

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007-2008 年度

課題番号：19550096

研究課題名 (和文) 協同抽出を利用した複核錯体の創製とその蛍光特性

研究課題名 (英文) Preparation of binuclear complexes using synergistic extraction and luminescence properties

研究代表者

長谷川 佑子 (HASEGAWA YUKO)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：20084303

研究成果の概要：

種々の金属イオンを導入したシッフ塩基と  $\beta$ -ジケトンでユウロピウム(III)(Eu(III))を抽出したときの化学平衡とそのときの抽出種の蛍光挙動を詳細に調べた結果、Zn イオンを含む水溶液からピバロイルトリフルオロアセトン(Hpta)とビス(サリチリデン)シクロヘキシルジアミン(H<sub>2</sub>salchn)で Eu(III)を抽出すると高い蛍光強度をもつ、Eu(pta)<sub>3</sub>Zn(salchn)錯体が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,690,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：希土類金属 蛍光増感 複核錯体 溶媒抽出 ベータジケトン 亜鉛(II)を導入したシッフ塩基 ユウロピウム(III) 共抽出

## 1. 研究開始当初の背景

銅(II)を埋め込んだシッフ塩基と  $\beta$ -ジケトンをもつランタノイド(III)錯体の合成例を文献に見つけ、この種のシッフ塩基(金属(II)錯体)と  $\beta$ -ジケトンによって、ユウロピウム(III)(Eu(III))を協同抽出させることが出来るのではないかと発想した。この方法によって Eu(III)の特性だけでなく、他金属の特性、さらに2つの金属の相互作用により新しい機能が発現する可能性を期待した。初め、銅(II)を導入した電子供与原子として二つの N と二つの O をもつシッフ塩基をルイス塩基として使い、Eu(III)を抽出したところ、Eu(III)

の抽出は著しく増大したが、Cu(II)が共存すると Eu(III)の蛍光は著しく妨害を受けることと、水と振り混ぜるとシッフ塩基に導入された銅(II)が外れると言う問題点があった。

## 2. 研究の目的

1. で述べた問題点を解決して、2-3分振り混ぜるだけで強い蛍光を発し、有効な蛍光体として機能する複核錯体を調製することを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 溶媒抽出法 抽出のやり方は基本的に従

来通り、総量 20 mL 足らずの有機相と水相を抽出平衡に達するまで激しく振り混ぜ、遠心分離して両相を分離した後、有機相に抽出された Eu(III)と金属(II)は 0.1M の過塩素酸で逆抽出してから、水相に残った金属イオンは 0.1M 過塩素酸で 10 倍に希釈してから ICP 発光分光分析(Horiba JY70C)で定量した。両相の濃度比を分配比  $D$  と定義した。平衡時の水素イオン濃度は(Corning pH Meter 445)で  $1.00 \times 10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> を含む総電解質濃度を NaClO<sub>4</sub> で 0.1M に調整した溶液を pC<sub>H</sub> 2.00 の基準として測定した。2つのプロトンをもつシッフ塩基は島田化学(東京)に合成を依頼し、3つのプロトンをもつシッフ塩基は産総研の金里雅敏博士の協力によって得た。

(2) 蛍光挙動の測定 Eu(pta)<sub>3</sub> だけでなく、種々のシッフ塩基、またこれらに金属(II) (Pd(II), Pt(II), VO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)を導入した錯体、並びに Eu(pta)<sub>3</sub> と各種ルイス塩基 (2,2'-ジピリジル、有機リン化合物、シッフ塩基あるいは金属(II)を導入したシッフ塩基との錯体等)を合成し、それぞれの UV スペクトル(日立 U-3500)、励起スペクトル、蛍光スペクトル(日立 F4500)を測定した。さらに、Zn(II)を埋め込んだシッフ塩基 (ZnB) と Eu(pta)<sub>3</sub> のモル比を変えて測定した蛍光スペクトルを ZnB 自身の蛍光スペクトルと比較して、Eu(pta)<sub>3</sub>ZnB の安定度定数を算出した。

シッフ塩基(含金属(II)錯体)と Eu(pta)<sub>3</sub> からなる錯体の蛍光挙動を抽出種として得られた錯体の挙動と比較した。また、いくつかの錯体については量子収率を Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> の量子収率を 0.042 として求めた。

