

Title	渡環型trans-ビス（サリチルアルジミナト）白金（II）錯体の発光特性に関する研究
Author(s)	岡田, 稔
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59085">https://hdl.handle.net/11094/59085</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	おか だ みのる 岡 田 稔
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学位記番号	第 25247 号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	渡環型 <i>trans</i> -ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の発光特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 直田 健 (副査) 教授 戸部 義人 教授 真島 和志

### 論文内容の要旨

固体状態で強い発光を示す新規物質の創成は、次世代ディスプレイ、省エネルギーで高効率な照明、発光を利用したセンサー等、広範囲にわたる光電子材料の開発という観点から非常に重要な課題である。本論文は、高輝度な発光を示す3次元渡環構造を有する白金錯体の合成、構造および発光特性に関して記述したものである。これまで困難とされてきた、固相のような高密度状態での高輝度発光を達成するために、平面4配位型白金錯体に3次元渡環構造を持たせるという新しい概念により、結晶状態で極めて強い発光を示すことに成功したものであり、次世代発光性金属錯体の分子設計に大きな指針を与えるものである。

第一章では、固体発光性を示す燐光化合物開発の背景と意義、および高輝度な燐光性金属錯体の開発戦略について述べた。

第二章では、ポリメチレンで渡環された3次元渡環構造を有する、*trans*-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成、構造、および発光特性について述べた。様々なメチレン鎖長を有する渡環型白金錯体を合成し、極めて高い発光量子収率を有する燐光結晶の作成に成功した。単結晶X線構造解析により、固体状態における発光挙動と結晶構造、分子間相互作用の関係について検討し、高輝度発光機構の詳細を明らかにした。

第三章では、渡環型*trans*-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体へのアルコキシ置換基導入効果について述べた。3位、4位、5位、6位にメトキシ基を有する白金錯体をそれぞれ合成し、メトキシ基の置換位置変換によって、黄緑、黄、オレンジ、赤色と、大きな発光色調変化を示すことを見出した。

第四章では、置換基として強い電子供与性基であるジエチルアミノ基を導入した渡環型白金錯体の発光挙動について述べた。渡環型白金錯体のサリチルアルジミン配位子の4位にジエチルアミノ基を導入することで、特異的な構造変化が誘起され、配位平面の折れ曲がりに加えて、ねじれ構造を取り得ることを明らかにした。大きな折れ曲がり構造を有するため非発光性であった渡環錯体に対しジエチルアミノ基を導入することで、折れ曲がり構造からねじれ構造へと変化し発光性を回復するという構造特異的発光現象を見出した。

第五章では、ハロゲン原子を導入した渡環型ならびに非渡環型白金錯体の合成と発光色制御について述べた。本錯体は、結晶状態で種々の発光挙動を示し、ハロゲンの種類、ハロゲンの置換位置、渡環構造の有無、渡環するリンカーの長さで発光色・発光強度が変わる4種類の発光制御方法を開発した。

第六章では、メチレン渡環型錯体が示す結晶多形現象について述べた。長いメチレン鎖長を有する渡環型錯体から、発光色が黄色およびオレンジ色と異なる結晶多形が得られることを明らかにした。この発光色変化は、白金-白金相互作用の有無による結晶中の集積構造の違いに起因することを示した。

## 論文審査の結果の要旨

強発光性を示す発光材料の創成は、次世代の光電子材料開発という観点から重要な事項である。特に、燐光性化合物として有望な有機金属錯体は、分子間相互作用によるエネルギー失活のため、固体状態では強発光が困難であるとされてきた。本論文は、こうした背景に基づいて、3次元渡環構造を有する白金錯体の創成により固体状態で高輝度な燐光が可能であることを示し、分子構造および集積構造と発光特性に関する系統的研究に関して記述したものである。

筆者は、ポリメチレンで渡環された3次元渡環構造を有する、*trans*-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成を行い、結晶のような固体状態で極めて強い発光性を有することを明らかにした。これらの錯体において、種々の渡環鎖長を有する錯体を合成し、非常に折れ曲った構造から平面性の高い分子まで系統的に検討することで、分子構造と発光特性の関係を明らかにした。さらに、置換基の導入により、配位平面の折れ曲がりだけでなく、ねじれ構造が誘起され、構造特異的な発光現象が発現することを明らかにした。また、同一置換基による置換位置変換によって、黄緑、黄、オレンジ、赤色と、約100nmにも及ぶ大きな発光色調変化を起こす手法を開拓した。結晶中での分子構造、集積構造、および、発光波長、発光量子収率の関係を明らかにし、白金-白金相互作用や水素結合性相互作用が高輝度発光機構に有利に働くことを明らかにした。

以上の結果は、渡環型白金錯体の創成と、その分子構造および集積状態と発光挙動の関係、発光色制御方法に関する基礎的かつ包括的な知見を提示したもので、その成果は、有機金属化学分野に大きく貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。