HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on control of electronic and structural parameters in luminescent seven-coordinate lanthanide complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	フェレイラ ダ ローサ, ペドロ パウロ
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14918号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85599
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ferreira_da_Rosa_Pedro_Paulo_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（工学）　氏名　フェレイラ　ダ　ローサ　ペドロ　パウロ

	主査	教授	島田 敏宏
	副査	教授	武次 徹也
審査担当者	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	伏見 公志
	副査	教授	向井 紳

学 位 論 文 題 名

Study on Control of Electronic and Structural Parameters in Luminescent Seven-coordinate Lanthanide Complexes
（発光性七配位希土類錯体の電子および立体構造の制御に関する研究）

発光性の希土類錯体は 4f 軌道間の電子遷移に由来する色純度の高い長寿命発光を示し、近年発光性分子として注目を集めている。希土類錯体は非対称な配位幾何学構造を形成することによって強発光を示すことが報告されている。例えば、これまでは非対称型の八配位スクウェアアンチプリズムおよびドデカヘドロン構造および九配位モノキャップドスクウェアアンチプリズム構造の錯体が研究されてきた。近年では非対称な七配位型希土類錯体の合成も可能となった。この七配位型希土類錯体はテトラメチルヘプタジオン (tmh) 配位子との錯化反応によって合成され、優れた発光特性の可能性および補助配位子による配位幾何学構造の制御が可能であると考えられる。

本研究において、著者は七配位型希土類錯体の発光特性機能を拡張することを目的にした。これまでは七配位型希土類（テルビウムおよびユウロピウム）錯体の基礎光物性を探究されてきた。そこで、著者は配位子の電子構造を制御することにより感温特性を示す強発光性錯体を目指した。さらに、七配位型希土類錯体の分子幾何学構造変化を初めて達成することを目的とし、複数な配位幾何学構造を形成できる希土類錯体を用いることで配位幾何学構造と光物性の関係解明を検討した。具体的には、ユウロピウム錯体の電荷移動遷移と配位幾何学構造の関係性について検討した。次に、動的に配位幾何学構造を変化できる錯体を合成し、新規な機能発現を目指した。具体的には、結晶中における七配位型二核錯体を外部刺激により八配位型配位高分子に変化し、結晶接合を目指した。

第一章では希土類化学の背景を大幅に紹介された。ここでは、先行研究における希土類錯体の電子および立体構造的制御に注目し、現在の研究課題および本研究の目的について説明した。

第二章では、感温特性を示す強発光性の七配位型テルビウム錯体の創成を目的として、高い発光効率と感温機能の発現を検討した。具体的には、ホスフィンオキシド配位子の電子制御に着目したエチニル基を七配位型テルビウム錯体に導入した。大きな芳香族共役基の導入により、ユニークな配位子間電荷移動バンドが発現され、発光寿命の温度依存性に適切なクエンチ経路を形成していることを示した。この七配位型テルビウム錯体は高い発光量子効率（７１パーセント）を維持しながら一貫した感温特性を示すことを明らかにした。

第三章では、著者が配位幾何学構造制御のための分子設計を提案し、かさ高いジケトナト配位子と平らなピリジン配位子を用いて電荷移動吸収バンドを形成する七配位型と八配位型ユウロピウム錯体の合成を行った。配位幾何学構造制御可能な錯体は電荷移動状態において立体構造の影響のみを検討することができると考えられる。単結晶構造解析と DFT 計算の結果より、八配位型ユウロピウム錯体の配位結合距離が七配位型錯体より長くなり、配位子の芳香族軌道とユウロピウムの４ｆ軌道のミキシングが弱くなることから電荷移動のエネルギー準位が高くなることを明らかにした。

第四章では、第三章の分子設計に基づいて動的に配位幾何学構造を変化できる錯体を合成することを目的とし、ピリジン配位子の代わりにパラ連結型ビピリジン配位子を用いて七配位型二核錯体と八配位型配位高分子を合成した。X 線を用いた解析により二核錯体はピリジン暴露中に配位高分子へ構造変化することを明らかにした。また、この動的配位高分子合成により異なるテルビウム結晶とジスプロシウム結晶を分子レベルで連結することに成功し、連結された結晶においてジスプロシウム結晶からテルビウム結晶への長いエネルギー移動が観測された。このエネルギー移動は配位高分子化の電子構造変化に起因していることを明らかにした。

最後に第五章では本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者は七配位型希土類錯体の電子および立体構造を制御することで、強発光性テルビウム錯体に感温特性の発現し、さらに配位幾何学構造制御のモデル分子の創製に成功した。本研究は強発光性のポテンシャル高い七配位型希土類錯体の機能をさらに拡張し、光科学技術の更なる発展が期待される。以上より、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。