(3) 複核錯体の X 線構造解析 Eu(pta)<sub>3</sub> と Zn(saltn)(H<sub>2</sub>saltn: ビス(サリチリデン)トリメチレンアミン)から合成した複核錯体を CHCl<sub>3</sub> に溶かして単結晶を析出させ、ブルカー・エイエックスエス Bruker AXS)株式会社の構造解析装置:SMART APEX I によって X 線構造解析を行った。

#### 4. 研究成果

シッフ塩基(H<sub>2</sub>B)と β-ジケトン(HA)による協同効果をユウロピウム(III)と亜鉛(II)の抽出に適応させたところ、Eu(III)は EuA<sub>3</sub> として、Zn(II)は ZnB として抽出された抽出種が有機相中で、非常に安定な錯体、EuA<sub>3</sub>ZnB を生成することを見つけた。そしてこの抽出種は EuA<sub>3</sub> に比べ、著しく強い蛍光を示した。本法は溶液内の反応であるので、均質かつ、球形、しかも希薄濃度を調整できるので、これをゼオライト等にスプレーして溶媒を飛ばすと理想的な固体蛍光体を得ることができる。この意味でも溶媒抽出を使った長所を如何なく発揮できる。以下に本研究で得た個々の成果について概説する。

(1) Eu(III)の β-ジケトンとシッフ塩基に

よる溶媒抽出

Eu イオンと Zn イオンを含む水溶液を HA と H<sub>2</sub>B を含む有機溶媒と振り混ぜたときに起こる抽出平衡はかなり複雑である: HA も H<sub>2</sub>B も 2 相間に分配し、pH に応じて解離したり会合したりする。また Eu(III)と Zn(II) はそれぞれ HA によっても H<sub>2</sub>B によっても抽出され得る上、抽出された EuA<sub>3</sub> と ZnA<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>B と有機相で錯体を生成し得る。

① H<sub>2</sub>B の 2 相間分配と HA、H<sub>2</sub>B もしくは両者による Zn(II)の抽出[4]

シッフ塩基(H<sub>2</sub>B)として、H<sub>2</sub>salchn を使い、種々の pC<sub>H</sub> の水溶液から CHCl<sub>3</sub> に分配させた。H<sub>2</sub>salchn の濃度は 408nm(有機相)と 256nm(水相)の吸光度から定量した。pC<sub>H</sub> 4 以下及び pC<sub>H</sub> 6 以上では分配比(両相にある溶質の全濃度比、 $D$  で表す)は減少したが、pC<sub>H</sub> 4-6 の範囲では一定値、 $4.60 \pm 0.03$  を示した。この値を H<sub>2</sub>salchn の 2 相間分配定数  $\log K_d$  とした。

$5.0 \times 10^{-3}$  M H<sub>2</sub>B/CHCl<sub>3</sub> 溶液に Zn(II)を抽出したときの  $\log D$  と pC<sub>H</sub> の関係から抽出定数、 $\log K_{\text{exZnB}}$  ( $K_{\text{exZnB}} = [\text{ZnB}]_o [\text{H}^+]^2 [\text{Zn}^{2+}]^{-1} \times [\text{H}_2\text{B}]_o^{-1}$ ) は  $-12.1 \pm 0.1$ 、同様に HA による ZnA<sub>2</sub> の抽出定数、 $\log K_{\text{exZnA}}$  ( $K_{\text{exZnA}} = [\text{ZnA}_2]_o [\text{H}^+]^2 [\text{Zn}^{2+}]^{-1} [\text{HA}]_o^{-2}$ ) として  $-9.55 \pm 0.09$  が得られた。

さらに種々の濃度の H<sub>2</sub>B と 0.05M Hpta で Zn(II)を抽出すると H<sub>2</sub>B 濃度の増加に伴い、Zn(II)の分配比は増大した。これは ZnA<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>B の有機相中での錯形成によるものと仮定して解析し、 $\log \beta_{\text{Zn}}$  ( $\beta_{\text{Zn}} = [\text{ZnA}_2\text{H}_2\text{B}]_o [\text{ZnA}_2]_o^{-1} [\text{H}_2\text{B}]_o^{-1}$ ) =  $2.85 \pm 0.07$  を得た。

② Eu(III)の HA とルイス塩基による抽出 [1, 2, 4]

