

## 論文内容の要旨

博士論文題目 キラル配位子を有するユーロピウム錯体の合成と  
配位構造に関連した円偏光発光特性の評価

氏名 原田 聖

(論文内容の要旨)

分子構造に不斉構造を有する発光性キラル分子は、発光中の左右の円偏光発光強度差を生じる円偏光発光(CPL)を示す。特にキラル配位子を有する希土類錯体は、磁気双極子遷移許容帯において大きな円偏光強度差( $g_{CPL}$ )を示す。キラル希土類錯体のCPL特性は理論的及び実験的に多くの報告が行われているが、 $g_{CPL}$ と配位構造との関連性を実験的に議論した報告例は少なく、キラル希土類錯体の $g_{CPL}$ を向上させる分子設計の具体的な提案は報告されていなかった。本博士論文では、キラルEu(III)錯体の $g_{CPL}$ の支配因子として結晶場の寄与を考慮するため、 $g_{CPL}$ を配位構造及び発光特性と関連させて評価した。本論文の第1章は緒言として、研究背景及び関連する内外の研究成果と課題を明らかにし、研究目的及び本論文の構成について概説した。第2章では、励起状態からの分子振動経路の無放射遷移の抑制による発光量子収率増大とCPLを同時に達成する目的でEu(III)錯体を合成し、発光量子収率53%及びCPLの観測に成功した。この結果により、キラルEu(III)錯体の強発光化に伴うCPL強度増大が示唆された。第3章では、大きな $g_{CPL}$ を示すカンファーマー誘導体*D*-facamとP=O配位子を組み合わせたEu(III)錯体を合成した。このEu(III)錯体の $g_{CPL}$ を発光特性及び単結晶X線構造解析と関連させて考察した結果、大きな $g_{CPL}$ と非対称な配位構造に起因する電気双極子遷移の許容化が同時に達成されうる可能性を見出した。第4章では、低対称な配位構造による電気双極子遷移の許容化に基づく $g_{CPL}$ 向上を検討し、*D*-facamとキラルな窒素三座配位子Pyboxを組み合わせた9配位Eu(III)錯体を合成した。このEu(III)-Pybox錯体が単核Eu(III)錯体の中では最も大きな $g_{CPL}$ を示すことを見出し、この大きな $g_{CPL}$ をEu(III)周りの結晶場の寄与を具体的に見積もり議論するとともに、発光強度と $g_{CPL}$ との関連性を実験的に初めて見出した。また単結晶X線構造解析に基づいたshape measure計算により、Pybox配位子のキラル構造変化に伴う配位構造の対称性変化と $g_{CPL}$ 変化を見出した。第5章は結論として、本論文の総括及び今後の展望が述べられている。

氏名	原田 聖
----	------

(論文審査結果の要旨)

キラル配位子を有する希土類錯体は磁気双極子遷移に起因した高い CPL 特性、具体的には大きな左右の円偏光発光強度差( $g_{CPL}$ )を示すことから、キラル分子認識能を示す分子性発光材料や円偏光放射を利用した新規発光材料への応用が期待されている。このようにキラル希土類錯体は大きな  $g_{CPL}$  に基づく高い CPL 特性を示す一方、 $g_{CPL}$  と配位構造との関連性や配位構造と密接に関連する発光性との関連性については十分な検討が行われていなかった。こうした背景のもと、本論文申請者はキラル配位子を有する複数の Eu(III)錯体を合成し、CPL 特性と分子構造や結晶構造との関連性を検討し、Eu(III)錯体における円偏光発光性の増強の可能性を検討した。さらに従来から報告されている強発光性 Eu(III)錯体の設計指針である振動構造を制御した配位子を系統的に導入することにより、高強度発光と  $g_{CPL}$  増強の両立を目指した Eu(III)錯体の開発を行った。検討の結果、分子振動によって誘起される無放射遷移を抑制する効果を有する配位子を用いたキラル Eu(III)錯体を合成し、強発光性を有し、なおかつ CPL 活性な Eu(III)錯体を実現した。また、有機配位子にキラルなカンファー誘導体を使用した 8 配位 Eu(III)錯体を合成し、大きな  $g_{CPL}$  が電気双極子遷移の許容化の下で達成されうる可能性を見出した。また単結晶 X 線構造解析に基づく考察により、電気双極子遷移が非対称な配位構造に起因することを示した。さらに配位構造の対称性変化に着目し、9 配位 Eu(III)錯体を合成した。その結果、この 9 配位 Eu(III)錯体において 1.0 という非常に大きな  $g_{CPL}$  を見出すとともに、この  $g_{CPL}$  向上を結晶場パラメータを具体的に見積もり説明した。 $g_{CPL}=1.0$  は単核 Eu(III)錯体としてはこれまでで最大の値である。また円偏光放射速度定数を Eu(III)錯体において初めて導出し、9 配位 Eu(III)錯体が高い円偏光放射性を有することを見出した。以上、本論文ではキラル Eu(III)錯体の合成と CPL 特性、特に  $g_{CPL}$  と発光性や配位構造に関する系統的な研究を通じ、配位構造制御や結晶場の制御による  $g_{CPL}$  向上に成功している。本論文の知見は円偏光発光を利用した希土類錯体の応用展開に重要である一方、結晶場理論や配位化学など希土類の基礎科学に貢献しうる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。