

論文内容の要旨

博士論文題目

強発光性を有する金(I)錯体の合成とそのナノ結晶化に関する研究

氏名 齊藤 大志

(論文内容の要旨)

金属錯体は、中心金属の多様な電子状態および配位子である有機化合物の機能性・設計性の両方を兼ねそろえた有用な機能性分子である。特に d 電子金属錯体は、中心金属と配位子との間の電荷移動遷移に起因した幅広い色調・発光色を示し、その高い固体発光特性および電荷輸送性から波長変換材料や EL 材料として応用展開されている。多様な金属錯体群の中で、閉殻構造を有する d^{10} 系錯体は、 d_z^2 軌道および p_z 軌道同士の重なりに伴う金属核間の相互作用に由来する電子遷移を示し、その遷移エネルギーは核間距離に依存することが知られている。このため、錯体の集積構造を設計し核間距離を変えることにより、その色調・発光色を制御することが試みられてきた。

本論文では、特に d^{10} 系錯体として金(I)錯体に着目し、その集積構造の変化に伴う発光波長の制御を検討すると共に、材料応用の可能性を明らかにする目的で金(I)錯体からなるナノ結晶の調製とその発光特性について検討した成果を報告している。本博士論文の構成は 4 章からなり、第 1 章では、序論として波長変換材料、発光性金属錯体に関して概観したうえで、従来の発光性金(I)錯体に関する研究成果を俯瞰することで博士論文研究に関する研究背景と研究課題および目的について明らかにしている。第 2 章では、発光性金(I)錯体の色調・発光色を制御するための分子設計指針を明らかにすると共に、種々の対アニオンを金(I)錯体骨格に導入することによる金(I)核間距離の制御、および発光波長の制御に関する研究成果について X 線構造解析や光学特性に関する結果とともにまとめている。第 3 章では、第 2 章で述べた金(I)錯体の材料応用への可能性を明らかにする目的で、そのナノ結晶化および発光パターンニングに関する研究成果について述べられている。最後に第 4 章では、本博士研究の成果を総括するとともに、今後の展望について論じられている。

(論文審査結果の要旨)

本博士論文研究では金(I)錯体の金核間相互作用に由来する発光特性に着目し、高い発光量子収率を有する金(I)錯体の合成および発光波長制御と、ナノ結晶化および発光パターンニングを行い、金(I)錯体の機能化に向けた研究を進展させた。種々の対アニオンを分子骨格に導入した金(I)錯体を合成し、金(I)核間距離の制御およびそれに伴う発光波長の制御が可能であること、金(I)錯体が最大で99%と非常に高い発光量子収率を示すことなどを明らかにした。また、単結晶X線構造解析の結果より、このような高い発光量子収率が、結晶中における特異的な分子間相互作用によって無放射失活の過程が抑制されていることによってもたらされたことを示し、金属錯体結晶における高発光量子収率を達成する分子設計指針を明らかにした。さらに配位子の分子設計によってより金(I)核間を近接させ、高い発光量子収率を維持したまま発光波長の長波長化を達成することができると考えられる。このような、金(I)錯体の発光波長制御に関する研究に加え、そのナノ結晶化および発光パターンニングに関する成果が示された。再沈法により作製したナノ結晶は、ヘキサン溶液中でバルク結晶と類似の発光色を示し、バルク結晶で観測された高い発光量子収率をナノ結晶においてもおおむね維持していることを見出した。この場合、錯体結晶を安定化している分子間相互作用がナノ結晶の液中での成長を抑制するという作業仮説を提示して、金属間相互作用の大きな金(I)錯体がナノ結晶化に適した材料であることを明らかにしている。また、得られたナノ結晶は、電界析出法によってITO基板上へパターンニング可能で、パターンニング後も溶液中と同等の高い発光量子収率を示すことを明らかにした。

以上、本論文では、金(I)錯体の金核間相互作用に由来する発光特性に着目して行われた研究の成果が示されている。その結果、発光性金(I)錯体の集積構造を設計することで、高発光量子収率を有する金(I)錯体の発光波長の制御に成功している。また、そのナノ結晶化など、機能化に向けた新たな研究指針を示すことで、分子系ナノ結晶材料の発展に大きく貢献すると考えられる。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。