




論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第 82 号	氏名	MOON SANGJOON
学位審査委員	主査 馬越 啓介 副査 木村 正成 副査 有川 康弘		  

論文審査の結果の要旨

MOON SANGJOON 氏は、2017年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程に進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士後期課程に進学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、キレート型カルベン配位子を用いた二核白金錯体および分子内に白金と銀原子を含む多核金属錯体の合成、構造、光物性、異性化反応に関する研究を行い、その成果を2019年12月に主論文「キレート型カルベン配位子を持つ発光性異種多核金属錯体に関する研究」として完成させ、参考論文として、学位論文の印刷公表論文2編（うち審査付き論文2編）を付して、博士（工学）の学位を申請した。長崎大学大学院工学研究科教授会は、2019年12月18日の教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を2020年2月19日の工学研究科教授会に報告した。

金属間相互作用は半世紀以上に渡って研究されている非常に大きなテーマの1つである。基底状態の金属間相互作用の強さは、分子内または分子間の金属原子間距離と各金属原子（イオン）の原子半径あるいはイオン半径の和との差から見積もることができる。また、励起状態における金属間相互作用は、例えば、発光エネルギーの変化として認識される。複数の金属原子からなる金属錯体を多核金属錯体と呼ぶが、立体構造を制御して、分子内の狙った位置に所望の異種金属原子を導入する異種多核金属錯体の合成には、緻密な分子設計と、合理的合成法の開発が必須である。導入する異種金属原子を変化させることで、発光エネルギー（発光波長）のファインチューニングも可能となる。

本研究では、原料となる単核白金錯体の発光の高エネルギー化（青色発光）と発光量子収率の向上を図るためにキレート型カルベン配位子をキレート配位子に用い、二核白金錯体および分子内に白金と銀原子を含む多核金属錯体の開発に取り組んできた。研究開始当初は、青色発光材料、メカノクロミズムやベイポクロミズムなどの性質を利用したセンシング材料など、機能性発光材料の開発に焦点を当てていたが、白金と銀からなる混合金属錯体を合成してみると、多核金属錯体における異性化反応やPt→Ag供与結合が関与した動的挙動など、さらに興味深い現象も見つかった。本

学位論文は、キレート型カルベン配位子の特性を活かした白金錯体および白金系混合金属錯体の性質について取りまとめ、全部で5章から構成されている。

第1章では、白金錯体、異種多核金属錯体に関する光物性研究の現状をまとめ、本研究の意義を述べている。

第2章では、ピリジル基とカルベン炭素原子を含むキレート配位子（ピリジル—NHC配位子）を用いて二核白金錯体の合成し、構造と発光特性の相関を、理論計算の結果に基づいて明らかにした。本研究内容は、無機化学の国際的な専門誌である *Inorganica Chimica Acta* 誌 (Elsevier, impact factor 2.433) に掲載されている。

第3章では、ピリジル—NHC配位子を用いて白金—銀錯体 (Pt_2Ag_2 錯体) を合成し、その構造と光物性を明らかにするとともに、理論計算の結果に基づいて Pt_2Ag_2 錯体の吸収および発光スペクトルの帰属を行っている。白金系混合金属錯体の光物性に関する研究では、ビピリジン誘導體 ($N^{\wedge}N$ キレート) やフェニルピリジン誘導體 ($C^{\wedge}N$ キレート) を持つ錯体がこれまで主流であったが、ピリジル—NHC配位子をキレート配位子として用いることで、新たな化合物群の開発に成功している。この Pt_2Ag_2 錯体は溶液中で動的挙動を示すことが 1H NMR測定から明らかになった。本研究は、錯陽イオン内に4つも金属原子を含むような巨大ユニットの異性化反応を初めて明らかにした点で、海外の研究者から高い評価を得ている。本研究内容は、無機化学の国際的な専門誌である *Dalton Transactions* 誌 (王立化学会, impact factor 4.052) に掲載され、扉絵が同誌のBack coverに採択されている。

第4章では、ピリジル—NHC配位子のピリジル基をフェニル基に変えたフェニル—NHC配位子 ($C^{\wedge}C$ キレート) を用いて白金—銀錯体 (Pt_2Ag_2 錯体および Pt_2Ag_3 錯体) を合成し、それらの構造、異性化反応、光物性を明らかにした。理論計算の結果に基づいて、 Pt_2Ag_2 錯体および Pt_2Ag_3 錯体の吸収および発光スペクトルの帰属も行っている。ピリジル—NHC配位子を用いた場合も、フェニル—NHC配位子を用いた場合も、生成する Pt_2Ag_2 錯体の構造には大きな差は見られない。しかし、フェニル—NHC配位子には白金—炭素結合を形成するイプソ炭素原子が存在するが故に、フェニル—NHC配位子を用いた場合にのみ Pt_2Ag_3 錯体が生成する。また、フェニル—NHCがキレート配位した Pt_2Ag_3 錯体は、白金原子から銀原子への供与結合 (dative bond) を有しており、 Pt_2Ag_2 錯体よりも安定性が高く、光学分割の可能性を示唆するなど、極めて特徴的な性質を示すことを明らかにしたことは評価に値する。さらに、 $Pt \rightarrow Ag$ 供与結合の切断と生成が関与した動的挙動も明らかにしている。本研究内容は、新規性と質の高さで第2章、第3章の内容を遥かに凌ぐものであり、然るべき国際ジャーナルに投稿する予定で準備を進めている。

以上のように本論文は、白金錯体および混合金属錯体を基盤とする機能性発光材料の開発と動的挙動の解明に関して、新規性および独創性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、MOON SANGJOON 氏の研究が錯体化学の分野において極めて有益な成果を得るとともに、錯体化学・有機金属化学・配位化合物の光物理および光化学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士 (工学) の学位に値するものとして合格と判定した。