ルイス塩基として 1 座配位子である PhPO (diethyl benzylphosphonate)、2 座配位子である、bpy (2,2'-bipyridyl)と POPO (tetraethyl methylene diphosphonate)、4 座配位子である、H<sub>2</sub>salchn と HA によって Eu(III)を抽出させ、Eu(III)の抽出の増加量(分配比の増加)をルイス塩基の濃度の関数として表した。同じ濃度では抽出量の増加は POPO ≅ bpy ≫ PhPO > H<sub>2</sub>salchn であった。データを解析して、それぞれ、6.0,  $5.85 \pm 0.06$ , 3.6 と  $2.65 \pm 0.09$  を得た。4つの配位原子をもつ H<sub>2</sub>salchn が EuA<sub>3</sub> と作る錯体の安定度が最も低いのは H<sub>2</sub>salchn が安定な分子内水素結合をつくるためであると説明できた。また、4つの N と 3つの O 原子をもち、7 座配位子として働き得るトリス[4-(2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)-3-アザ-3-ブテニル]アミン(H<sub>3</sub>L)と Htta(2-テノイルトリフルオロアセトン)あるいは Hpta とによる Eu(III)の抽出

を調べた。Htta より Hpta の方が大きな協同効果を示した[5]。

### ③ Eu(III)の HA と ZnB による抽出[3,4]

Eu(III)を一定濃度の HA と種々の濃度の ZnB を含む  $\text{CHCl}_3$  へ抽出すると  $\text{H}_2\text{B}$  と HA で抽出したときより抽出がよくなるのが観測された。しかしながら、Zn(II)濃度を定量すると有機相にはほとんど残っておらず、加えた Zn(II)はほぼ全部、水相にあった。この方法では CuB で観測されたのと同様、水と接触すると ZnB からほぼ完全に Zn(II)が外れてくる。そこで、水相に加える Zn イオンを変えて、一定濃度の HA と  $\text{H}_2\text{B}$  で Eu(III)を抽出すると  $[\text{Zn}^{2+}]$ が増加するに連れて Eu(III)の抽出量も高いことが分かった。さらに定量的に Zn(II)の効果を調べた。

### ④ HA と $\text{H}_2\text{B}$ による Eu(III)の抽出に及ぼす Zn(II)の効果

[現在投稿中の最終成果報告論文(7) : Co-extraction of Eu(III) and Zn(II) with  $\beta$ -diketones and Schiff bases and co-luminescence in the extracted species, Y. Hasegawa, S. Tamaki, S. Saitou, M. Inoue, and H. Yajima]

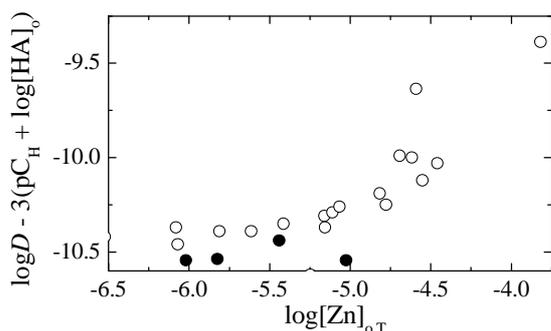


Fig. 1 一定値に基準化した Hpta 濃度と pH での Eu(III)の抽出量と有機相に抽出された Zn(II)の濃度の関係

抽出剤: ○ $2 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{H}_2\text{salchn}$  と Hpta ●Hpta

図から分かるように  $\text{H}_2\text{salchn}$  が共存すると抽出がよい。これは 4-(1)-②で述べたように  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  が  $\text{H}_2\text{salchn}$  と錯体を作るからである。ここでは  $\text{H}_2\text{salchn}$  の濃度は一定であるが、有機相の Zn(II)の濃度の増加と共に、抽出は増加している。しかしながら、 $\text{H}_2\text{salchn}$  がないと有機相中の Zn(II)の濃度が増加しても Eu(III)の抽出は変わらない。4-(1)-①に記載した結果から  $[\text{ZnA}_2]_o/[\text{ZnB}]_o = (K_{\text{exZnA}}/K_{\text{exZnB}})([\text{HA}]_o^2 [\text{H}_2\text{B}]_o^{-1})$  で表されるので、仮に  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  の  $\text{H}_2\text{salchn}$  と  $0.05 \text{M}$  の Hpta の共存下なら、 $[\text{ZnA}_2]_o$  は  $[\text{ZnB}]_o$  の約 500 倍も多いことになる。しかしながら、

$\text{ZnA}_2$  の共存下では Eu(III)の抽出量が変わらないことから、 $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{ZnA}_2$  の相互作用は事実上、ないと結論した。

