

令和 5 年 5 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21201

研究課題名（和文）情報科学を基盤としたキラル型希土類錯体の機械学習および探索

研究課題名（英文）Design of chiral lanthanide complex using electronic and structural infomatics

研究代表者

長谷川 靖哉（Hasegawa, Yasuchika）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：80324797

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：円偏光発光は次世代の三次元ディスプレイ等への応用が期待されている重要な研究対象である。本研究では、キラル希土類錯体の合成実験と量化学統計によって、キラル希土類錯体の円偏光発光の異方性因子を大きくする電子パラメータ（LMCT遷移強度の関与）とそれに関連する構造パラメータ（LMCTの角度）を初めて明らかにすることができた。これは希土類錯体の量子化学計算によって初めてLMCT評価が可能になったことに起因する。この研究成果により、キラル希土類錯体の円偏光発光機能を増大させるためにはキラル配位子のLMCT遷移を積極的に制御することが重要性であることを初めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって高い円偏光発光効率を示すキラル希土類錯体の電子パラメータ（LMCT電子状態）とそれに関連する構造パラメータ（LMCT遷移の角度）の因子を初めて明らかにした。円偏光発光機能の増大にはキラル希土類錯体のLMCT遷移を積極的に制御することが重要であり、LMCT構造を制御するための配位子の共役構造を積極的に変化させる研究の可能性を切り拓いた。配位子の共役構造に関する情報をもとにした円偏光発光機能の情報科学による予測についても今後検討可能となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Circularly polarized luminescence is an important research target for future photonic devices such as next-generation 3D display. In this study, importance factor between electronic parameter (contribution of LMCT transition probability) and the related structural parameter (LMCT angle) for increase the dissymmetry factor of circularly polarized luminescence was discussed by synthetic experiments and quantum chemical statistics of chiral lanthanide complexes for the first time. This effective result is based on the first quantum chemical calculations of LMCT energy in chiral lanthanide complexes. These results reveals that it is important to active control the LMCT transition of chiral ligands in order to enhance the circularly polarized luminescence of chiral lanthanide complexes.

研究分野：錯体光化学

キーワード：キラル 希土類 配位空間 情報科学

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオンにキラル型有機配位子と取り付けたキラル型金属錯体は配位構造が $\Delta$ 体もしくは $\Lambda$ 体となり、左円偏光と右円偏光の吸収および発光に振幅差が生じる。これらの振幅差によって生ずる吸収差(円二色性 CD スペクトル) 発光差(円偏光発光(CPL) スペクトル) は重要なキラル評価法であり、キラル型金属錯体の偏光機能として知られている。

金属錯体のキラル機能評価は錯体の電子遷移過程を学術的に理解するだけでなく、生体系における金属錯体の役割分析・解明や新しい光機能材料にも展開が期待できる重要な研究対象である。偏光機能の大きさは異方性因子  $g$  値で表され、吸収および発光の電子遷移過程に依存する。キラル型遷移金属錯体の電子遷移過程は MLCT 遷移(電気双極子遷移) であり、その異方性因子  $g$  値は 0.001 以下となる。これに対し、キラル型希土類錯体は 4f-4f 遷移の磁気双極子遷移において大きな  $g$  値 ( $g_{CPL} > 0.1$ : 遷移金属錯体の 100 倍) を与える。このキラル希土類錯体の偏光機能に関する研究は X 線構造解析を用いた研究が多く報告されているが、高い  $g$  値を導くための幾何学構造は現在明らかにされていない。これは、希土類錯体の配位構造が従来の配位子場理論を使って理解することが困難であり、4f 軌道と d 軌道や  $\pi$  軌道のミキシングが正確に解明されていないためである。

### 2. 研究の目的

本研究では情報科学を基盤としたキラル型希土類錯体の配位空間における構造情報とエネルギー情報を解析し、円偏光発光との相関を解明することを目的とする。

具体的には、キラル型の希土類錯体の構造に様々な置換基を導入したものを合成し、計算によってキラルの幾何学構造および電子構造を数値評価する。得られた希土類錯体の構造(分類と  $g$  値)および電子データと光物性の相関を明らかにするため、任意に抽出された希土類錯体の合成と光機能計測を行って統計データを作成する。

