

氏名	片山 晃一
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	第 6229 号
授与報告番号	甲第 3514 号
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	<b>Metal Complexes Responding to External Stimuli by Using <math>\pi</math>-Radical Ligands with Photo-Sensitive Anthracene Derivatives</b> <b>(光感応部位としてアントラセン骨格を有する <math>\pi</math>ラジカル配位子を用いた外場応答性金属錯体)</b>
論文審査委員	主査 教授 手木 芳男      副査 教授 中島 洋 副査 准教授 廣津 昌和

### 論文内容の要旨

スピントロスオーバー(SCO)錯体や原子価互変異性(VT)錯体のような双安定性を示す化合物は次世代の記録素子や光応答性材料として期待されている。本論文は、双安定性金属錯体の外場応答性の制御およびスイッチング機能への応用を目的とし、光感応部位(アントラセン)連結  $\pi$ ラジカルを配位子とする金属錯体を設計、合成し、その性質を調査したものである。

本論文は 4 章で構成されている。第 1 章では、双安定性錯体の背景、展望および本研究の狙いについて述べた。第 2 章では、SCO 錯体に光励起高スピン状態をとる  $\pi$ ラジカル部位を組み込むことで、効率的な光誘起励起スピン状態トラッピング現象 (LIESST) の発現を目指した。ビピリジンにアントラセンと安定ラジカルを連結した  $\pi$ ラジカル配位子を用いて鉄(II)SCO 錯体を合成した。この  $\pi$ ラジカル配位子は光照射により、光励起高スピン状態 ( $S = 3/2$ ) となることを、時間分解 ESR 測定により明らかにした。 $\pi$ ラジカル配位子をもつ鉄(II)SCO 錯体の LIESST 現象を調査した結果、光感応部位によるアンテナ効果が確認された。ただし、参照錯体に比べて、LIESST 現象の効率性は低下した。これはラジカル部位へのエネルギー移動に続く無輻射失活が原因と考えられる。第 3 章および第 4 章は、VT 錯体に光感応部位 (アントラセン) と発光性部位 (BODIPY) を導入し、VT 現象と増強項間交差による発光制御を目指した。第 3 章では、アントラセン-ジオキソレン配位子と三脚型四座配位子を有するコバルト錯体の性質を調査した。コバルト錯体のスピン状態を、四座配位子のピリジン環上のメチル基の数により段階的に制御でき、メチル基の数が 1 つあるいは 2 つのとき、VT 挙動および低温で光誘起原子価互変異性現象 (LIVT) を示した。第 4 章では、コバルト-ジオキソレンのスピン状態が発光挙動に与える影響を調査するために、アントラセン-BODIPY を連結したジオキソレン配位子を用い、低スピンコバルト(III)カテコール錯体と高スピンコバルト(II)セミキノンラジカル錯体を合成した。スピン状態によって発光強度に有意な差があり、VT 挙動による発光制御の可能性が示唆された。本研究により、双安定性錯体と光感応部位の組み合わせが、次世代機能性材料を設計する手段の一つとして有用であることが示された。

### 論文審査の結果の要旨

本研究は、双安定性金属錯体の外場応答性の制御およびスイッチング機能への応用を目的とし、光感応部位(アントラセン)連結  $\pi$ ラジカルを配位子とする金属錯体を設計、合成し、その性質を明らかにしたものである。スピントロスオーバー(SCO)錯体や原子価互変異性(VT)錯体のような双安定性を示す化合物は次世代の記録素子や光応答性材料として期待されている。まず、ビピリジンにアントラセンと安定ラジカルを連結した  $\pi$ ラジカル配位子を合成し、その光励起状態が高スピン状態を取る事を時間分解 ESR により明らかにしている。次に、この配位子を用いて鉄(II)SCO 錯体を合成し、その磁性を明らかにし、さらに光誘起励起スピン状態のトラップ現象 (LIESST) が起きる事を検証し、光感応部位によるアンテナ効果も確認している。次に、VT 現象と増強項間交差による発光制御を目指し、ある種のコバルト錯体にアントラセンを導入した錯体を合成し、そのスピン状態が、四座配位子のピリジン環上のメチル基の数により段階的に制御でき、メチル基の数が 1 つあるいは 2 つのとき、VT 挙動および低温で光誘起原子価互変異性現象 (LIVT) を示す事を明らかにしている。加えてそれらに発光性部位 (BODIPY) を導入した錯体を合成し、コバルト-ジオキソレン部位のスピン状態が発光挙動に与える影響を調べたところ、スピン状態によって発光強度に有意な差があり、VT 挙動による発光制御の可能性が示唆された。本研究により、双安定性錯体と光感応部位の組み合わせが、次世代機能性材料を設計する手段の一つとして有用であることが示された。本論文によって示された研究内容は、錯体化学やスピン科学、および分子磁性の発展

に寄与するものである。よって、博士（理学）の学位に値するものと審査した。