HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on External Field-induced Photophysical Properties of Chiral Lanthanide Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	和田, 智志
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13693号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74206
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Wada_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　和田　智志

学 位 論 文 題 名

Study on External Field-induced Photophysical Properties of Chiral Lanthanide Complexes
（キラル希土類錯体の外場に誘起された光物性に関する研究）

キラル環境や磁場環境における希土類化合物は電子遷移に伴う偏光応答性が高いことから、3D ディスプレイ等の発光材料や光アイソレータ等の光情報通信材料としての応用が期待されている。特に、キラル有機分子が配位した希土類錯体はキラルな有機分子や遷移金属では達成できない大きな自然光学活性を示すことから次世代の偏光応答性材料として注目されている。キラル希土類錯体の偏光応答性は内殻に存在する 4f 電子に起因しており、外部環境に依存した立体構造および電子構造によってその性能は大きく変化する。またキラル環境以外でも、外部磁場下に置かれた希土類錯体は磁気光学活性に伴う高い偏光応答性を示し、外部環境に依存してその性能は変化する。これらの偏光応答性は希土類イオンの電子遷移に由来するため、外場に基づく希土類イオンの電子構造と偏光応答性の関係を明らかにすることは偏光応答性材料を創製するうえで非常に重要となる。

本研究では高い偏光応答性を有する新規キラル希土類錯体の創製およびキラル希土類錯体における偏光応答性の外場依存性を評価することを目的とした。希土類イオンの電子構造は外場となる電場や磁場に基づく希土類イオン内の電子状態および電子配置間のミキシングによって形成される。そこで、配位子の結晶場 (電場) 効果や外部磁場に基づくキラル希土類錯体の電子構造に関して光物性を測定することで分光学的に評価し、電子状態および電子配置間のミキシングが自然光学活性および磁気光学活性に与える影響を考察した。

第一章では希土類化合物の物理化学的な性質を示し、特に 4f 電子遷移に基づく偏光応答性について記述した。キラルな環境もしくは磁場環境によって偏光応答性が発現することを示し、外部環境に依存して高い偏光応答性を発現する希土類化合物について記述した。希土類イオンの電子状態は外部の電場や磁場の環境に伴う電子状態および電子配置間のミキシングによって大きく変化し、そのミキシングに付随して偏光応答性が変化することを示した。それらの背景を基に本研究の目的を記し、本論文の概要をまとめた。

第二章では、アキラル分子によってキラル Eu(III) 錯体の構造を制御することで高い円偏光発光 (CPL) 特性を有するキラル Eu(III) 錯体材料を創製することを目的とした。キラルな +tfc 配位子を有するカンファー Eu(III) 錯体とメトキシ基を有するアキラルなトリス (2,6-ジメトキシホスフィン) オキシド (tdmpo) を用いて Eu(III) 錯体を合成したところ、ブロードな XRD パターンを有する透明なフィルムとなった。このフィルム状の Eu(III) 錯体は +tfc 配位子と tdmpo の立体障害によって複数の準安定構造が形成されたことで結晶化が抑制されることが示唆された。フィルム状の Eu(III) 錯体の発光特性および CPL 特性はアキラルな tdmpo 分子の添加量によって変化することが確認され、Eu(III) 錯体に 3 当量の tdmpo を調製することで得られたフィルム状の Eu(III) 錯体は高い CPL 特性と発光量子収率を示した。これらの値は既報のキラル Eu(III) 錯体と比較しても同程度の非対称性因子とそれ以上の発光量子収率を実現している。このフィルム状の Eu(III) 錯体を用いて CPL 性のセキュリティーインクとしてのモデルを作製したところ、目視による CPL 強度の判別に成功した。これより、アキラル分子によってキラル Eu(III) 錯体の構造を制御することで CPL 材料として応用可能であることを明らかにした。

第三章では、第二章で達成された高い CPL 性能を電子構造の観点から詳細に評価するため、3-(+)-トリフルオロアセチルカンファー (+tfc) 配位子とトリフェニルホスフィンオキシド (tppo) 配位子から構成される Eu(III) 錯体を合成し、溶液中における外部環境に依存した CPL の評価を行った。アセトン溶媒中における Eu(III) 錯体の構造は Eu(III) 錯体の濃度およびアキラルな tppo の添加量によって変化することを NMR および発光特性より確認した。その溶液中では、+tfc を有する Eu(III) 錯体に tppo が配位した構造とアセトン分子が配位した構造の平衡状態を形成することが示唆された。自然光学活性として、Eu(III) イオンの 4f-4f 遷移における CPL が観測され、その符号は tppo および Eu(III) 錯体濃度に依存して反転した。CPL の非対称性因子はその外場に依存して 100 倍程度異

なり、+tfc が配位した Eu(III) 錯体の CPL 特性はアキラル分子に依存して大きく変化することが明らかとなった。分光学的な観点から、観測された CPL の符号反転はラムダ体およびデルタ体の立体構造反転によるものではなく、Eu(III) イオンの電子構造に由来したキラリティーの違いを反映していることが確認された。磁気双極子許容な 4f-4f 遷移における CPL は Eu(III) イオンの異なる準位間のミキシング (J-ミキシング) に伴う遷移電気双極子モーメントの許容化によって値が増大することを理論的、実験的に明らかにした。

第四章では、外部磁場に伴うキラル希土類錯体の電子状態および電子配置間のミキシングが磁気光学活性に与える影響を明らかにすることを目的とした。既報で大きなファラデー効果が報告されたサリチル酸エステル骨格を有する Tb(III) クラスターにキラルな配位子 ((R/S)-サリチル酸ブチルおよび (+/-)-サリチル酸ボルニル) を有する新規 Tb(III) クラスターを合成した。Tb(III) クラスターの配位子および Tb(III) イオンに由来する円偏光二色性 (CD) および CPL がそれぞれ観測され、その形状は配位子のエステル部位に依存して変化した。これより、Tb(III) クラスターの構造は配位子のエステル部位に依存することが明らかとなった。また、(R/S)-サリチル酸ブチルを有する Tb(III) クラスターのファラデー効果測定の結果、Tb(III) イオンの遷移に由来するファラデー回転が観測され、配位子のキラリティーに依存してそのファラデー回転角が変化することが確認された。このような希土類錯体のキラリティーが磁気光学活性に影響を与えた報告例は初めてであり、磁場を介した複数の電子状態および電子配置間のミキシングに起因していることが示唆された。

最後に第五章では本論文の内容を総括した。