光物性値(放射速度および円偏光発光の  $g$  値)との相関により  $g$  値が高いキラル希土類錯体の設計指針を明らかにする。この光物性評価を基軸として、構造情報および電子情報を基盤としたキラル希土類錯体設計の有効性を明らかにすることを目的とする。

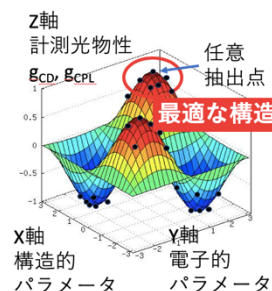


図1 解析イメージ

### 3. 研究の方法

本研究を推進するため、キラル構造を有する Eu(III)錯体を合成し、その配位空間を X 線構造解析によって評価した(構造的パラメータ)。具体的には、配位座標データを用いて、X 線データから得られる構造の重心位置ベクトル  $Q_0$  と理想構造の頂点位置ベクトル  $Q_k$  および得られた配位位置ベクトル  $P_k$  を決定し、以下の式を用いて構造計算した(Shape measure 計算)。この数式により、希土類錯体の配位幾何学構造を決定した。

$$S_{CSHM} = \min \frac{\sum_k^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_k^N |Q_k - Q_0|^2} \times 100 \quad (N \text{ は配位ベクトル数})$$

さらに、X 線構造解析から得られた配位空間情報を用いて量子化学計算により電子構造解析を行い、希土類錯体の 4f 軌道と配位子の  $\pi$  軌道の関与(MLCT バンド)を数値化した。TD-DFT 計算(B3LYP, 6-31G(d))によりエネルギー準位の見積もり、希土類の発光準位を Small-Offset 系と仮定して、発光準位への  $\pi$  軌道の摂動指標を評価した(電子のパラメータ)。

また、希土類錯体の 4f 軌道に 3d 軌道や  $\pi$  軌道がミキシングすると発光の放射速度定数 ( $k_r$ ) が大きくなる。本研究では固体状態におけるキラル Eu(III) 錯体の発光スペクトルと発光寿命測定から放射速度定数を算出し、放射速度パラメータを算出した。

キラル Eu(III) 錯体の固体状態における CD および CPL 測定を行い、配位子のエキソトンカップリングバンドと磁気双極子遷移バンドにおける異方性因子 ( $g_{CD}$  および  $g_{CPL}$ ) を計測し、これらをキラルパラメータとした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 構造歪みと電子パラメータの関与評価

希土類錯体の系統立てたキラル配位空間を実現するために、キラル構造を有するホスフィンオキシドが配位子した 4 種類の Eu(III) 錯体 [Eu(hfa)<sub>3</sub>(B2QPO)] (hfa: hexafluoroacetylacetonato, B2QPO: 2,3-bis(tert-butylmethylphosphine oxide)quinoxaline) およ [Eu(hfa)<sub>3</sub>(B3QPO)] (B3QPO: 2-tert-butylmethylphosphine oxide-3-(di-tert-butylphosphineoxide)quinoxaline) の R 体と S 体を合成した (図 1)。

得られたキラル Eu(III) 錯体の X 線構造解析を行い、Shape measure 計算およびホスフィンオキシドと hfa 配位子の構造歪みを評価した。Shape measure 計算からは [Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] と [Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] の立体幾何学構造はどちらも 8 配位のスクウェアアンチプリズム構造であることがわかった。配位子の構造歪みの評価では、[Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] の配位子歪みは [Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] よりも大きいことが明らかとなった。