### ⑤ Eu(III)と Y(III)を含む 2 核錯体

イットリウム(Y)は Eu 蛍光体の母結晶に古くから使われているので、Eu(III)と Y(III)を有する複核錯体を溶媒抽出法で調製することを目的とし、tris(5-*t*-butyl)salicylidene-aminoethyl amine( $\text{H}_3\text{L}$ )と Y(III)との無電荷錯体を Schiff 塩基として用いてみた。この場合もまた水と接触すると Y(III)が Schiff 塩基から抜け出し、顕著な Y(III)の効果を見出すことはできなかった[5]。

以上述べたように、Zn(II)を導入した Schiff 塩基をルイス塩基として使うことには失敗したが、Zn イオンを水相に加えておき、Schiff 塩基と  $\beta$ -ジケトンで Eu イオンを抽出するように修正することによって、共抽出を使いながら、協同抽出を行い、結果として supramolecule を抽出種として得ることに成功した。当初の計画にはなかったが、これによって、迅速に複核錯体を調製する方法が確立できた。

### (2) Eu(III)の HA と種々のルイス塩基による抽出と抽出種の蛍光特性

#### ① Eu(III)の蛍光に与えるルイス塩基の効果[1,2]

Eu(III)を Hpta と強いルイス塩基である 2,2'-ジピリジルで抽出するとほぼ定量的に抽出される。また、このとき生成する錯体は  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  よりずっと強い蛍光を示す。しかし、

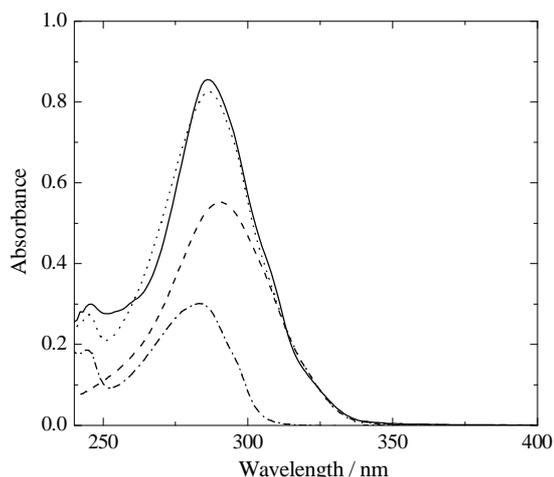


Fig. 2  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と bpy の UV スペクトル.

$\text{Eu}(\text{pta})_3$ : 破線, bpy: 鎖線,  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と bpy の混合溶液: 実線,  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と bpy の合成スペクトル: 点線

$\text{H}_2\text{salchn}$  のような弱いルイス塩基は  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  より強い蛍光を示すが、bpy 等に

比べると蛍光の増加度はずっと低い。この理由を調べるため、UV、励起、蛍光スペクトルを測定した。Fig. 2 に  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{bpy}$  の UV スペクトルを示す。

図から分かるように  $\text{bpy}$ (POPO でも同様) は  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  のピーク波長と同様な波長でエネルギーを吸収している。そのため  $\text{Eu}(\text{III})$  に渡すエネルギーも大きく、強い蛍光を示す。

これに対し、シッフ塩基は  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  のピーク波長での吸光度は低く、30nm ほど長波長側にピークをもつ。励起スペクトルを測定すると、 $\text{bpy}$  等は  $\text{pta}$  キレートなどと同様の波長の光を吸収するだけに対し、シッフ塩基は錯形成により  $\text{pta}$  由来の 320 nm の励起バンドはシッフ塩基濃度が高くなるに連れて低くなるが、錯形成により 370nm 付近に新しい band が現れた(Fig. 3)。 $\text{H}_2\text{saltn}$  等は安定な分子内水素結合を形成し、錯体を形成するためにはこの結合を切るのにエネルギーを要するために蛍光は弱いことを突き止めた[1]。このことは励起波長 320nm での蛍光スペクトルはシッフ塩基の濃度の増加と共にピーク波長(612nm)での強度が小さくなるのに対して、370nm を励起波長としての蛍光スペクトルは濃度の増加と共に増加することからも支持された。

