

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102012

研究課題名（和文）磁性金属元素ブロックの三次元空間制御による新機能性高分子の創成

研究課題名（英文）Development of Photo- and Magneto-functional Polymer Materials containing Lanthanide Element-blocks

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） 34,500,000円

研究成果の概要（和文）：金属元素ブロックを三次元的に空間制御および分子レベルで機能化することで、従来の無機材料や高分子材料を超えた新領域の機能物質を構築できる。我々はこの金属元素ブロックとして希土類を選択し、希土類元素が三次元的に配列することによる光磁気機能の発現について研究を行った。希土類錯体が三次元配列した希土類元素ブロック高分子の開発に成功し、熱耐久特性および発光効率が向上することを明らかにした。さらに、希土類ナノ結晶を鰹裂させることによる光磁気効果増大にも成功した。

研究成果の概要（英文）：Three-dimensional ordering and assemble of metal element-blocks provide creation of novel functional materials over the fields of inorganic and polymer materials. We studied on the three-dimensional ordering of lanthanide element-blocks with characteristic photo-magnetic properties.

In this study, enhancements of thermo-stability and emission quantum efficiencies of three-dimensional lanthanide coordination polymers have been successfully prepared. We also successfully reported enhanced opto-magnetic properties of three-dimensional lanthanide nano crystals.

研究分野：光化学

キーワード：希土類 高分子 発光 材料

1. 研究開始当初の背景

金属元素が規則的に配列した金属元素ブロックは、金属イオン単独とは異なる興味深い光・電気・磁気特性を示す。これまで様々なタイプの金属元素ブロック構造体、すなわち、金属錯体や金属クラスターおよびナノ結晶が多く報告され、金属元素ブロックと有機材料を組み合わせた有機・無機ハイブリッド研究が現在盛んに行われている。例えば、金属錯体を三次元に組み合わせた MOF (Metal Organic Frameworks) が現在盛んに研究され、CdSe ナノ構造体とポリマーを組み合わせた太陽電池も報告されている。さらに、CdSe と ZnS から構成されるナノ構造体の有機媒体中でのレーザー発振に成功している。このように、有機・無機ハイブリッドの発光増強および光電効果発現は多く報告されている。

2. 研究の目的

この金属元素ブロックを三次元的に空間制御および分子レベルで機能化することで、従来の無機材料や高分子材料を超えた新領域の機能物質を構築できる。我々は金属元素ブロックとして希土類を選択し、希土類元素が三次元的に配列することによる新しい光磁気機能を示す「希土類元素ブロック高分子材料」の新規開発を目的とした。具体的には、希土類錯体が三次元的に配列した「希土類元素ブロック高分子」、および希土類ナノ粒子が配列した「EuX 元素ブロック高分子」に関する研究を行った。

3. 研究の方法

希土類元素ブロック高分子では、まず前駆体としてヘキサフルオロアセチルアセトナト配位子を含む希土類錯体を合成した。その希土類錯体と 2 座配位型のトリフェニルホスフィンオキシドをメタノール中で加熱還流することで合成した。

EuX 元素ブロック高分子では、前駆体としてジチオカーバマイト Eu(III)錯体の熱還元反応により EuS ナノ結晶を合成した。得られた EuS ナノ結晶にジチオール分子を加えて、ナノ結晶配列を行った。

化合物の同定には、NMR, IR, 元素分析を用い、構造評価には XRD, TEM, TG-DTA, DSC および X 線構造解析を用いた。光磁気機能に関しては、発光スペクトル測定、発光寿命測定、発光量子収率測定、ファラデー効果測定によって評価した。

4. 研究成果

4.1 EuX 元素ブロック高分子の開発

EuX (ユウロピウムカルコゲナイド) 元素ブロックの三次元空間制御と新たな機能を両立するため、EuX を連結する機能分子の開発を行った。具体的には、EuX はチオール基によって容易に連結することができるため、機能分子パーツにチオールが連結した新規な機能連結ユニットの検討を行った。まず、

発光特性を示すナフタレン部位にアルカンジチールを取り付けた分子を合成し、この連結分子を用いて EuX 元素ブロック高分子の合成を行った (図 1)。連結部を用いた会合体形成を発光スペクトル測定によって観察することに成功した。



