



Title	磁場またはキラリティ誘起 CD・CPL に基づく金属錯体の吸収・発光過程の新しい測定・解析手法の研究
Author(s)	鈴木, 仁子
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/103241
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

様式 3

論文内容の要旨

氏名(鈴木仁子)	
論文題名	磁場またはキラリティ誘起 CD・CPL に基づく金属錯体の吸収・発光過程の新しい測定・解析手法の研究
論文内容の要旨	
<p>これまで、様々な金属錯体が次世代の磁性材料や光機能性材料への応用が期待され、その合成および特性評価が行われてきた。中でもフタロシアニン錯体は、これら材料への応用が期待される錯体の一種であり、磁気円二色性(MCD)分光法を用いて吸収過程における電子構造や磁気的・光学的特性評価が行われてきた。また近年では、磁気円偏光発光(MCPL)分光法を用いた、発光過程におけるこれら特性評価が注目を集めている。さらに、凝集誘起円偏光発光(AICPL)特性を示す金属錯体は、高機能光材料としての応用が期待されており、CPL分光法による評価も広く行われている。これら分光法による測定および解析において、従来の解析手法の有効性、測定・解析誤差を考慮した特性比較の必要性、さらには測定の効率化といった課題が残されている。そこで本研究では、MCDおよびMCPL分光法を用いたフタロシアニン錯体の吸収および発光過程における軌道角運動量および電子構造の解析法を提示し、これら特性を安定的かつ効率的に比較可能とする自動測定法を構築した。さらに、CPL分光法を用いたキラル白金錯体のAICPL特性の効率的測定法も確立した。</p> <p>MCD分光法を用いたフタロシアニン錯体の吸収過程における軌道角運動量L_z^{MCD}の決定には、従来より rigid-shift approximationが用いられてきた。しかし、MCPL分光法を用いた発光過程における軌道角運動量L_z^{MCPL}の解析において、本解析方法が必ずしも有効であるとは言えない。そこで本研究では、新たに direct-separation approachを確立し、L_z^{MCPL}と2つの発光状態の電子状態の分布比を直接決定することを可能にした。本手法を用いて算出したL_z^{MCPL}は従来法による値と良好な一致を示したことから、本研究で用いたフタロシアニン錯体は、左右円偏光のバンドプロファイルが同じか非常に近く、rigid-shift approximationが適用可能であることが示唆された。また、L_z^{MCPL}はL_z^{MCD}より約40~70%減少することも示された。</p> <p>さらに、フタロシアニン錯体の類縁体間の軌道角運動量や電子構造を測定・解析誤差を考慮して比較するために、最大120試料のMCDおよびMCPLスペクトルを自動的に測定可能なシステムを構築した。本システムを用いて異なる置換基を有するフタロシアニン錯体のL_z^{MCD}を比較した結果、分子構造の平面性が軌道角運動量に影響を及ぼすことが示され、構造と磁気的特性の関係を理解する上で有用な知見が得られた。さらには、励起光によって光分解を起こすフタロシアニン錯体のL_z^{MCPL}に対し、妥当な軌道角運動量を取得できることも示された。</p> <p>加えて、AICPL特性を有する金属錯体の効率的な測定法を確立した。そして、新規合成されたビナフチル誘導体を配位子とした数種の白金錯体に対し、エナンチオマー間および類縁体間の測定を行うことで、本測定手法がAICPL特性の差異を高効率かつ高安定に評価する上で有効であることが示された。</p> <p>以上より、本研究では、MCDとMCPL分光法を用いた吸収および発光過程における軌道角運動量と電子構造の新規解析手法を確立した。さらに、これら分光法を用いた磁気的性質や電子構造、ならびにCPL分光法を用いたAICPL特性を効率的に評価するための自動測定システムを構築し、本測定手法の有効性を示した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鈴木 仁子)	
論文審査担当者	(職)
	主査 教授 石川 直人
	副査 教授 船橋 靖博
	副査 教授 吉成 信人
	副査
	副査

論文審査の結果の要旨

分子の電子構造、磁気的性質、および光学的性質を詳細に理解することは、光機能性材料や磁性材料の研究開発において極めて重要である。これまで、光の吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や光学的特性、さらに励起状態における磁気的性質の評価手法として、磁気円二色性(MCD)分光法の有効性が示されてきた。また近年では、光の発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的特性、さらに発光状態における磁気的性質を評価する手法として、磁気円偏光発光(MCPL)分光法が注目を集めている。

MCD および MCPL 分光法により得られるスペクトルに対し、rigid-shift approximationに基づいた解析を行うことで、これら特性を評価することが可能となる。特に MCD 分光法は、フタロシアニン錯体のような高い対称性を有する分子に対して広く応用してきた。一方で、フタロシアニン錯体の MCPL スペクトルの解析においては、rigid-shift approximation の適用が必ずしも有効であるとは限らない。

また、これまでに様々な中心金属イオン、置換基、軸配位子を有するフタロシアニン錯体が合成され、MCD 分光法を用いた錯体間の電子構造、磁気的性質、光学的特性の比較が行われてきた。加えて、金属錯体の類縁体間における非対称性因子(gMCPL) やその溶媒依存性の比較に MCPL 分光法が利用され、その有効性が報告されている。こうした複数の試料を用いた測定では、試料数の増加に伴いヒューマンエラーのリスクが高まり、得られる結果にばらつきが生じる可能性がある。そのため、錯体間の特性を適切に比較するには、測定時のヒューマンエラーの低減に加え、測定および解析に伴う誤差の考慮が重要である。

さらに、円偏光発光(CPL)分光法は、セキュリティインクや円偏光発光ダイオードなどへの応用を目指した金属錯体のキロプレティカル特性を評価する上で極めて重要な手法である。こうした金属錯体には、凝集誘起円偏光発光(AICPL)特性を有することが求められる。しかし、AICPL 特性を有する化合物の評価は、異なる溶媒混合比率の試料を個別に測定する必要があり、多くの手作業を要するため、操作および測定ミスのリスクがある。さらに、AIE 特性が確認されても、CPL 信号が検出されない例も多く、個別の測定は非効率である。

以上の背景を踏まえ、本研究では、MCD、MCPL、CPL 分光法を用いて、フタロシアニン錯体およびキラル白金錯体の電子構造、磁気的・光学的特性を評価する新たな解析法および測定手法の確立を目的とした。

本論文第 2 章では、フタロシアニン錯体の発光状態における軌道角運動量を決定するための新規解析法を提示する。第 3 章では、最大 120 試料の MCD および吸収スペクトルを自動で同時測定できるハイスループット MCD (HTMCD) システムを構築し、4 種のフタロシアニン錯体の吸収スペクトルを取得して軌道角運動量を求めるとともに、測定および解析誤差を考慮して錯体間での比較を行い、差異の要因を考察する。第 4 章では、ハイスループット MCPL (HTMCPL) システムを構築し、その堅牢性を検証するとともに、励起光によって光分解を受けるフタロシアニン錯体に対する有効な測定法を提示する。第 5 章では、HTMCPL システムを基盤としたハイスループット CPL (HTCPL) システムを用い、凝集体を形成したキラル白金錯体の AICPL 特性評価法を確立した。

以上の研究成果は MCD、MCPL、CPL 分光法における、電子構造および磁気的・光学的特性を評価する新たな解析法および測定手法を確立していると評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文をして十分価値のあるものと認める。