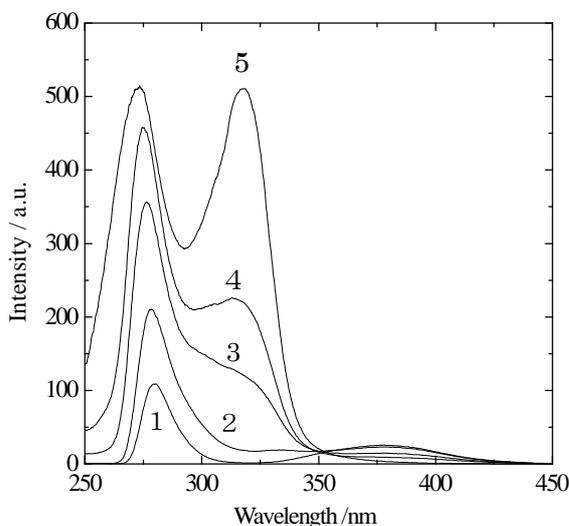


Fig. 3  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  ( $6.5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) に  $\text{H}_2\text{saltn}$  を共存させたときの励起スペクトル (蛍光波長 612nm)  
 $[\text{H}_2\text{saltn}]$ : 1.  $7.2 \times 10^{-4}$ , 2.  $3.6 \times 10^{-4}$ , 3.  $1.3 \times 10^{-4}$ , 4.  $6.5 \times 10^{-5}$ , 5. 0M

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の量子収率を 0.042 として  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  キレートをその錯体の量子収率を蛍光スペクトルの 500 – 725 nm 範囲の面積と励起波長( $\text{EuA}_3$  と  $\text{H}_2\text{saltn}$  錯体では 370

nm、 $\text{bpy}$  錯体では 320nm)での吸光度から(下表 1 に示すように算出した。表の値から分かるように  $\text{H}_2\text{saltn}$  錯体の量子収率は  $\text{EuA}_3$  の値より小さく、蛍光強度に反映されていない。このことから吸収したエネルギーがすべて錯形成に使われるのではなく、分子内水素結合を切るのに使われていると考えられる。

表 1.  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  とその錯体の量子収率

錯体	量子収率 ( $\Phi$ )
$\text{EuA}_3$	$0.033 \pm 0.003$
$\text{EuA}_3(\text{bpy})$	$0.24 \pm 0.03$
$\text{EuA}_3\text{H}_2\text{saltn}$	$0.011 \pm 0.006$

370nm に錯体由来の蛍光が現れるにしても分子内水素結合によってこのシッフ塩基は  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と安定な錯体を作ることができない。安定な錯体を作らせるには分子内錯体が生成しないようにすればよいと考えた。

②  $\text{H}_3\text{L}$  と  $\text{YL}$  の共存下での  $\text{Eu}(\text{III})$  の蛍光  $\text{Eu}(\text{tta})_3$  の蛍光強度はこれらシッフ塩基の共存下で減少したが  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  では逆に増加した。また、 $\text{Y}(\text{III})$  の効果は認められなかった。 $\text{Y}(\text{III})$  の代わりに  $\text{Sb}(\text{III})$  を導入したシッフ塩基錯体でも  $\text{Sb}(\text{III})$  の効果は現れなかった。おそらく、3 角錐型の配位子の中に閉じ込められた  $\text{M}(\text{III})$  はその外側に影響を与えることができないからであろう。[5]

③  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  の蛍光に与える  $\text{Zn}(\text{II})$  の効果[1, 7(投稿中の最終成果報告)]

Fig.4 の 1 の曲線にあるように  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  は 320nm 辺りにピークを示すだけで 370nm 付近ではほとんど蛍光がない。一方、 $\text{Zn}(\text{II})$  を埋め込んだシッフ塩基が共存すると、

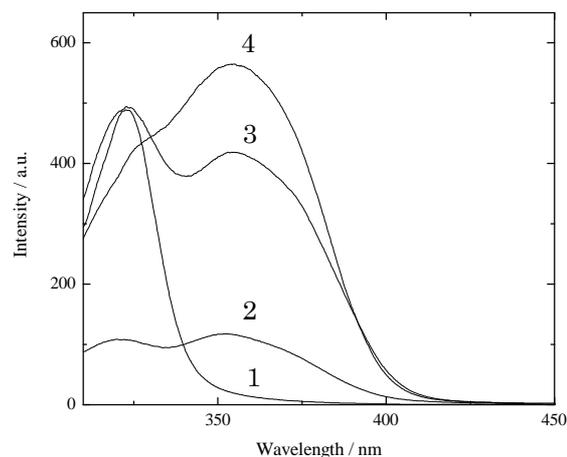


Fig. 4  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{Eu}(\text{pta})_3 + \text{Zn}(\text{II})$  を埋め込んだシッフ塩基(モル比 1:1)の励起スペクトル(蛍光波長 612 nm).  
 1.  $\text{EuA}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  + 2.  $\text{Zn}(\text{Mesalen})$ ,  
 3  $\text{Zn}(\text{saltn})$ , 4.  $\text{Zn}(\text{salchn})$ .