図 1 ナフタレン部位を含むアルカンジチール結合ユニット

さらに、EuS と金ナノ粒子を有機分子で連結・高分子化したものは、金プラズモンの電場増強により EuS の光磁気特性が向上することを明らかにした (図 2)。

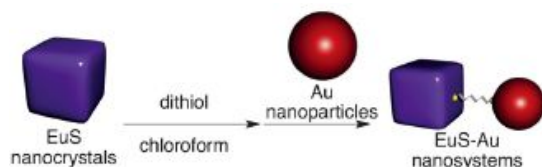


図 2 ジチオール結合ユニットを用いた EuS と Au のナノ配列形成

このプラズモン電場増強によるファラデー効果増大は、金粒子の粒子サイズおよび EuS との距離に依存することがわかった。

4.2 希土類元素ブロック高分子の開発
強発光希土類錯体を三次元空間に配列することによって、錯体単独では不可能な新しい機能が発現する。新しい光機能材料の探索を検討するため、赤色発光する Eu(III)錯体および緑色発光する Tb(III)錯体を連結・配列させた新しい元素ブロック高分子「lanthanide Coordination Polymer」の新規合成を検討した (図 3)。

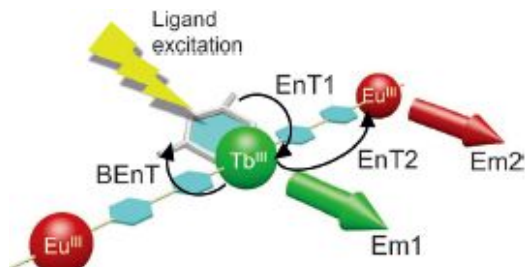


図 3 カメレオン発光体の開発

Eu(III)錯体と Tb(III)錯体を 1 : 99 に比で配列させることにより、200K では緑、300K

では黄色、400K ではオレンジ、そして 500K では赤に発光する新しい物質（カメレオン発光体）を創成することに成功した。

その発光スペクトルの緑色発光成分（Tb(III): 545 nm）と赤色発光成分（Eu(III): 615 nm）の発光強度比を算出することで、この物体の正確な温度評価をできることが明らかとなった。

さらに、発光寿命を用いた解析では、Tb(III)イオンから Eu(III)イオンへの励起エネルギー移動効率が温度によって依存することも明らかにした。

この研究成果を基盤として、1) 希土類錯体の配位構造と発光特性解明の基盤研究、および 2) 希土類錯体を太陽電池に応用する応用研究も進展し、新しい希土類錯体ポリマー開拓に成功した。

4.3 希土類元素ブロック高分子の発光メカニズム解明

カメレオン発光体は温度によって発光色が変化する。この発光メカニズムを検討するため、カメレオン発光体の発光中心である Eu(III)イオンと Tb(III)イオンの混合比を変化させて、そのエネルギー移動効率の計測を行った。

計測の結果、Eu(III)イオンの混合費が少なくなると、エネルギー移動効率が低下することがわかった。さらに、わずかな Eu(III)添加（Tb/Eu = 750）では、エネルギー移動効率が負の値をとることが計測によりあきらかになった。つまり、極微量の Eu(III)イオン添加は Tb(III)イオンの発光を増強させることになる。このエネルギー移動効率の変化は、従来のフェルスター型エネルギー移動では説明できない。このため、エネルギー移動に活性化状態を考慮した解析にも成功した。その新しい解析方法は希土類元素ブロック高分子中のエネルギー移動を良好に説明できることがわかった。

4.4 希土類元素ブロック高分子のナノ粒子化

これまで我々は希土類元素ブロックを高分子化することによって、優れた高熱耐久特性や感温特性を発現することを報告してきた。これらの希土類元素ブロック高分子は高分子鎖が水素結合などの相互作用により結合しているため、水および有機溶媒に不溶性である。この粉末をナノ粒子化することで、希土類元素ブロック高分子を有機媒体に均一に分散することが可能になる。ここで我々は希土類元素ブロック高分子のナノ粒子化を検討した。

ミセルを用いた水溶液中での検討を行ったところ、平均粒径 66 nm のナノ粒子が得られることがわかった（図 4）。このナノ粒子の熱分析測定（TG-DTA 測定）を行ったところ、その分解温度は 300 以上あり、ナノ粒子化しても熱耐久特性は維持しているこ

とが明らかになった。

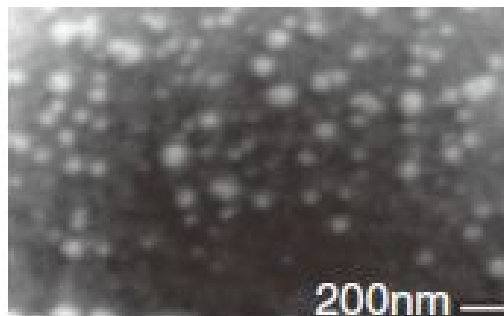


図 4 ミセル法を用いた希土類元素ブロック高分子のナノ粒子 TEM 像

さらに、希土類元素ブロック高分子のナノ粒子の発光特性を評価したところ、アセトン溶液中におけるナノ粒子の発光寿命は、バルク粉体の発光寿命と一致することがわかった。本検討により、希土類元素ブロック高分子をナノ粒子化しても、熱耐久特性や発光特性は維持されることがあきらかになった。今回のナノ粒子化に関する研究は、希土類元素ブロック高分子を新しいフェイズへと進化させる重要な成果と考えられる。

