九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Research on Rational Synthesis and Luminescence Properties of Oligo-Nuclear Complexes Using Linear Multidentate Ligands

都合，達男

https://doi.org/10.15017/1931707

出版情報：Kyushu University, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式６－２）

氏　　名	都合　達男
論　文　名	Research on Rational Synthesis and Luminescence Properties of Oligo-Nuclear Complexes Using Linear Multidentate Ligands （直線型多座配位子を用いた多核錯体の合理的合成と発光特性の研究）
論文調査委員	主　査　　九州大学　　教授　　大場　正昭 副　査　　九州大学　　教授　　酒井　健 副　査　　九州大学　先導物質化学研究所　教授　　佐藤　治 副　査　　琉球大学　　教授　　安里　英治

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

多核錯体は一つの分子内に複数の金属イオンを有する分子群であり、金属イオンを近接させることで、多電子移動、多段階磁化過程や単分子磁石挙動など、多核錯体ならではの物性の発現が期待される。このため、多核錯体は古くから精力的に研究されており、単分子磁石、触媒、発光材料など、様々な基礎ならびに応用研究が展開されている。本研究では、多核錯体の合理的な合成法の確立と多核錯体を基盤とする分子応答システムの構築を目指して、新規直線型多座配位子に着目した。直線型多座配位子は分子内に複数の配位部位を一定の結合角度で直線的に配置しており、１つの配位子に複数の金属イオンを結合させることが出来るため、合理的な金属イオンの配置が期待できる。本論文は、合理的な多核錯体の合成及び発光機能に関する評価を行った研究成果をまとめたものである。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、直線型多座配位子 2,6-di(acetoacetyl)pyridine (H_2L) を用いて二核および八核錯体の選択的作り分けと構造変換を検討した。H_2L は 2,6-diaccetylpyridine の両脇に β-diketone 部位を配置しており、β-diketone 部位の脱プロトンによって配位能を制御できるため、pH による構造制御が期待される。$M(NO_3)_2$ (M= Mn, Co, Zn) と H_2L の反応において、酸性～中性条件下では二核錯体 $[M_2(HL)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (**$M_2(HL)_2$**)、塩基性条件下では八核錯体 $[M_8(L)_6(\mu_3\text{-}O)_2]$ (**M_8L_6**) を選択的に合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析によりすべての化合物の構造を決定し、**$M_2(HL)_2$** は M(II) イオンが七配位 pentagonal bipyramid 環境にあり、分子内に非配位のプロトン化された β-diketone 部位を有する二核構造、**M_8L_6** は μ_3-O 架橋三核クラスターと単核錯体からなる四核クラスター２つが β-diketone 部位で連結された八核構造を形成していることを明らかにした。また、**$M_2(HL)_2$** はメタノール溶液中で塩基を添加することで、HL^- がさらに脱プロトン化されて **M_8L_6** に不可逆的に変換されることを見出した。本研究は、直線型多座配位子 H_2L の段階的な脱プロトン化を利用した選択的な多核錯体の合成の確立、および二核錯体の不可逆的な八核錯体への変換に成功し、多核クラスター錯体の形成機構に重要な知見を与える価値ある成果である。

第二章では、第一章と同じ直線型配位子 H_2L を用いて、希土類三核錯体 **Ln_3L** (Ln = La~Nd, Eu) を系統的に合成した。単結晶 X 線構造解析により、両端の β-diketone 部位と中心の 2,6-diacetylpyridine 部位にそれぞれ希土類イオンが結合して V字型に配置された三核構造を形成していることを明らかにした。**Eu_3L** のみ固体状態で赤色発光を示したが、その発光効率は 0.43% と非常に低かった。この低量子収率の原因の１つは、Eu(III) の励起エネルギーの H_2L の振動による

と考え、β-diketone の末端の C-H をより剛直な C-F に変換することで、発光効率の大幅な向上に成功した。本研究では、直線型多座配位子を用いた希土類三核錯体の系統的合成と、配位子の振動の抑制による発光効率の向上に成功しており、分子内エネルギー移動制御のためのヘテロ希土類金属多核錯体への展開も含めて、希土類多核錯体の発光特性の制御に関する重要な成果を挙げた。

第三章では希土類イオンとホウ素錯体を含む多色発光性分子の合成と発光特性の評価、および多色発光機構について検討した。β-diketone と carboxylic acid を配位部位として有する直線型配位子 3-(3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanpyl)benzoic acid を用いてホウ素錯体 **HLBF$_2$** を合成し、これを錯体配位子として用いることで、Eu(III)-B ヘテロ多核錯体 [Eu(LBF$_2$)$_3$(solv)$_2$] (**Eu-LBF$_2$**)を段階的に合成することに成功した。**Eu-LBF$_2$** はホウ素錯体由来の青色及び Eu(III) 由来の赤色からなる多色発光を示し、溶媒に強く依存して発光色が変化した。発光色の溶媒と濃度依存性を Gd(III) を用いた類縁体 **Gd-LBF$_2$** と比較して詳細に検討した結果、**Eu-LBF$_2$** の分子内における励起一重項 S_1 から励起三重項 T_1 への項間交差が希土類金属イオンの配位による重原子効果で促進されることを見出した。このホウ素の T_1 項から Eu(III) の励起三重項 T_1 への分子内エネルギー移動により Eu(III) が発光するが、Eu(III) に溶媒が配位することで項間交差が抑制され、ホウ素の T_1 項からのりん光および Eu(III) の発光が弱まる機構を提唱した。本研究では、発光性ホウ素錯体を錯体配位子とした新規希土類 - ホウ素ヘテロ多核錯体を合成し、多色発光による分子応答に成功しており、２つの発色団のエネルギー移動を利用して２つ蛍光と１つのりん光による幅広い色調変化を達成する戦略は、視認性の高い分子センシングに向けた分子設計に重要な指針を与える成果を挙げた。

以上の結果は、戦略的に配位部位を配置した多座配位子により多核構造を合理的に構築する手法を提示し、発光性多核錯体を基盤とする分子応答システムを構築する上で重要な設計指針を与えるものであり、卓越した研究業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。