320nm 付近の蛍光は弱まり (Zn(saltn) は 320nm にもピークをもつが)、370nm の強度は大きくなる。

④  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{Zn}(\text{salchn})$  の作る錯体の安定度定数

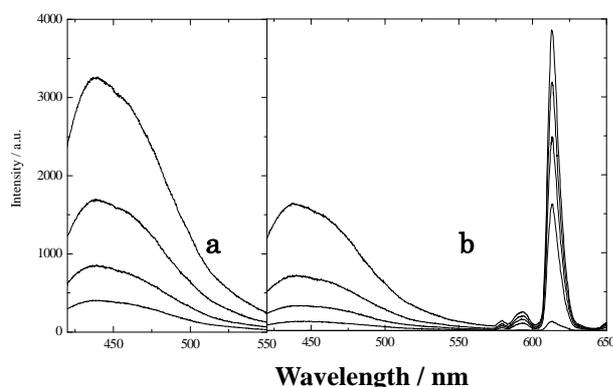


Fig.5.  $\text{Zn}(\text{saltn})$  (a) と  $1.3 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Eu}(\text{pta})_3$  +  $\text{Zn}(\text{saltn})$  (b) の蛍光スペクトル  
 どちらの図でも  $[\text{Zn}(\text{saltn})]$  は上から下へ  $1.3 \times 10^{-4}$ ,  $6.5 \times 10^{-5}$ ,  $3.7 \times 10^{-5}$ ,  $1.8 \times 10^{-5}$ ,  $0 \text{ M}$

Fig.5 の左の図(a)は  $\text{Zn}(\text{saltn})$  の、(b)は  $\text{Zn}(\text{saltn})$  の他に  $10^{-4} \text{M}$  の  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  が共存するときの蛍光スペクトルである。 $\text{Zn}(\text{saltn})$  の濃度が同じであっても、 $\text{Eu}(\text{pta})_3$  が共存すると 430nm 付近の強度は錯形成のため減少している。 $\text{Zn}(\text{II})$  のマスバランスと蛍光強度の変化を解析して

$\text{Eu}(\text{pta})_3 + \text{ZnB} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{pta})_3\text{ZnB}$   
 で表される錯体の安定度定数を算出した。

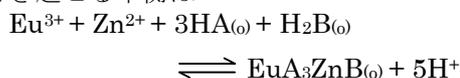
表 2 に示したように、 $\text{Eu}(\text{pta})_3$  は  $\text{Zn}(\text{II})$  を埋め込んだシッフ塩基と非常に安定な錯体を作る。また、2 つのシッフ塩基を結ぶアルキル基によって安定度が変わることが本研究で明らかにした。溶媒抽出で調製するとき  $\text{Eu}(\text{pta})_3\text{Zn}(\text{salchn})$  の蛍光に抽出剤の濃度がいかに影響するかを次に調べた。

表 2. 本研究で算出された  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{ZnB}$  が作る錯体の安定度定数

$\text{Eu}(\text{pta})_3\text{ZnB}$	$\log \bar{\beta}$
$\text{Eu}(\text{pta})_3\text{Zn}(\text{saltn})$	$4.19 \pm 0.16$
$\text{Eu}(\text{pta})_3\text{Zn}(\text{Mesalen})$	$5.3 \pm 0.2$
$\text{Eu}(\text{pta})_3\text{Zn}(\text{salchn})$	$5.75 \pm 0.05$

