

Title	Studies on Emission Properties and Molecular Mobility of trans-Bis(β -iminoaryloxy) Platinum(II) and Palladium(II) Complexes
Author(s)	井上, 僚
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72264
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (井上 僚)	
論文題名	Studies on Emission Properties and Molecular Mobility of <i>trans</i> -Bis(β -iminoaryloxy) Platinum(II) and Palladium(II) Complexes (トランス-ビス (β -イミノアリロキシ) 白金及びパラジウム錯体の発光と分子運動性に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文はトランス-ビス (β-イミノアリロキシ) 白金及びパラジウム錯体の発光及び分子運動性についての研究成果をまとめたものである。</p> <p>動的な機能を有する有機材料の開発のためには、分子運動と種々の物性との相関関係を詳細に研究する必要がある。本申請者は柔軟な配位プラットフォームを有するトランス-ビス(β-イミノアリロキシ) 白金錯体に対して、(1) 電子構造の変化と (2) 分子内・分子間相互作用の変化がもたらす、励起状態の分子運動性変化と燐光発光特性との相関関係、及び基底状態の分子運動性変化を実験と理論を用いて研究した。その結果、以下三点：(1) 励起状態における分子運動性に左右される燐光発光量子収率の熱依存性が分子の芳香族性によって議論・予測可能であることを見出し、(2) 凝集誘起発光の発現要因と励起状態の分子運動の阻害機構について明らかにし、(3) 洗濯バサミ型錯体の異方的な開閉運動の速度制御法の開発に成功した。</p> <p>第一章では、序論として遷移金属錯体を用いた高効率燐光発光材料や刺激応答性材料創成におけるこれまでの設計指針とそれらの理論的位置づけについての概要を述べた。さらに燐光発光を用いた高機能材料を創成する上で、柔軟な配位構造を有する金属錯体の基底・励起状態の運動性に関する研究の重要性と、それらに関する本研究の展開について概観した。</p> <p>第二章では、π 共役拡張数・方向が異なった四種のトランス-ビス (β-イミノアリロキシ) 白金錯体の溶液状態の発光特性とその芳香族依存性に関して記載した。温度可変発光スペクトル、寿命、量子収率の測定から、本錯体の燐光発光は分子構造依存的な発光量子収率の熱耐性 (Φ_{298K}/Φ_{77K}) を有することが明らかとなった。理論化学計算による三重項 Potential Energy Surfaceの精査の結果、本錯体の構造依存的な熱耐性変化は3MLCT 状態と T_1/S_0 の交点とのエネルギー差の変化に由来することが明らかとなった。それら理論化学計算の結果とNICS(0)、BSRE 計算、Clar's sextet rule 等から得られる芳香族性の序列を比較することによって、発光の熱耐性の変化が芳香族性の変化で議論・予測可能であるという法則を見出した¹。</p> <p>第三章では、アルキル鎖やポリオキシメチレン鎖で金属上空を渡環したトランス-ビス (サリチルアルジミナト) 白金錯体が示す凝集誘起発光の発現要因について記載した。結晶状態の温度可変発光スペクトル、寿命、量子収率の測定から、本系における凝集誘起発光は結晶の配列に強く依存した発光の熱耐性 (Φ_{298K}/Φ_{77K}) の違いに由来していることが明らかとなった。新規に開発した結晶構造を用いた理論化学計算から、それらの熱耐性の違いは3MLCT 状態と T_1/S_0 の交点のエネルギー差に由来し、本系の高い発光の熱耐性は金属配位平面とイミン部位を分子間相互作用によって固定化することで達成されることが明らかとなった。</p> <p>第四章では、リンカーにアミド基を有する洗濯バサミ型錯体の開閉運動制御に関して記載した。単結晶 X 線構造解析と温度可変 1H NMR, 2D NMR を駆使することで、本錯体の溶液中でのダイナミックな開閉運動性が、アミド基の $N(sp^2)-N(sp^3)$ 性のみで制御可能であることを見出した²。</p>	
本論文に関連した発表論文	
<ol style="list-style-type: none"> “Heat-resistant Properties in the Phosphorescence of <i>trans</i>-Bis[β-(iminomethyl)aryloxy]platinum(II) Complexes: Effect of Aromaticity on d-π Conjugation Platform”, <u>Ryo Inoue</u>, Masaya Naito, Masahiro Ehara, Takeshi Naota, <i>Chem. Eur. J.</i> accepted. “Single-point Remote Control of Flapping Motion in Clothespin-shaped Bimetallic Pd Complexes Based on $N(sp^2)-N(sp^3)$ Interconversion on Amide Functionalities”, <u>Ryo Inoue</u>, Soichiro Kawamorita, Takeshi Naota, <i>Chem. Eur. J.</i> 2016, 22, 5712–5726. 	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (井上 僚)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 直 田 健
	副 査 教 授 真 島 和 志
	副 査 教 授 新 谷 亮
	副 査 教 授 江 原 正 博 (分子科学研究所)