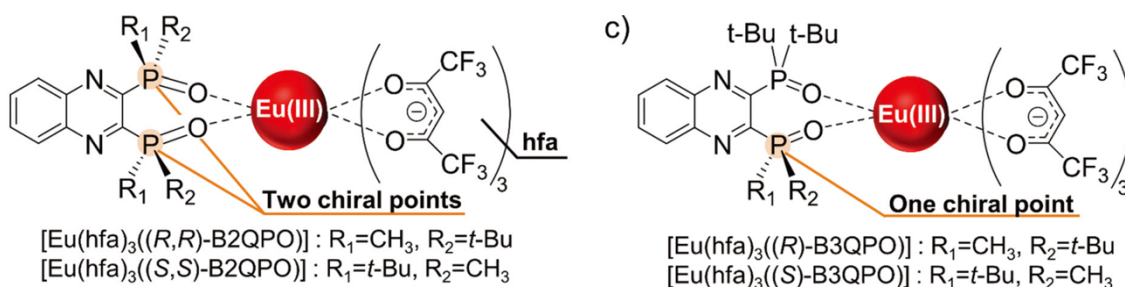


図2 [Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)]と[Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)]の化学構造

この配位子の構造歪みと関連して、[Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] における CD スペクトルの変化が 330nm 付近に観測された(図 3)。この特徴的なキラルの吸収バンドは Eu(III) 錯体に特有の LMCT であることがわかった。一方、配位子歪みの少ない [Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] は LMCT バンド付近に有意な吸収バンド変化は観測されなかった。

円偏光発光測定では、CD スペクトルに LMCT バンドが観測された [Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] の  $g$  値は 0.08 と見積られ、[Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] の約 7 倍となることがわかった。

本研究により、構造パラメータ (構造歪み) と電子パラメータ (LMCT バンド) は円偏光発光機能と密接にリンクしていることが明らかとなった。

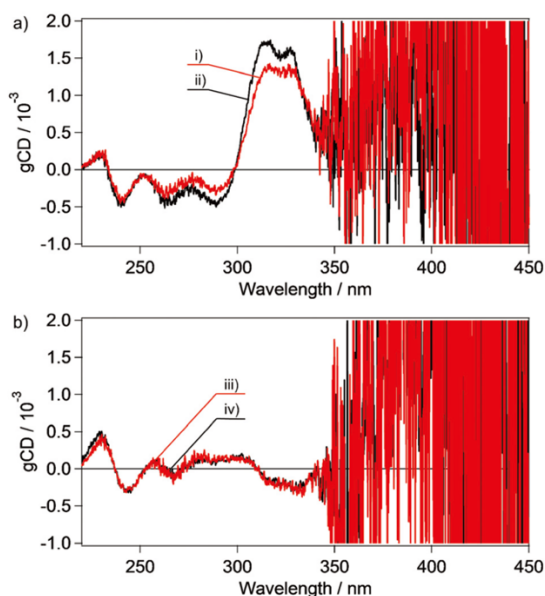


図 3 a) [Eu(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] (i) および [Gd(hfa)<sub>3</sub>((RR)-B2QPO)] (ii) の  $g_{CD}$  スペクトル、b) [Eu(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] (iii) および [Gd(hfa)<sub>3</sub>((R)-B3QPO)] (iv) の  $g_{CD}$  スペクトル

## (2) 電子パラメータの計算評価

キラル型の希土類錯体において、幾何学構造を固定して電子構造のみを変化させることができれば、円偏光発光機能における電子パラメータの影響を詳細に解析できる。ここでは相転移することが可能な Eu(III)配位高分子の検討を行った(図4)。これらの希土類配位高分子はエチニル基で結合したリンカー配位子によってキラル希土類錯体が連結されている。ここでは連結位置がオルト(*o*-)とメタ(*m*-)およびパラ(*p*-)の3種類を合成し、 $[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{m-dpeb})]_n$ が180度の加熱で相転移を示すことを明らかにした。この相転移前後ではEu(III)イオン周りの幾何学構造変化は観測されず、Eu(III)イオン間の距離が変化する(図4:相転移モデル図)。つまり、 $[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{m-dpeb})]_n$ はEu(III)イオン周りの幾何学構造を固定して、電子構造のみを変化できる良好な研究対象モデルであることがわかった。

