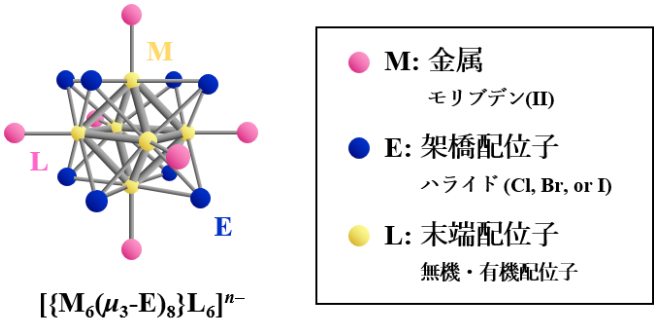



図1. 正八面体型モリブデン(II)六核クラスターの構造

本論文は全六章から構成されており、第一章では上記の研究背景を詳細に述べた。

第二章では、研究対象としたモリブデン(II)六核クラスターおよびシクロメタレート白金(II)錯体の合成手法を述べた。また、種々の物理特性の測定、発光特性の温度依存性の解析に基づくゼロ磁場分裂パラメータの算出および計算化学手法を記述した。

第三章では、室温溶液中あるいは固体状態におけるハライド末端モリブデン(II)六核クラスターの電気化学、分光および発光特性を述べた。また、一連のクラスターの 3 K から 300 K に亘る発光特性の温度依存性およびその解析結果を詳細に記述した。電気化学および分光特性に観測された架橋および末端配位子依存性は、配位子の電気陰性度により説明できる事を示した。これに対し、発光特性に対する配位子依存性は配位子の電気陰性度のみでは説明できず、励起三重項状態のゼロ磁場分裂パラメータによって初めて説明可能であることを明らかにした。即ち、一連のクラスターの発光特性が励起三重項状態のゼロ磁場分裂によって制御されることを実証した。

第四章では、室温溶液中あるいは固体状態におけるカルボキシレート末端モリブデン(II)六核クラスターの X 線構造、電気化学、分光および発光特性を述べた。重要な結果として、架橋配位子の種類に依らず、種々の物性を末端配位子の電子供与性によって制御可能である事を示した。さらに、発光特性の温度依存性の解析を通し、ゼロ磁場分裂エネルギーが発光極大エネルギーを決定することを明らかにした。即ち、末端配位子の構造に依らず、六核クラスターの発光特性が励起三重項状態のゼロ磁場分裂によって制御されることを明らかにした。

第五章では、第三章および第四章において得られたゼロ磁場分裂エネルギーに基づき、モリブデン(II)六核クラスターの励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂エネルギー制御因子を詳細に述べた。非常に重要な実験結果として、図 2 に示すように末端ハライドあるいはカルボキシレートモリブデン(II)六核クラスターのゼロ磁場分裂エネルギーは、それぞれ $^{95}$Mo NMR 化学シフトあるいはカルボン酸の酸解離定数との間に良好な相関を見出した。即ち、モリブデン(II)上の有効核電荷によってゼロ磁場分裂エネルギーが決定されることを明らかにした。さらに興味深いことに、白金(II)錯体の発光特性およびゼロ磁場分裂エネルギーもモリブデン(II)六核クラスターと同様の解釈によって説明されることを実験および量子化学計算の両側面から明らかにした。

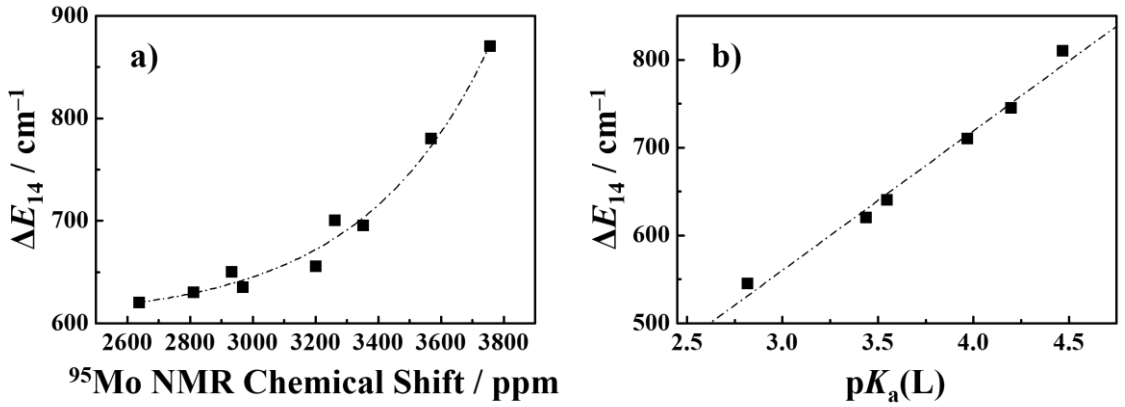



図 2. 励起三重項状態のゼロ磁場分裂エネルギーと (a) ハライド末端モリブデン(II) 六核クラスターにおける $^{95}$Mo NMR 化学シフトあるいは (b) カルボキシレート末端モリブデン(II)六核クラスターにおける p$K_a$(L)との相関。破線は 2 つのパラメータ間の回帰直線を表す。

以上、モリブデン(II)六核クラスターを対象とした一連の研究を通し、遷移金属錯体の励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂エネルギーが金属原子上の有効核電荷によって制御されることを明らかにした。さらに、ゼロ磁場分裂エネルギーないし金属原子上の有効核電荷によって遷移金属錯体の発光特性が制御され得るとの知見を得た。これらの結果は、燐光性遷移金属錯体の発光を理解する上での重要な知見を与えるのみならず、燐光性遷移金属錯体の分子設計における新たな指針を与えるものである。