



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Functional Crystalline Materials Based on NHC Metal Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	安藤, 廉平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16376号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94892
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ANDO_Rempei_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（工学） 氏名 安藤 廉平

審査担当者	主査	教授	猪熊 泰英
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	佐田 和己
	副査	准教授	石山 竜生
	副査	准教授	陳 旻究

学 位 論 文 題 名

Development of Functional Crystalline Materials Based on NHC Metal Complexes
(NHC 金属錯体を用いた機能性結晶材料の開発)

有機分子および有機金属錯体からなる結晶性材料は半導体、非線形光学、製薬など幅広い分野で用いられている固体材料である。これら結晶性材料は、分子の配座が決まった状態で秩序だって配列されているため、制限された分子配座および配列に由来する多種多様な物性が期待される。従って、結晶性材料を設計するうえで、分子配座および分子配列を設計することは重要な研究分野となっている。特に分子配座に注目すると、分子配座の異なる結晶材料を設計する方法はいくつか存在する。例えば、結晶化条件を変えることで結晶多形を得る方法や、溶媒や塩などを包摂した結晶を作製する方法がある。また、例は少ないが、光や熱などの外部刺激によって、ある結晶相から別の結晶相へ相転移するような結晶の場合、結晶中の分子配座が異なることもある。一方で、これらの方法は分子配座と分子配列が変化することがあるため、純粋な分子配座の違いに起因する固体物性変化を比較することがしばしば困難となる。アンフィダイナミック結晶と呼ばれる結晶群は高い結晶性を有しつつも分子の一部が回転可能な結晶である。そのため、アンフィダイナミック結晶では、分子配列を維持したまま分子配座を変化させることができる。

NHC 金属錯体は NHC の持つ強い σ 供与と金属から NHC への π 逆供与によって金属に強く配位することが知られており、触媒反応の配位子として利用されている。近年では、NHC 金属錯体の光学特性に関する研究も盛んに行われており、特に NHC 配位子と銅 (I) や金 (I)、アリール基からなる錯体は熱活性化遅延蛍光を示すことが報告されている。これらの錯体では、NHC とアリール基との二面角が発光特性に大きな影響を与えるとされている。本研究では NHC 配位子の豊富な分子設計性や立体および電子的構造に基づく物性を活用し、結晶中における分子配座の合理的な設計とその配座に起因する固体発光物性の調査を行った。

本学位論文は、五章から構成されており、第一章において研究背景、第二章から第四章において研究成果を述べた。

第二章では、NHC 銅 (I) 錯体とピラジンからなるカチオン性結配位高分子の結晶におけるらせん構造と固体発光特性の変化について述べた。らせん構造を有する高分子は、強誘電性液晶、非線形光学材料、分子検知、エナンチオマー分離などへの応用が期待されているが、その構造を合理的に設計するのは依然として課題である。一次元のカチオン性配位高分子は、多様な配位幾何学を利用して固体物性を設計するための有望なプラットフォームとして注目されている。これまでに、カチオン性配位高分子を用いたらせん構造の構築はいくつか例が報告されており、Mak らは銀 (I) 錯体を用いたらせん高分子構造において、カウンターアニオンのサイズを変えることでらせんのピッチ長を調節できることを報告している。一方で、らせん構造変化に基づく固体物性変化の実現は依然として課題となっている。本研究では NHC 銅 (I) 錯体とピラジンを用いたカチオン性結配位高分子のらせん構造がカウンターアニオンの種類によって異なることを明らかにした。オクタヘドラル型の SbF_6^- 及び PF_6^- を用いた結晶 1 及び 2 では四回らせん構造を、テトラヘドラル型の BF_4^- を用いた結晶 3 では三回らせん構造をそれぞれ形成し、その構造の違いによって発光波長が結晶 1 及び 2 では 580 nm であるのに対し、結晶 3 では 687 nm へと長波長シフトすることが示された。

第三章では NHC 銅 (I) および金 (I) 錯体、及びピラジン、 SbF_6^- からなるカチオン性錯体を合成し、結晶中におけるピラジンの分子回転運動および固体発光特性を調査した。アンフィダイナミッ

ク結晶における回転運動は回転の活性化エネルギーに強く影響される。この回転運動における活性化エネルギーは主に二つの要因、回転部位周辺の立体的環境と電子的環境によって決定される。しかし、結晶中における立体的環境および電子的環境の予測、制御をすることは困難であるため、回転運動における活性化エネルギーの合理的な設計は未だ挑戦的な課題となっている。本研究では、Au(I) または Cu(I) 錯体を用いて錯体 4 および 5 を合成し、ピラジン基の回転における活性化エネルギーの設計に成功した。得られた単結晶 X 線構造解析からそれぞれの結晶構造が類似した構造をもつことが確認された。また温度可変固体 ²H NMR 測定の結果、いずれの結晶もピラジンの 180 度回転運動に由来するスペクトルが確認され、銅 (I) 錯体 4 の回転に必要な活性化エネルギーは銅 (I) 錯体 5 よりも低いことが明らかとなった。さまざまな計算手法の結果、錯体 4 と 5 における活性化エネルギーの差は、遷移状態におけるピラジンと NHC 間の立体反発による不安定化と、ピラジンと金属との π 逆供与による安定化に起因することが示唆された。また、錯体 4 及び 5 の結晶は UV 照射下でそれぞれオレンジおよび青色発光を示し、低温から高温にかけてその発光強度が減少した。

第四章では第二、三章で用いた NHC 配位子よりも立体的に嵩高い NHC 配位子を用い、回転直径の大きな分子の結晶中における分子回転運動について述べた。一般に、アンフィダイナミック結晶では、回転直径が約 4.0 Å であるフェニル基程度のサイズの回転部位が主に使用されている。これまでに報告された最大の回転部位は、Garcia-Garibay グループによって報告された直径 9.5 Å のトリプチセンである。本研究では、NHC 金 (I) 錯体を用いて巨大な回転部位（トリプチセン 6 およびペンチプチセン 7）の結晶中における分子回転運動を調査した。ペンチプチセンの回転直径は 13.0 Å であり、トリプチセンより約 3.0 Å 大きく、従来のアンフィダイナミック結晶において最大の回転部位となる。単結晶 X 線構造解析の結果から嵩高い NHC 配位子によってそれぞれの回転部位が回転可能な結晶構造をとっていることが明らかとなった。また、温度可変固体 ²H NMR 測定によって結晶 6 および 7 の分子運動を評価した。その結果、結晶 6 ではトリプチセンの三回回転運動を示す明確なスペクトル変化が観察された。結晶 7 においてもペンチプチセンの分子運動に由来するスペクトル変化が観察された。

本学位論文では、NHC 金属錯体を用いて、結晶中における合理的な分子配座の設計や分子運動性を有する結晶合成、それに基づく固体発光特性を明らかにした。

よって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。