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_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　赤木　壮一郎

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	武次 徹也
	副査	教授	長谷川 靖哉

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光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発光量子収率に起因し、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。このような背景のもと、これまで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、構成する遷移金属毎に議論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る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、ゼロ磁場分裂とよばれる、縮退した励起三重項状態のエネルギー分裂を引き起こす。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（燐光）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（燐光）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により得られるため、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において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（$[Mo_6E_8L_6]^{2-}$）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、正八面体モリブデン (II) 構造を維持したまま架橋（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) 錯体の発光特性を詳細に考察した。

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ている。
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ている。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ている。
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ている。また、一連のクラスターの 3 K から 300 K にわたる発光

特性の温度依存性およびその解析結果を詳細に述べている。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示した。
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ている。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ている。
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考察している。重要な実験結果として、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、それぞれクラスターの 95Mo 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り励起三重項状態の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面から明らかにした。

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ことを示した。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。