

## ヘリカルな6座配位子を有するランタニド錯体の電子構造

(青山学院大理工<sup>1</sup>・コンフレックス(株)<sup>2</sup>)○師岡 和希<sup>1</sup>・中山 尚史<sup>2</sup>・大野 礼雄<sup>1</sup>・長谷川 美貴<sup>1</sup>

Electronic structures of lanthanide complexes with a series of helical hexadentate ligands (<sup>1</sup>*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*,<sup>2</sup>*CONFLEX Co.*) ○ Kazuki Morooka,<sup>1</sup> Naofumi Nakayama,<sup>2</sup> Reo Ohno,<sup>1</sup> Miki Hasegawa<sup>1</sup>

Hitherto, the ligand L, composed of two bipyridines bridged by an ethylenediamine, and its helical lanthanide (Ln) complexes have been reported. The ff emission of the Ln ion is induced by the excitation of the  $\pi$ -electronic system ligands through intramolecular energy transfer. Ligand modification enhances intensity and induces circularly polarized emission. The intramolecular energy transfer and luminescence efficiency of Tb complexes with a series of derivatives of L were evaluated by the computational chemistry. For example, the luminescence intensity of TbLH, with the reducing of azomethine group, significantly increased caused by the energy transfer facilitated. In this study, we aim to elucidate the luminescence possibilities of a series of Ln complexes with L and its derivatives from the theoretical points of view using the *ab initio* and TD-DFT.

**Keywords :** Lanthanide Complexes, Structural Optimization; Excited State Wavefunctions

これまで、2個のビピリジンを経チレンジアミンで架橋した配位子Lおよびヘリカルな錯体LnLを報告している<sup>1)</sup>。Lnイオンのff発光は、 $\pi$ 電子系配位子の光励起から分子内エネルギー移動を介して増強される。例えば、Lnの本来の電子構造により、LnLのff遷移は周囲の環境に依存せず、ほぼ同じ発光波長位置を示すが、Lの誘導化により強度の増強や円偏光などが発現する。畑中らは、計算化学からポテンシャルエネルギー局面を求め、TbLやその誘導体の相対的な分子内エネルギー移動や発光の効率について予測している<sup>2)</sup>。事実、TbLはアゾメチン部位の還元によりエネルギー移動しやすくなり、発光強度が著しく増加する<sup>3)</sup>。EuLはキラル源を架橋部位に導入すると円偏光発光を発現する<sup>4)</sup>。一連のLnLのff発光は光アンテナであるLの電子構造に寄与するため、計算化学の立場から電子遷移を比較することは次の分子設計の指針に有用である。そこで、錯形成した一連のLの電子遷移の波動関数に注目し、先の発光の挙動を説明することを目的とし、興味深い結果が得られたので報告する。

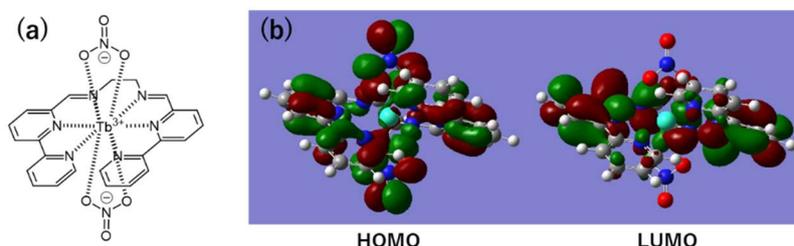


Fig.1 (a) molecular structure and (b) MO's of TbL.

- 1) M. Hasegawa, *et al.*, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1225-1234.
- 2) M. Hatanaka, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 3328-3333.
- 3) S. Ogata, *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 7135-7143.
- 4) M. Hasegawa, *et al.*, *ChemPlusChem* 2020, **85**, 294-3.