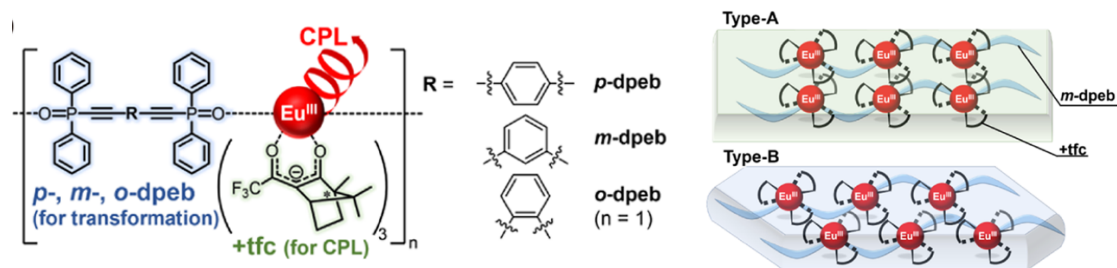


図4  $[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{o-}, \text{m-}, \text{p-dpeb})]_n$ の化学構造と相転移モデル図

$[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{m-dpeb})]_n$ の円偏光発光測定を行い、異方性因子  $g_{\text{CPL}}$ を算出した。相転移前(図4:Type-B)および相転移後(図4:Type-A)の  $g_{\text{CPL}}$ 値はそれぞれ-0.030および-0.092となり、相転移後に  $g_{\text{CPL}}$ 値が3倍になることがわかった。この  $g_{\text{CPL}}$ 値はEu(III)イオン間の距離に依存した電子パラメータ変化によるものと考えられる。

ここでEu(III)イオン間の距離に依存した電子パラメータを見積もるために、Eu(III)イオンの4f軌道を考慮したTD-DFT計算を行った。この量子化学計算にはガウシアンwB97X-D関数を用い、Eu原子についてはStuttgart RSC 1997(ECP28MWB)を用いた。それ以外の原子についてはcc-pVDZ関数を使用した。

本量子計算の基本モデルとして $[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{m-dpeb})]_n$ の単位構造である $[\text{Eu}(\text{tfc})_3(\text{tppo})]$ (tppo: triphenylphosphine oxide)を2つ設定し、その単位構造の距離を段階的に変化させることで、相転移に基づく電子パラメータ変化を評価した。その量子化学計算を図5に示す。

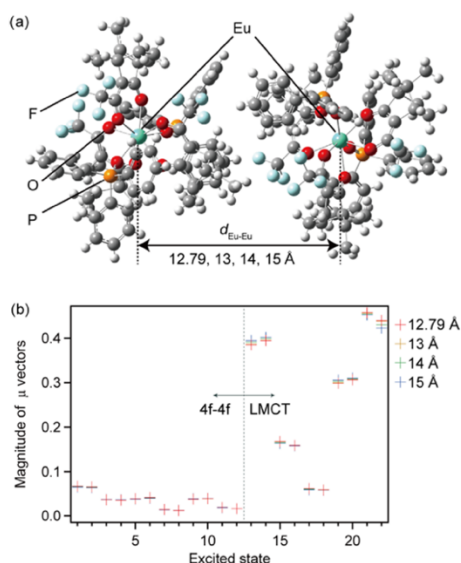


図5 (a)量子計算モデル図および(b)4f-4f遷移とLMCT遷移の遷移強度

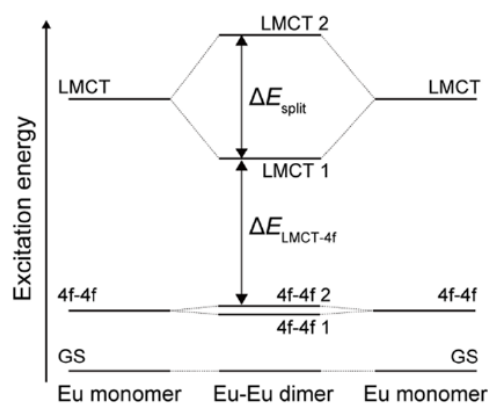


図6 Eu(III)イオン間の接近によるLMCTバンドの準位変化と4-4f遷移への影響図



図5のLMCTはキラル配位子 (tfc) から Eu(III)への電子遷移に帰属される。横軸は光照射による電子遷移の番号(1番から12番は4f-4f遷移、13番から22番はLMCT遷移)であり、縦軸はそれぞれの遷移強度を表している。この電子遷移強度の解析からLMCT遷移強度はEu(III)の距離によって変化していることが明らかとなった。さらに、その遷移エネルギーも変化していることがわかり、Eu(III)の4f-4f軌道との相互作用への影響が示唆された。本検討により、キラルEu(III)錯体の電子パラメータの影響を初めて見積もることができ、円偏光発光におけるLMCT遷移の重要性を明らかにすることができた。

### (3) 電子パラメータと構造パラメータの関係

先の研究により、キラルEu(III)錯体の円偏光発光特性には電子パラメータの関与が重要であることが明らかになった。この電子パラメータはEu(III)間の距離だけでなく、立体構造にも影響を受ける。しかし、これまでの構造パラメータは配位子の歪みを評価したものであり、円偏光発光機能と構造パラメータと関係は考察が困難である。この円偏光発光の異方性因子は以下の式で表される。

$$g_{\text{CPL}} = 4 \frac{|\vec{\mu}_{f-f}| |\vec{m}_{f-f}| \cos \theta_{\mu,m}}{|\vec{\mu}_{f-f}|^2 + |\vec{m}_{f-f}|^2}$$

この関係式より、磁気双極子遷移 ( $m_{f-f}$ ) と電気双極子遷移 ( $\mu_{f-f}$ ) の角度  $\cos \theta_{\mu,m}$  が重要因子となる。この角度因子を見積もるため、数種類のキラルEu(III)配位高分子を合成した。それらの幾何学構造はShape measure計算によりスクエアアンチプリズム構造であることがわかった。ここで、それらのEu(III)配位空間の主軸とLMCTの遷移モーメントの角度見積もりを行なった(図7:  $\theta_{\text{LMCT}}$ )。この  $\theta_{\text{LMCT}}$  が小さいものほどLMCT遷移の振動子強度が大きいことがわかった。

$\theta_{\text{LMCT}}$  が小さいキラルEu(III)配位高分子ほど大きな異方性因子  $g_{\text{CPL}}$  を示す。本検討により、希土類イオン周りのLMCT遷移の角度依存性を初めて明らかにすることができた。これまで解析困難であった円偏光における構造パラメータをLMCTの角度  $\cos \theta_{\mu,m}$  を用いることで評価することに成功した。

### (4) まとめ

円偏光発光は次世代の三次元ディスプレイやセキュリティインクへの応用が期待されている重要な研究対象である。今回の一連の萌芽研究によって、キラル希土類錯体の円偏光発光の異方性因子を大きくする電子パラメータ(LMCTの関与)とそれに関連する構造パラメータ( $\theta_{\text{LMCT}}$ )を初めて明らかにすることができた。これは希土類錯体の量子化学計算によって初めてLMCT評価が可能になったことに起因する。この萌芽研究の成果をきっかけとすることで、円偏光発光機能の増大にはキラル希土類錯体のLMCT遷移を積極的に制御することが重要であることがわかった。今後はLMCT構造を制御するための配位子の $\pi$ 共役構造を積極的に変化させた研究を展開していく予定である。配位子の $\pi$ 共役構造に関する情報をもとにした円偏光発光機能の予測についても検討を行っていきたい。

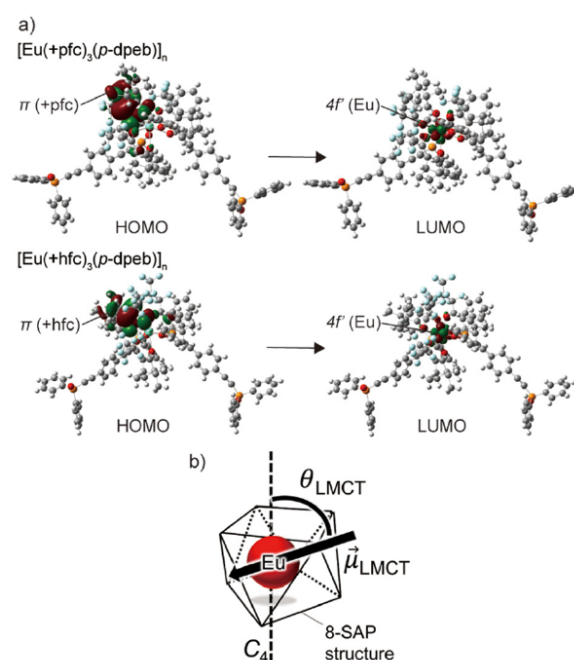


図7 Eu(III)錯体の主軸とLMCTの遷移モーメントの角度見積もり

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Hasegawa, Y. Kitagawa	4. 巻 51
2. 論文標題 Luminescent lanthanide coordination polymers with transformative energy transfer processes for physical and chemical sensing applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobio. C, Photochem. Rev.	6. 最初と最後の頁 100485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y.Kitagawa, K. Matsuda, P. P. Ferreira da Rosa, K. Fushimia and Y. Hasegawa	4. 巻 57
2. 論文標題 Long-lived emission beyond 1000 nm: control of excited-state dynamics in a dinuclear Tb(III)-Nd(III) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 8047-8050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc03596g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Zhang, Y. Kitagawa, R. Moriake, P. P. Ferreira da Rosa, Md. Jahidul Islam, T. Yoneda, Y. Inokuma, K. Fushimi, Y. Hasegawa	4. 巻 27
2. 論文標題 Hybrid Eu(III) Coordination Luminophore Standing on Two Legs on Silica Nanoparticles for Enhanced Luminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 14438-14443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Hasegawa, S. Shoji, Y. Kitagawa	4. 巻 51
2. 論文標題 Luminescent Eu(III)-based Coordination Polymers for Photonic Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 185-196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210650	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Yasuchika, Sato Natsumi, Hayashi Joe, Kitagawa Yuichi, Fushimi Koji	4. 巻 6
2. 論文標題 Thermo Sensitive Eu III Coordination Polymers with Amorphous Networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 2812 ~ 2816
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202100531	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Fushimi Koji, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 49
2. 論文標題 Electronic strain effect on EuIII complexes for enhanced circularly polarized luminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5352 ~ 5361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt00699h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Shoji Sunao, Ohmagari Hitomi, Hasegawa Miki, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Kobayashi Masato, Taketsugu Tetsuya, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 126
2. 論文標題 Asymmetric Lumino-Transformer: Circularly Polarized Luminescence of Chiral Eu(III) Coordination Polymer with Phase-Transition Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 3799 ~ 3807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01639	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Shoji Sunao, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 52
2. 論文標題 Enhanced circularly polarized luminescence of chiral EuIII coordination polymers with structural strain	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 796 ~ 805
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03422k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 春川 美友、高野 秀明、美多 剛、庄司 淳、伏見 公志、北川 裕一、長谷川 靖哉
2. 発表標題 非対称型リンカーを導入したEu( )配位高分子の合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 細谷 祥太、庄司 淳、伏見 公志、北川 裕一、長谷川 靖哉、
2. 発表標題 ポルフィリン含有ホスフィンオキサイドを有するYb(III)配位高分子の合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中井 拓真、庄司 淳、伏見 公志、北川 裕一、長谷川 靖哉
2. 発表標題 ビフェニル骨格を導入した7配位希土類錯体の長寿命近赤外発光
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tsurui, Y. Kitagawa, K. Fushimi, M. Gon, K. Tanaka, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Circularly polarized luminescence of chiral Eu(III) lanthanide coordination polymer with phase transition behaviors
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 Islam Md Jahidal, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Circularly polarized luminescence studies of the mixed lanthanide coordination polymer with $f-f$ interaction
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鶴井 真, 北川裕一, 庄司 淳, 大曲仁美, 長谷川美貴, 権正行, 田中一生, 小林正人, 武次徹也, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 キラルEu(III)配位高分子の相転移挙動と円偏光発光特性
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鶴井真, 北川裕一, 庄司 淳, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 キラルEu(III)配位高分子の配位幾何学構造と円偏光発光特性
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鶴井真, 北川裕一, 庄司淳, 大曲仁美, 長谷川美貴, 権正行, 田中一生, 小林正人, 武次徹也, 伏見 志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 キラルEu(III)配位高分子の相転移による構造変化と円偏光発光特性の制御
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------