

Title	Studies on Emission Properties of Vaulted trans-Bis[(iminomethyl)azolato]platinum(II) Complexes
Author(s)	Le, Ngoc Ha Thu
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73586
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

Abstract of Thesis

Name (Le Ngoc Ha Thu)	
Title	Studies on Emission Properties of Vaulted <i>trans</i>-Bis[(iminomethyl)azolato]platinum(II) Complexes (渡環型トランス-ビス[(イミノメチル)アゾラト]白金錯体の発光特性に関する研究)
Abstract of Thesis <p>The present dissertation studies extensively on emission properties of polymethylene vaulted platinum(II) complexes bearing (iminomethyl)azolates ligands to obtain highly phosphorescent platinum(II) complexes for the development of functional materials and provide significant information for basic research into the correlation between molecular structure, molecular packing, association behavior and photophysical properties in condensed states. These platinum(II) complexes are designed by the combination of two distinctive points: (1) 3D vaulted superstructure with tunable linker length serving as molecular barrier and creating planar chirality, and (2) high d-π conjugated, rigid and tunable (iminomethyl)azolates coordination platform based on base properties and position of nitrogen on five-membered rings. By taking full the advantages of molecular design, the author has successfully controlled association behavior in condensed states, heat-resistant properties, and emission response under chemical stimuli of these platinum(II) complexes to pave the way for many applications as smart luminescent materials.</p> <p>The dissertation consists of six chapters. Chapter 1 describes the overviews of square-planar phosphorescent platinum(II) complex study with its unique molecular aggregation behavior which is highly sensitive to external stimuli and governs photophysical properties. Moreover, the aggregation with strong intermolecular interaction in condensed states resulting two contrasting effects in emission intensity: aggregation-caused quenching and aggregation-induced emission will be discussed in detail. The first example on resistant concentration quenching of luminescent molecules in homogeneous solution state will be reported in chapter 2. A planar chiral, polymethylene-vaulted <i>trans</i>-bis[2-(iminomethyl)imidazolato]platinum(II) exhibits unprecedentedly significant emission enhancement in the solution state upon an increase of concentration within the full concentration range without any declined profile of concentration quenching. In chapter 3, polymorphism with block and needle crystals of racemic polymethylene-vaulted <i>trans</i>-bis[2-(iminomethyl)imidazolato]- platinum(II) complex exhibit intense orange emission but with different spectroscopic patterns and quantum yields under UV excitation at ambient temperature will be discussed. Chapter 4 described polymorphism of racemic dodecamethylene-vaulted <i>trans</i>-bis[2-(iminomethyl)imidazolato]platinum(II) complex with contrasting quantum efficiencies under UV excitation at ambient temperature. In chapter 5, synthesis, structure and emission properties of polymethylene-vaulted <i>trans</i>-bis[5-(iminomethyl)pyrazolato]platinum(II) complexes that show characteristic phosphorescent properties in the solution and solid state is described. Finally, acid-induced emission of polymethylene-vaulted <i>trans</i>-bis[5-(iminomethyl)imidazolato]platinum(II) complexes with controlled linker dependence is investigated and reported in chapter 6.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Le Ngoc Ha Thu)			
	(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
論文審査の結果の要旨			
<p>本博士論文では、渡環型トランス-ビス[(イミノメチル)アゾラト]白金錯体の合成とそれらの発光挙動に関する研究成果についてまとめたものである。高い発光性をもつ白金錯体は、それらの設計指針を探求する基礎科学の観点だけでなく、センサーやディスプレイ材料等の応用科学的にも重要であり、世界中で研究が展開されている。特に業種状態における発光挙動制御は重要な課題として認識されてきた。本博士論文における白金錯体は(1)平面性キラリティーを導入し長さが可変可能かつ三次元的構造の設計、(2)高い $d-\pi$ 共役をもつ堅い構造をもち、かつ窒素導入位置により電子構造制御可能な(イミノメチル)アゾラト配位子型プラットフォーム、により凝集状態における発光挙動を系統的に調査できる。</p> <p>第一章では、これまで報告されている燐光発光性をもつ平面四配位型白金錯体について、特に集合状態における発光性に関する研究の概要まとめた。第二章では、ポリメチレン渡環型トランス-ビス[2-(イミノメチル)イミダゾラト]白金錯体の発光挙動について議論した。通常発光性錯体は高濃度溶液条件において発光消光が観測される、一方、本錯体が高濃度溶液状態でも高い発光性を維持することを見出した。第三、四章では、第二章で示した錯体の結晶状態における発光挙動の詳細を検討した。結晶中における錯体間の相対配置や水素結合による文官相互作用により発光スペクトル、量子収率、発光の熱耐性等の関係性を見出した。第五章では、ポリメチレン渡環型トランス-ビス[2-(イミノメチル)ピラゾラト]白金錯体の溶液および結晶状態における発光挙動について議論した。特に、光学活性体の結晶はラセミ体のそれと比較して発光の高い熱耐性を有することを明らかにした。第六章では、ポリメチレン渡環型トランス-ビス[5-(イミノメチル)イミダゾラト]白金錯体が酸添加により発光性が増大することを明らかにした。</p> <p>これらの結果は、平面型白金錯体の凝集状態における発光性制御の新たな設計指針に寄与するものである。よって、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。</p>			