論文審査の結果の要旨

本博士論文はトランス-ビス (β -イミノアリロキシ) 白金及びパラジウム錯体の発光及び分子運動性についての研究成果をまとめたものである。

動的な機能を有する有機材料の開発のためには、分子運動と種々の物性との相関関係を詳細に研究する必要がある。本申請者は柔軟な配位プラットフォームを有するトランス-ビス(β -イミノアリロキシ) 白金錯体に対して、(1) 電子構造の変化と (2) 分子内・分子間相互作用の変化がもたらす、励起状態の分子運動性変化と燐光発光特性との相関関係、及び基底状態の分子運動性変化を実験と理論を用いて研究した。その結果、以下三点：(1) 励起状態における分子運動性に左右される燐光発光量子収率の熱依存性が分子の芳香族性によって議論・予測可能であることを見出し、(2) 凝集誘起発光の発現要因と励起状態の分子運動の阻害機構について明らかにし、(3) 洗濯バサミ型錯体の異方的な開閉運動の速度制御法の開発に成功した。

第一章では、序論として遷移金属錯体を用いた高効率燐光発光材料や刺激応答性材料創成におけるこれまでの設計指針とそれらの理論的位置づけについての概要を述べた。さらに燐光発光を用いた高機能材料を創成する上で、柔軟な配位構造を有する金属錯体の基底・励起状態の運動性に関する研究の重要性と、それらに関する本研究の展開について概観した。

第二章では、 π 共役拡張数・方向が異なった四種のトランス-ビス (β -イミノアリロキシ) 白金錯体の溶液状態の発光特性とその芳香族依存性に関して記載した。温度可変発光スペクトル、寿命、量子収率の測定から、本錯体の燐光発光は分子構造依存的な発光量子収率の熱耐性 (Φ_{298K}/Φ_{77K}) を有することが明らかとなった。理論化学計算による三重項 Potential Energy Surfaceの精査の結果、本錯体の構造依存的な熱耐性変化は 3MLCT 状態と T_1/S_0 の交点とのエネルギー差の変化に由来することが明らかとなった。それら理論化学計算の結果とNICS(0)、BSRE 計算、Clar's sextet rule 等から得られる芳香族性の序列を比較することによって、発光の熱耐性の変化が芳香族性の変化で議論・予測可能であるという法則を見出した。

第三章では、アルキル鎖やポリオキシメチレン鎖で金属上空を渡環したトランス-ビス (サリチルアルジミナト) 白金錯体が示す凝集誘起発光の発現要因について記載した。結晶状態の温度可変発光スペクトル、寿命、量子収率の測定から、本系における凝集誘起発光は結晶の配列に強く依存した発光の熱耐性 (Φ_{298K}/Φ_{77K}) の違いに由来していることが明らかとなった。新規に開発した結晶構造を用いた理論化学計算から、それらの熱耐性の違いは 3MLCT 状態と T_1/S_0 の交点のエネルギー差に由来し、本系の高い発光の熱耐性は金属配位平面とイミン部位を分子間相互作用によって固定化することで達成されることが明らかとなった。

第四章では、リンカーにアミド基を有する洗濯バサミ型錯体の開閉運動制御に関して記載した。単結晶 X 線構造解析と温度可変 1H NMR, 2D NMR を駆使することで、本錯体の溶液中でのダイナミックな開閉運動性が、アミド基の $N(sp^2)-N(sp^3)$ 性のみで制御可能であることを見出した。

上述したように本博士論文は柔軟な配位様式を有する金属錯体の基底・励起状態の運動性と発光特性の相関関係を明らかにし、それらの制御方法についてまとめたものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。

