



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Self-Assembled Platinum(II) and Palladium(II) Complexes : Control of Crystal Structures and Luminescence Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齋藤, 大将
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15398号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89830
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SAITO_Daisuke_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 齋藤 大将

審査担当者	主査	教授	上野 貢生	(関西学院大学)
	副査	教授	佐田 和己	
	副査	教授	伊藤 肇	
	副査	教授	鈴木 孝紀	
	副査	准教授	小林 厚志	
	副査	教授	加藤 昌子	

学位論文題名

Studies on Self-Assembled Platinum(II) and Palladium(II) Complexes: Control of Crystal Structures and Luminescence Properties
(自己集積型白金 (II) 及びパラジウム (II) 錯体に関する研究：結晶構造および発光特性の制御)

高効率発光を示す物質の研究・開発は、近年の有機 EL やセンサー材料への応用と相まって活発に展開されている。高周期遷移金属 (Ir, Pt 等) 錯体では、中心金属イオンの強いスピン軌道結合 (重原子効果) のため、最低励起三重項状態からの高効率なりん光が観測されることが特長である。中でも平面四配位白金 (II) 錯体では、弱い金属間相互作用に基づく自己集積構造を形成することにより特異な吸収・発光特性を示しうる。この特性は白金間距離・角度に強く依存するため、金属間相互作用に基づく集積発光系はセンサー材料への応用が期待され研究が盛んに行われてきた。しかしながら、集積構造に基づく発光色制御や電子励起状態の解明など未解決の課題も多い。その様な背景のもと、本論文では、白金 (II) 錯体及び関連の d8 電子系金属錯体の集積発光に注目して、化学修飾、蒸気、温度などの制御因子の観点から、強発光性の導出や発光色の精密制御等に取り組んだ成果をまとめている。本学位論文は 5 章から構成されており、第 1 章では、上記のような研究背景及び目的について、明確に述べられている。

第 2 章では、金属間相互作用の精密制御による発光色の制御を目的とし、強配位子場を与える N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を用いて、置換基を系統的に変えた一連の新規中性白金錯体 [Pt(CN)₂(R-imp)] (R-imp = 1-alkyl-3-(2-pyridyl)-1H-imidazol-2-ylidene, R = Me (Pt-Me), Et (Pt-Et), iPr (Pt-iPr), tBu (Pt-tBu)) が合成され、結晶中の Pt...Pt 間距離を精密に制御することに成功している。その結果、金属-金属-配位子電荷移動 (3MMLCT) 状態から発光として、典型的な赤色発光から、橙色、緑色、さらには、青色まで、配列の精密制御により可視光領域をカバーする高効率 3MMLCT 発光を実現した。また、発光特性を結晶構造と発光スペクトルの温度依存性から詳細に検討することにより、3MMLCT 発光の本質を明らかにするとともに、外部刺激応答性材料における 3MMLCT 発光の優位性を明示した。

第 3 章では、弱い金属間相互作用を有する系における柔軟な外部刺激応答性を期待して、集積発光性白金 (II) 錯体の蒸気応答性と動的構造変化が検討されている。具体的には、第 2 章で青色 3MMLCT 発光を示す系として調べられた Pt-tBu 錯体結晶において、結晶水脱離に誘起される単結晶-単結晶構造転移と発光色変化 (青色→黄緑色)、および、水蒸気による逆構造変換、いわゆるベイポクロミック現象を見出している。また、同様のベイポクロミック挙動がメタノール蒸気によっても観測された一方で、エタノールには全く応答しないという蒸気選択性も見出された。特筆すべきは、すべての構造変換が単結晶性を保持したまま起こることである。水蒸気雰囲気下における本系の in situ X線回折測定により、水分子の吸着による段階的な構造変換 (無水物→二水和物→三水和物結晶) の過程が明らかにされ、結晶構造の柔軟性に関する重要な知見が提示された。

第 4 章では、d8 金属錯体における集積発光の可能性を広げる目的で、二座配位子より剛直でより強発光性が期待できる三座配位子に注目し、中心金属イオンとして Pt²⁺ および加 Pd²⁺ を含む錯体 [M(bisimp)CN]PF₆ (M = Pt (Pt-CN), Pd (Pd-CN); bisimp = 2,6-bis(3-methyl-1H-imidazol-2-ylidene)pyridine) の結晶構造及び発光特性を検討している。その結果、Pt-CN、Pd-CN

錯体ともに短い金属間距離は認められず、カルベン炭素の軌道が関与する新たな分子間相互作用に基づく集積発光状態が形成されたことを提案している。また、Pd-CN 錯体では、室温で弱いブロードな発光から 77 K におけるブルーシフトした配位子中心由来の発光へ切り替わるサーモクロミック挙動が観測され、発光挙動の変化が結晶の構造転移と連動していることを明らかにした。

第 5 章では本論文が総括されている。

以上の一連の研究は適切に分子間相互作用を制御することで結晶中における発光色の制御だけでなく発光由来についても結晶性を保ったまま制御可能であることを示した。さらに、パラジウム (II) 錯体についても研究を展開し、新たな集積発光系も見出している。これらの業績は、集積発光性金属錯体の特性と優位性を明確化するとともに、高秩序性と柔軟な応答性を併せ持つ外部刺激応答材料の開発において重要な設計指針を与えるものである。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。