

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 塩田 大輔

本論文は4章からなり、第1章は本研究における物質設計上の着想に関する詳細な考察と説明、第2章は電子アクセプター性対カチオンを用いた発光性テトラシアノ白金(II)錯体の構築に関する研究、第3章は DACT 型発光性テトラシアノ白金(II)錯体における分子構造や分子配列の構造異方性と光吸収・発光の異方性の関係に関する研究が述べられている。第4章は全体の結論が述べられている。

第1章では、発光性物質に関する研究背景、ならびに、**d-p** 相互作用を電荷移動相互作用に置き換えてテトラシアノ白金錯体を発光させる着想について、その **d-p** 相互作用、電荷移動相互作用の解説等とともに、説明し、電荷移動相互作用を利用した新しいタイプの発光性白金錯体の構築という研究目的について述べている。

近年、青色発光ダイオードや有機 EL といった発光デバイスが注目を集めているが、その関係で発光体の素材開発の観点から、関連物質のエレクトロルミネッセンスのみならず、フォトルミネッセンスの研究が盛んに行われている状況にある。特に有機 EL に関連した発光体の物質開発では、重遷移金属のイリジウム錯体や白金錯体の発光性物質の開発研究が盛んである。白金錯体では、錯体の二核化や π 系配位子の開発が行われ、錯体分子そのものの発光機能の開発が主流となっている。

このような背景のもと、論文提出者の研究は、新規白金錯体分子を開発するのではなく、一次元鎖構造に基づく **d-p** 相互作用により発光することがよく知られているテトラシアノ白金錯体を素材として取り上げている。そこには、分子間相互作用に基づく機能発現の設計という新たな戦略を切り開こうという研究目的がある。発光性の元

となる、構造に制約のある d-p 相互作用に代えて、有機アクセプター導入による電荷移動相互作用を用いることでも、発光性を獲得することが可能であるという考え方を、d-p 相互作用を詳細に検討し電荷移動相互作用と比較することから提唱し、同類となる DACT 型金属錯体の既報研究を調査し、具体的実践プランを示した。論文提出者は、d-p 相互作用に代えて利用する電荷移動相互作用により構造面での自由度の獲得が物質設計上有利な点であると指摘している。この着想に基づく具体的な物質合成と発光の実証が第 2 章に述べられている。また、結晶構造と吸収・発光の異方性の関係についての成果が、第 3 章で述べられている。

第 2 章は、第 1 章で考察、説明した着想に基づき、具体的に提案した 3 種類の有機アクセプターカチオンとテトラシアノ白金錯体アニオンの塩について、合成、単結晶作製、結晶構造、吸収・発光の分光学的測定結果を述べている。まず、塩の合成とキャラクター化について述べ、単結晶が得られた塩について X 線構造解析を行い、その結果から、白金錯体の一次元鎖構造が形成されていないことを明らかにし、構造面で検証に必要な要件である非一次元鎖構造であることを示している。そして白金錯体ドナーと有機アクセプターが交互積層カラム構造を形成していること明らかにした。次に、吸収スペクトルから、構成成分のテトラシアノ白金錯体ドナーや有機アクセプターには観測されない低エネルギーサイドでの吸収帯の存在を明らかにし、電荷移動相互作用があることを示した。最後に、各電荷移動塩の単結晶や粉末試料による発光スペクトル測定から、波長 500~550 nm 付近で、元の d-p 相互作用で光る一次元テトラシアノ白金錯体なみに強く発光することを明らかにした。また一方で、類似の分子構造を持つもののアクセプター性のない有機カチオンと組み合わせた塩についても合成し、構造を確認、その単結晶がまったく光らないという裏をとる実験結果についても述べている。以上のように、着想、設計通りに電荷移動相互作用を持つテトラシアノ白金錯体の塩を合成し、これらが目論み通り発光することを実証している。

第 3 章は、第 2 章で述べた塩の 1 つピオロゲン塩のよく成長した単結晶を用いて、4 つの結晶面に関して、偏光吸収分光、偏光発光測定、発光の励起波長依存性測定を行った結果について述べている。まず、偏光吸収分光測定により電荷移動吸収端のエネ

ルギー位置が低エネルギー側から，カラム積層方向，カラム間のビオロゲンアクセプター分子長軸方向，短軸方向の順になっていることを示し，電荷移動相互作用の3次元異方性を明らかにした．次に，偏光発光測定により発光の偏光特性を3次元的に調べた．発光強度がカラム積層方向の偏光に大きく偏った強い異方性を示すこと，カラム間方向の偏光の発光強度でも吸収スペクトルと同様に異方性があり，カラム間のビオロゲンアクセプター分子長軸方向が短軸方向より少し強いことを明らかにした．すなわち，吸収の示す相互作用の大小の方位と発光強度の大小の方位が一致していることを示した．これにより分子の配向と配列，パッキングなど結晶構造の異方性を反映した電荷移動相互作用が，発光の3次元異方性と関係付いていることを解明した．

論文提出者は，既知の一次元白金錯体塩について発光の起源である d-p 相互作用に対する丁寧な考察から，構造に制約のある d-p 相互作用に代えて，有機アクセプター導入による電荷移動相互作用を利用した新しいタイプの発光性白金錯体塩の構築を提案し実証した．このことは，電荷移動相互作用を利用した新しいタイプの発光性白金錯体塩を構築したことそのものにも意義があるが，加えて，当該白金錯体において構造制約から解放した系を構築した点，ならびに，種々の有機アクセプターカチオンとの組合せで，発光特性を構造的あるいは電子的に制御できる道を開いた点においても，当該分野の発展に寄与するものと認められる．以上のような点で，この研究は高く評価され，博士（学術）の学位を授与するに十分な成果をあげたといえる．

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる．