



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Circularly Polarized Luminescence and Electronic Structure of Chiral Lanthanide Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鶴井, 真
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15877号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92416
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TSURUI_Makoto_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 鶴井 真

審査担当者	主査	教授	島田 敏宏
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	佐田 和己
	副査	准教授	伏見 公志
	副査	准教授	北川 裕一
	副査	教授	猪熊 泰英

学 位 論 文 題 名

Study on Circularly Polarized Luminescence and Electronic Structure of Chiral Lanthanide Complexes
(キラル希土類錯体の円偏光発光と電子構造に関する研究)

光学活性物質が発光する際、左右円偏光強度に差異を生じる円偏光発光（CPL）は光不斉反応や 3D ディスプレイ、セキュリティインク等の次世代発光材料への応用が期待されている。特に、キラル有機分子が希土類イオンに配位したキラル希土類錯体は希土類の特徴的な 4f-4f 遷移に伴う CPL を示し、有機分子単体や遷移金属錯体と比較して大きな異方性因子を示すことから偏光発光材料として有用である。キラル希土類錯体の CPL 特性は配位子骨格や錯体の立体および電子構造に大きく影響を受ける。これらの構造因子と CPL 特性の関係を明らかにすることは優れた偏光発光材料を創製する上で極めて重要である。

以上の観点から、本研究において著者はキラル希土類錯体の CPL 特性に影響を及ぼす因子を解明し、優れた円偏光発光体の設計指針を示すことを目的とした。CPL 特性は立体構造や電子構造等、複数の因子に影響を受けるため、個々の因子に関して切り分けて考慮することが求められる。そこで、キラル希土類錯体の電子構造が CPL 特性に与える影響に着目した。錯体の立体構造が類似したキラル希土類錯体を比較検討することによって、CPL 特性変化を電子構造の観点から考察した。

第一章では、希土類錯体の化学的性質、発光原理および CPL の理論背景を記述した。さらに偏光発光材料における研究の動向と希土類錯体が示す特徴的な CPL 特性について述べた。これらの背景を基に本研究の目的を述べ、本学位論文の概要についてまとめた。

第二章では、キラル希土類錯体の新規な分子設計モデルの提案として、キラル有機配位子に点キラルを有するホスフィンオキシドを用いたキラルユウロピウム（Eu(III)）錯体の合成を行った。単結晶構造解析の結果、合成した錯体は三つのジケトナト配位子と一つのビスホスフィンオキシド配位子からなる八配位構造を形成していることが明らかになった。低振動な有機配位子であるジケトナト配位子（hexafluoroacetylacetonate）とホスフィンオキシド配位子の組み合わせにより、この Eu(III) 錯体は高い発光量子収率を示した。また、その CPL 異方性因子は既報の軸キラルなホスフィンオキシド配位子を有するキラル Eu(III) 錯体と比較して向上した。この錯体の電子構造を評価するために、同一の配位子から構成されるキラルガドリニウム（Gd(III)）錯体を合成し、円偏光二色性（CD）を測定した。その結果、Eu(III) 錯体と比較してスペクトル形状に差異が生じたことから、この差分は Eu(III) 錯体に特徴的な配位子-金属間の電荷移動（Ligand-to-metal charge transfer (LMCT)）遷移に由来するものであると帰属した。LMCT 遷移の振動は 4f-4f 遷移の振動子強度に影響を与えることから、CPL 特性とも関連することが示唆された。

第三章では、第二章で示唆された CPL 特性と LMCT 特性の関連について立体構造を制御し、詳細な評価を行うため、キラル配位子の構造歪みを制御したキラル希土類配位高分子の合成を行った。キラル配位子としてフルオロアルキル鎖を有するジケトナト型カンファー配位子を選択し、そのフルオロアルキル鎖長を変化させることでキラル配位子の構造歪みを制御した。補助配位子としては Eu(III) イオンの配位幾何学構造を維持するためにエチニル基を有する二座のホスフィンオキシド配位子（1,4-bis(diphenylphosphoryl)ethynyl)benzene）を用いた。この配位子は剛直な直鎖状構造を

有し、配位幾何学構造を保ったまま嵩高いキラル配位子を導入することが可能となる。単結晶構造解析によって配位子の構造歪みについて評価を行い、フルオロアルキル鎖長が伸長するにつれてジケトナト平面の歪みが増大することを明らかにした。さらに、歪みの増大と共に CPL の異方性因子が二倍以上増大した。結晶構造を基に時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) 計算によって LMCT 特性を評価した結果、配位子の構造歪みが LMCT 遷移における双極子モーメントの方向に影響を与え、摂動を介して 4f-4f 遷移における電気および磁気遷移双極子モーメント間の角度を変化させることで CPL 特性に影響を及ぼしていることを明らかにした。

第四章では、キラル Eu(III) 配位高分子における分子配向と CPL 特性の関係解明を目的として、熱による相転移特性を有するキラル Eu(III) 配位高分子を設計および合成した。構造相転移により、配位子骨格を維持したまま分子配向を変化させることで、分子配向の影響を選択的に評価可能であると考えた。相転移特性を発現させるために折れ線型の架橋配位子 (1,3-bis(diphenylphosphorylethynyl)benzene) を用いた。放射光粉末 X 線回折測定により、この配位高分子は加熱処理の温度に依存して二種の結晶構造を取ることが確認された。配位幾何学構造は加熱処理前後で変化しないことが発光スペクトル測定により確かめられた一方で、CPL 異方性因子は三倍変化したことから分子配向が CPL 特性に影響を与えることを明らかにした。さらに、モデル分子を用いた TD-DFT 計算によって、4f-4f 遷移は分子配向の影響を受けにくく、LMCT 遷移は分子配向の影響を強く受けることが示された。以上の結果より、LMCT 遷移の制御が大きな CPL 異方性因子を発現するために重要であることを明らかにした。

第五章では、四つのジケトナト分子が配位した Eu(III) 錯体についてその対イオンを変化させることにより、電子構造の制御および大きな CPL 異方性因子を示すキラル Eu(III) 錯体の設計指針を確立することを目的とした。三種類のキラルジケトナト配位子と四種類の対カチオンの組み合わせからなる、十二種類のキラル Eu(III) 錯体を合成し、その構造および光学特性を系統的に評価した。その結果、左右円偏光強度差が七倍以上となるキラル Eu(III) 錯体の創成に成功し、CPL の異方性因子は Eu(III) 錯体の発光スペクトルにおける磁気双極子許容遷移と全体の発光面積の比と相関することが分かった。一般に、Eu(III) 錯体における発光スペクトル形状は配位幾何学構造の対称性、配位子の分極率および LMCT 遷移の摂動により議論される。単結晶構造解析および TD-DFT 計算により錯体の配位幾何学構造と LMCT 特性を評価した結果、対称性の高い八配位スクエアアンチプリズム構造と弱い LMCT ミキシングが CPL の異方性因子増大に寄与することを明らかにした。

最後に第六章では、本論文の総括を行った。

これを要するに、著者はキラル希土類錯体の偏光発光特性について電子構造の観点から検討を行い、電荷移動遷移が CPL 特性に影響する因子であることを明らかにし、異方性因子増大のための分子設計指針を示した。本研究によって得られた知見はキラル希土類錯体を用いた偏光発光材料創製の観点から重要であり、光科学技術のさらなる発展が期待される。以上より、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。