

論文内容の要旨

博士論文題目

Synthesis, coordination and photophysical properties of polynuclear lanthanide(III) self-assemblies based on β -diketonate ligands
(β -ジケトン配位子を有する多核希土類錯体の合成と構造およびその光物理化学特性)

氏 名 Tan Yan Bing

(論文内容の要旨) 本論文は5章から構成されており第1章では希土類錯体や円偏光発光に関する学術的背景と共に、円偏光発光と結晶構造の相関の解明が未踏領域となっている事や、課題解決のためのアプローチとして環状多核錯体を利用する構想が示され序論としている。第2章では4核の希土類イオンからなるキラルな環状錯体の合成と結晶構造解析および円偏光発光特性評価の結果について述べられている。特に結晶中の錯体構造が溶液中においても維持されていることを詳細な核磁気共鳴スペクトルや高分解能質量分析スペクトルなどから明らかにしており、遷移金属錯体において確立している環状多核錯体の動力学的な安定性が希土類錯体においても成立していることを系統的に示している。さらに円偏光発光においては配位子の配列における鏡像非対称性が重要であることを明らかにしている。第3章においては四面体状の4核希土類錯体の合成と構造について論じている。新規に合成されたビフェニル型配位子を利用することで3角形の側面構造が安定し四面体状の構造が形成することや配位子の置換基の選択によってかご状およびねじれた環状構造の4核錯体が形成することなどを示している。第4章では3回対称な新規配位子を導入しキラルな環状8核希土類錯体を初めて合成している。その発光においては強い円偏光発光性と強発光性が示され目視によるキラル識別の可能性などが示されている。第5章ではこれらの実験結果に基づき円偏光発光における配位子の配列の重要性を指摘し本研究の意義を明らかにしたうえで今後の課題を示し全体の総括としている。

(論文審査結果の要旨)

希土類金属イオンからなる希土類錯体はf軌道間遷移に伴う長寿命発光などの特徴から発光材料としての研究が進められてきた。特に赤色発光性を示すEu^{III}錯体の発光では磁気双極子遷移が介在することからキラル配位子を導入することで強い円偏光発光性が観測され、有機電界発光素子やセンシングなどへの興味から注目されてきた。しかしながらEu^{III}錯体の構造と円偏光発光特性、特に円偏光発光の純度を示す非対称性因子との相関には未解明な点が多く未解決課題とされてきた。結晶構造解析から導かれるEu^{III}錯体の配位構造は、溶液構造とは必ずしも一致しないことが指摘されており、溶液中の円偏光発光性を結晶構造から理解することは課題とされてきた。

本候補者はこのような背景のもとで、動力学的に安定性が高いと期待される環状構造を有するキラルな多核希土類錯体の研究に取り組んだ。本研究論文は本学物質創成科学研究科にて行われた博士研究の成果をまとめたもので、29の新規希土類錯体の合成と26の結晶構造および発光特性などの検討結果が述べられている。新規錯体の中心希土類イオンとしては円偏光発光性が強いEu^{III}イオンのほか、Tb^{III}イオン、Y^{III}イオンおよびSm^{III}イオンなどが取り上げられている。また2および3のβ-ジケトナート配位座を有する4種類の新規多座配位子についても結晶構造を同定している。これらの環状多核希土類錯体の大部分において結晶中の構造が溶液中で維持されていることを、高分解能質量分析や核磁気共鳴分析などから明らかにしている。これまで遷移金属錯体を中心に環状およびかご状錯体の構造安定性が高いことが検討されてきたが、この概念は柔軟性が高い配位構造を有する希土類錯体では十分に確立されていなかった。本研究により環状構造を有する希土類錯体構造の動力学安定性が系統的に提示されたことには学術上の意義が認められる。さらにその構造安定性においては、配位子間の水素結合やππ相互作用等の非共有結合相互作用が寄与していることについても、詳細な構造解析に基づき議論されている。また右手系および左手系の配位子を混合した反応系で合成された環状4核錯体においては右手系と左手系の配位子がそれぞれ分離した環状4核錯体が形成されることが示されている。円偏光発光と錯体構造の相関においては、1つの多核希土類錯体に含まれる4ないし8の希土類イオンを囲んでいる配位子の鏡像非対称な配列が円偏光発光特性に寄与していることを明らかにしている。一方、配位子の配列に擬鏡像関係が見出された環状4核Eu^{III}錯体においては顕著に低い円偏光発光性が見出され、Eu^{III}配位サイト間における円偏光発光の相殺効果が示唆されている。さらに、キラルな環状8核希土類錯体の合成に初めて成功し、その発光特性において極めて大きい円偏光度と発光量子収率を見出した。その発光特性は粉体ペレット、高分子分散膜、溶液でほぼ変わらず、しかもその円偏光性が円偏光フィルターを介して目視で視認出来ることなどを示している。

すなわち本論文では合成と構造物性相関の解明にとどまらず機能材料としての意義も明確に提示されている。さらに本候補者はこれまでの研究成果と比較しつつ本研究成果の意義を論じたうえで、今後の展望について論じており本論文の総括を提示している。

以上のように本論文で示されているキラル多核希土類錯体の合成と結晶および溶液中における構造さらに円偏光発光をはじめとする発光特性に関する研究の成果は、関連分野の学理の深化に顕著な貢献が認められる。よって審査委員一同は、本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。