また、反応停止剤を導入することによる希土類錯体元素ブロック高分子のナノ粒子化についても検討を行った。これは希土類元素ブロック高分子の合成反応時に「成長停止剤」を加えて反応進行を制御するものである。具体的には、単座配位子であるトリフェニルホスフィンオキシド誘導体を希土類元素ブロック高分子の合成反応時に加える。この方法によって平均粒径 100nm 程度のナノ粒子が得られることが分かった。さらに、トリフェニルホスフィンオキシド部位にビニル基を導入することで、ナノ粒子表面を有機ポリマーで保護することもできる。

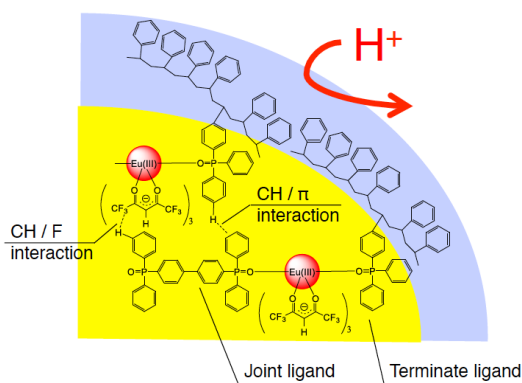


図 5 停止剤を用いた希土類元素ブロック高分子のナノ粒子化

ビニル基を導入した成長停止剤はナノ結晶の最表面に位置するため、ナノ結晶調製後に反応溶液にスチレンモノマーと重合を加え

て結晶表面での重合を行った。得られたナノ結晶はポリスチレンで保護されており、表面保護された希土類元素ブロックナノ粒子は、強酸性条件下 (pH=0.92) においても安定に発光することがわかった。一般に金属錯体は酸性条件下で分解するといった欠点があったが、このナノ粒子表面のポリスチレン保護は耐酸性効果も発現することが明らかになった。この希土類錯体ナノ粒子は新しいタイプの希土類元素ブロック高分子として今後益々の発展が期待される (図5)。

4.5 ガラス形成能を示す希土類元素ブロック高分子

ガラス形成機能を有するアモルファス型の希土類元素ブロック高分子は新しい光機能材料を切り開くと考えられる。希土類元素ブロック高分子にガラス形成機能を与えるため、希土類元素ブロックから構成される集積体の対称構造に着目した。一般に、有機分子が c_3 対称構造 (分子の主軸を 120 度回転すると元の分子構造と一致する立体構造) を有すると、分子の集合体においてガラス形成機能が発現する。さらに、金属イオンを連結部位が曲がった連結分子でつなぐと、自己会合により超分子集合体が形成されることも報告されている。

ここで我々は、希土類元素ブロックを「曲がった連結パーツ」でつなぐことで c_3 対称構造が形成できれば、希土類元素ブロック高分子のガラス形成機能が誘起されるのではないかと考えた。さらに、ポリマー鎖間の強固な立体結合の原因となる CH- π 相互作用切断も重要である。これらの集合体設計の指針に基づき、120 度の角度でアルケニル基がつながった新型連結パーツ「*m*-depeb」を合成し、*m*-depeb 連結パーツを使った希土類元素ブロック高分子の合成を検討した。

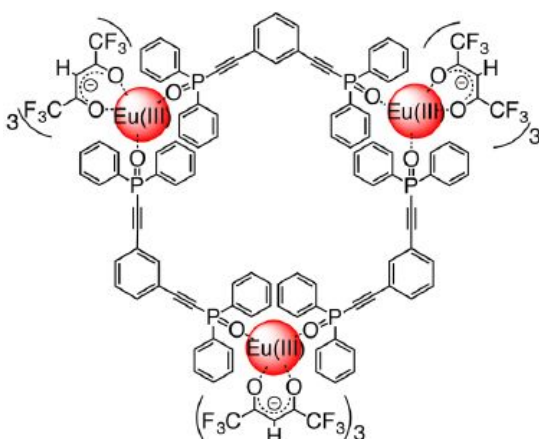


図6 希土類錯体3つで構成される希土類元素ブロック高分子

この *m*-depeb で連結した希土類元素ブロック高分子は、Eu(III)イオンが3つから構成されることがマスペクトル測定により明らか

にな (図6)。

さらに、この化合物は 65 付近において明確なガラス転移温度を示し、室温で安定にガラス状態を形成することが示差熱分析測定によりわかった。その状態はアモルファスであり、単結晶による X 線構造解析ができない。ここでガウシアン計算による集合体構造の推定 (Gaussian 09, B3LYP, SDD for Eu and 6-31G**) を行ったところ、希土類錯体が3つ連結した c_3 対称構造 ($[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\textit{m}\text{-depeb})_3]_3$) を形成していると思積もられた。

