



Title	Enabling Strong Phosphorescence through Restriction of Nonradiative Deactivation Pathways in trans-Bis(iminomethylazolato)platinum(II) Derivatives bearing Flexible Ligands
Author(s)	Huang, Shufang
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105515
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (HUANG SHUFANG)	
Title	Enabling Strong Phosphorescence through Restriction of Nonradiative Deactivation Pathways in <i>trans</i> -Bis(iminomethylazolato)platinum(II) Derivatives bearing Flexible Ligands (柔軟骨格を有する <i>trans</i> -ビス(イミノメチルアゾラト)白金(II)誘導体における非放射失活過程制御による強発光化)
Abstract of Thesis Phosphorescent transition metal complexes are indispensable in modern photonic and optoelectronic technologies owing to efficient triplet harvesting enabled by strong spin–orbit coupling, with applications in OLEDs, chemical sensing, and bioimaging. In high-performance phosphorescent systems, rigid cyclometalating ligands play a central role, as their well-defined chelation geometries suppress excited-state structural distortion and limit access to nonradiative decay pathways. By contrast, systems bearing flexible ligands, particularly imine-based chelates, often exhibit little or no emission despite possessing suitable electronic structures. This thesis addresses the challenge of overcoming non-emissive behavior in Pt(II) complexes bearing flexible imine ligands arising from facile excited-state structural relaxation. By engineering intra- and intermolecular interactions and controlling the molecular environment, this work demonstrates strategies to suppress structural flexibility and enable phosphorescence. Mechanistic analysis reveals that excited-state structural distortion facilitates access to the S_0/T_1 minimum-energy crossing point (MECP), opening efficient nonradiative decay channels, whereas designs that suppress such distortion and elevate the MECP energy preserve phosphorescence. This structural control enables a striking contrast, converting intrinsically non-emissive complexes into strongly phosphorescent materials and broadening the range of molecular architectures available for functional phosphorescent systems. This thesis consists of six chapters. Chapter 1 provides a general introduction, outlining how the phosphorescent properties of platinum complexes can be controlled through molecular structure and excited-state dynamics. Chapter 2 reveals that a <i>trans</i>-bis(iminomethylpyrazolato)platinum(II) complex exhibits room-temperature phosphorescence with exceptionally high intensity, despite incorporating a flexible imine moiety that is generally associated with non-emissive behavior. Chapter 3 elucidates the origin of the unusually strong phosphorescence observed for pyrazolate-based Pt(II) complexes by establishing clear structure–property relationships across a systematically modified iminomethylpyrazolate series. Substituent variation induces systematic changes in molecular planarity and intramolecular hydrogen-bonding strength, leading to a continuous enhancement of emission efficiency across the series. Chapter 4 reveals that precise control of intermolecular organization enables intense solid-state phosphorescence in iminomethylpyrrolate Pt(II) complexes that are non-emissive in solution. Introduction of vaulted alkyl chains selectively induces face-to-face dimer formation in the crystalline state, resulting in chain-length-dependent aggregation-induced emission. This dimerization restricts molecular motion, suppresses nonradiative decay, and thereby enables intense phosphorescence. Chapters 5 and 6 then extend these findings to chiroptical luminescence, showing that the establishment of strong phosphorescence provides a necessary foundation for realizing advanced functionalities as efficiently circularly polarized luminescence (CPL) and magnetically controlled CPL (MCPL) in chiral Pt(II) complexes.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (H U A N G S H U F A N G)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	鷹 谷 絢
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	教 授	久 木 一 朗
	副 査	准 教 授	鈴 木 修 一
論文審査の結果の要旨 本論文は、柔軟な配位子を有する白金(II)錯体における非発光性という従来の課題に対し、分子構造および励起状態構造の制御を通じて高効率リン光を実現する新たな設計指針を提示したものである。遷移金属錯体のリン光特性は、スピン-軌道相互作用に基づく高効率な三重項励起状態の利用により、発光デバイスや光機能材料への応用が期待されているが、柔軟なイミン配位子を有する系では、励起状態での構造緩和に起因する非放射失活により発光が著しく阻害されることが知られていた。 著者は、分子内・分子間相互作用および分子環境の制御によって励起状態構造の歪みを抑制し、非放射失活経路へのアクセスを制限することで、柔軟なイミン配位子を含む白金(II)錯体においてもリン光を活性化できることを明確に示した。理論計算と実験結果を統合した解析により、これらの分子の発光性と非発光性を分ける本質的要因が、励起三重項状態(T_1)から基底状態(S_0)への最小エネルギー交差点 (MECP) への到達容易性にあることを明らかにし、MECPエネルギーの上昇が熱活性型非放射失活の抑制に直結することを示している。このことは発光性分子の設計に資すると同時に、外部環境に応じて発光性が変化する発光材料設計の基礎的指針を提供する。 本論文は全6章から構成され、第 1 章ではリン光性遷移金属錯体の発光性制御について概観されている。第2章から第4章において、配位子骨格、置換基効果、分子集合様式の制御により、従来非発光と考えられていたイミン配位子を有する錯体系が強い室温リン光を示すことを実証している。さらに第5章および第6章では、得られたキラルな高発光性錯体を基盤として円偏光発光(CPL)および磁場中の円偏光発光(MCPL)へと展開し、光物性制御の汎用性と拡張性を示した。 以上より、本論文は、遷移金属錯体における非放射失活制御の機構的理解を深化させるとともに、柔軟分子系におけるリン光材料設計の新たな指針を与えるものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。			