4.6 超熱耐久特性を有する希土類元素ブロック高分子

これまで、我々は希土類錯体を3次元配列した「希土類元素ブロック高分子」の優れた発光特性と高熱耐久性を報告してきた。この希土類元素ブロック高分子の熱分解温度は 300 であり、ここでは熱分解温度の向上を目的とした研究を行った。具体的には、希土類元素を配位する部位が3つのカルボン酸と1つのホスフィンオキッドとなった新型配位子 TCPO (4,4',4''-tricarboxyphenyl phosphine oxide) を合成した (図7)。この配位子と $\text{Eu}(\text{hfa})_3$ (hfa: hexafluoroacetylacetonate) を用いて希土類元素ブロック高分子を作製したところ、三次元ネットワーク構造を形成していることが明らかとなった。得られた粉体を 90 度で加熱乾燥し、赤色強発光を示す型の希土類元素ブロック高分子 $[\text{Eu}(\text{hfa})_x(\text{TCPO})_y]_n$ を得た。

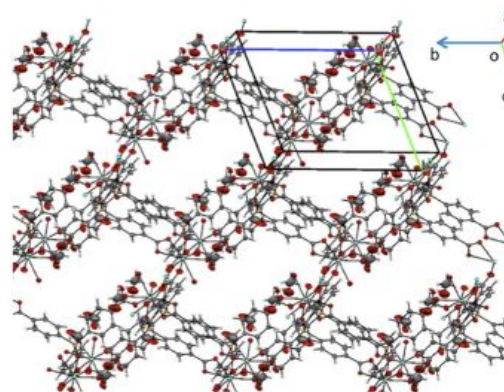


図7 超熱耐久性を示す希土類元素ブロック高分子

得られた $[\text{Eu}(\text{hfa})_x(\text{TCPO})_y]_n$ の熱分解温度は 450 であり、400 においても赤色発光することが確認された。配位子励起による発光量子効率 は 20% であり、配位子から Eu(III) へのエネルギー移動効率は 59% となることがわかった。この値はこれまで報告している希土類元素ブロック高分子の中で最も高い。

この新型希土類元素ブロック高分子に関して、Tb(III)イオンと Eu(III)イオンを 99:1 の割合で混合したものを合成したところ、良好な感温特性 (温度上昇によって発光色が緑から赤へ変化) が観察された。本研究により、

超高熱耐久特性を有する新しい希土類元素ブロック高分子の創成に成功した。

4.7 ジグザグ構造を有する希土類元素ブロック高分子

これまで報告してきた希土類元素ブロック高分子は希土類イオンをつなぐリンカー配位子が剛直な直線状の dpbp (4,4'-bis(diphenylphosphoryl)biphenyl) および誘導体に限られていた。ここで、高分子主鎖にジグザグ構造を導入することで、高分子鎖間が互によく相互作用し、光増感配位子である hfa 配位子の電子構造が変化すると考えられる。

この hfa 配位子の電子構造変化を誘起するため、ここでジグザグ構造を誘起する dpt (2,5-bis(diphenylphosphoryl)thiophene) および dpedot(2,5-bis(diphenylphosphoryl)ethylenedioxythiophene) のホスピンオキsidを接続部位とする新規な希土類元素ブロック高分子 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpt})]_n$ および $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpedot})]_n$ を検討した。

得られた化合物の X 線構造解析を行ったところ、 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpt})]_n$ および $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpedot})]_n$ のポリマー主鎖はジグザグ構造を形成していることが明らかとなった(図8)。それらの熱分解温度は 300 を超えることもかわった。

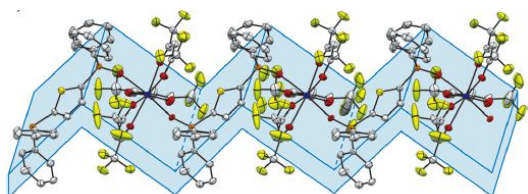


図8 ジグザグ構造を有する希土類元素ブロック高分子

この化合物の拡散吸収スペクトル測定を行ったところ、光増感配位子である hfa 分子の吸収バンドが長波長にシフトした ILCT バンドを形成していることがわかった。この ILCT バンドは光増感配位子から希土類イオンへのエネルギー効率を高めることが知られている。この $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dpt})]_n$ の発光量子効率および光増感エネルギー移動効率は 75% および 80% となり、これまで報告されている希土類元素ブロック高分子の中でも最も優れた発光機能を有していることがわかった。

以上、希土類元素ブロック高分子の主鎖をジグザグ構造とすることで発光機能を高めることができることが明らかになった。

以上を総括して、希土類を三次元配列した希土類元素ブロック高分子の開拓に成功した。希土類元素ブロック高分子は新しい光機能材料として今後様々な応用用途(発光インク、温度センサー、ディスプレイ、セキュリ

ティーインク、光情報素子、スイッチング素子)が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

① Y. Hasegawa, S. Tateno, M. Yamamoto, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2017, 23, 2666-2672.

DOI: 10.1002/chem.201605054

② Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2016, 55, 12059-12062.

DOI: 10.1002/anie.201606371

③ A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Scientific Reports*, 査読有, 2016,

DOI:10.1038/srep24458.

④ H. Onodera, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 2016, 4, 75-81.

DOI: 10.1039/c5tc02497h

⑤ Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, T. Satoh, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, 査読有, 2015, 54, 4364-4370.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00145

⑥ Y. Hasegawa, T. Nakanishi, *RSC Advances*, 査読有, 2015, 5, 338-353.

DOI: 10.1039/c4ra09255d

⑦ H. Onodera, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 2014, 87, 1386-1390. doi:10.1246/bcsj.20140202

⑧ Y. Hasegawa, M. Maeda, T. Nakanishi, Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi, 査読有, 2013, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2659-2666.

dx.doi.org/10.1021/ja3106253

⑨ K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2013, 52, 6413-6416. DOI: 10.1002/anie.201301448

⑩ A. Kawashima, T. Nakanishi, T. Shibayama, S. Watanabe, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2013, 14438-14445.

DOI: 10.1002/chem.201302259

〔学会発表〕(計3件)

① Invited lecture: Y. Hasegawa, Luminescent nanoparticles composed of lanthanide coordination polymers, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hilton Hawaiian village Tapa Tower, Honolulu, Hawaii (USA), 849. 2015.12.15-20.

② Invited lecture: Y. Hasegawa, Brilliant Lanthanide Coordination Polymers for Full-color Imaging Application, 1st International Conference

on Advanced Imaging, National Center of Science, Tokyo, JAPAN. 2015.6.17-19.

③ Plenary lecture: Y. Hasegawa, Lanthanide coordination polymers with photo-functional properties, International conference on Science, Technology and Applications of Rare Earths (ICSTAR 2015), Kerala state (India). 2015.4.23-25.

〔図書〕(計3件)

① 長谷川靖哉, 新型発光体創成を目指した希土類元素ブロックの三次元空間配列 元素ブロック材料の創出と応用展開(シーエムシー出版), 2016, 76-85.

② 長谷川靖哉, 第26章 磁気光学効果, ナノ材料解析の実際(講談社), 2016, 296-300.

③ 長谷川靖哉, 5.5.4 希土類物質の発光, 発光の辞典 基礎からイメージングまで, 朝倉書店, 2015, 471.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称: 熱耐久性の希土類錯体ポリマー
発明者: 長谷川靖哉, 中島綾子, 中西貴之,
北川裕一, 伏見公志

権利者: 北海道大学
種類: 特許

番号: 特願 2015-45416.

PCT2014-121-Wo01

出願年月日: 2015年3月9日

国内外の別: 国内および国外

名称: ホスフィンオキシド化合物、希土類錯体及び発光材料

発明者: 長谷川靖哉, フェレイラ ダ ローサ ペドロ パウロ, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-035041

出願年月日: 2017年2月27日

国内外の別: 国内

名称: 配位子、高分子錯体及びその製造方法
発明者: 長谷川靖哉, 山本昌紀, 中西貴之,
伏見公志

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-023813

PCT/JP2015/053463

出願年月日: 2014年2月10日

国内外の別: 国内および国外

取得状況(計1件)

名称: 希土類錯体ポリマー

発明者: 長谷川靖哉, 宮田康平, 伏見公志,
加藤昌子, 小林厚志

権利者: 特許

種類: 特許

番号: 特許第 5904600 号

取得年月日: 2016年3月25日

国内外の別: 国内および国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika)

北海道大学大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80324797