⑤ 溶媒抽出で複核錯体を調製する際に影響する抽出剤の影響

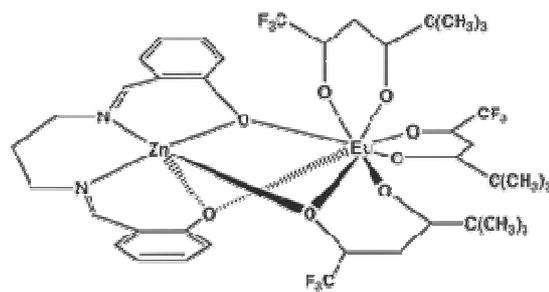
水溶液中の  $\text{Eu}$  イオンと  $\text{Zn}$  イオンを  $\beta$ -ジケトン、 $\text{HA}$  とシッフ塩基、 $\text{H}_2\text{B}$  で抽出するとき起こる平衡は



で表される。本抽出平衡式を見る限り、pH は高く、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{HA}$ 、さらに  $\text{H}_2\text{B}$  の濃度も高い方が錯体の生成量は多く、蛍光も強そうに思えるが、有機相に共存する  $\text{HA}$  や  $\text{H}_2\text{B}$  が多くなると錯体の蛍光に影響するかもしれない。また、 $\text{ZnA}_2$  の抽出量も増えるのでその影響もあり得る。事実、抽出された  $\text{Zn}(\text{II})$  と  $\text{Eu}(\text{III})$  と同濃度になるように  $\text{Eu}(\text{pta})_3$  と  $\text{Znsalchn}$  を混合した  $\text{CHCl}_3$  溶液の蛍光強度に比べて、溶媒抽出で得られた有機相の蛍光強度は約 10 分の 1 に過ぎなかった。そこで、pH 5.3 - 5.6 で  $2.7 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Eu}^{3+}$  と  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$   $\text{Zn}^{2+}$  を含む水相を  $2 \times 10^{-3} \text{M}$   $\text{H}_2\text{salchn}$  と種々の濃度の  $\text{Hpta}$ 、また、 $1.3 \times 10^{-2} \text{M}$   $\text{Hpta}$  と種々の濃度の  $\text{H}_2\text{salchn}$  を含む  $\text{CHCl}_3$  を抽出平衡になるまで振り混ぜてから有機相の蛍光スペクトルを測定してみると、 $\text{Hpta}$  と  $\text{H}_2\text{salchn}$  濃度が低くなるに連れて蛍光強度は増した。抽出剤の濃度がゼロだと  $\text{Eu}(\text{III})$  の抽出は著しく低くなるので、 $\text{Eu}(\text{III})$  の抽出量と当量の  $\text{Hpta}$  と  $\text{H}_2\text{B}$  で抽出したときに、つまり余分な抽出剤が共存しない方が蛍光強度は強いという結論に達した [7]。

⑥ 複核錯体の構造

下のスキームに示すように、 $\text{Eu}(\text{III})$  はシッフ塩基の 2 つのフェノール性酸素とだけでなく、 $\beta$ -ジケトンのケトン性酸素とも配位している。つまり、 $\text{Zn}(\text{II})$  はシッフ塩基の 2 つの酸素、2 つの窒素だけでなく  $\beta$ -ジケトンの酸素とも配位して 5 配位をとっている。したがって、シッフ塩基によって吸収されたエネルギーは 3 つの酸素原子を通して  $\text{Eu}(\text{III})$  に送られる。そのため、強い蛍光を示すと説明できた。



スキーム 1 X 線構造解析によって結論した  $\text{Eu}(\text{pta})_3\text{Zn}(\text{saltn})$  の構造

結語

本法は従来、溶媒抽出の主用途である分離の観点からは排除すべき共抽出を巧みに使い、蛍光体の迅速調製法に応用して、抽出の利用範囲を広げた点が評価できると自己採点している。

複核錯体の調製方法は成功裡に終わった

が、今後はより強い蛍光を示すβ-ジケトンと Schiff 塩基の組み合わせ、さらにビスβ-ジケトンを使って蛍光色の異なる2種のランタノイド(III)を抽出させ、これに Zn(II)を導入した Schiff 塩基を配位させる方向へ研究を進めて行きたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Y. Hasegawa, S. Tamaki, S. Saitou, Z. Piskula, H. Yajima, J. Noro, and S. Lis, Effect of bis(salicylidene)trimethylenediamine and 2,2'-bipyridyl on the luminescence and extraction of tris(β-diketonato)-Eu(III), *Inorg. Chim. Acta*, 362 3641-3647 (2009) (available online 23 April 2009) 査読有
2. S. Lis, Z. Piskula, K. Staninski, S. Tamaki, M. Inoue, Y. Hasegawa, Luminescence study of europium(III)tris(β-diketonato)/phosphonate complexes in chloroform, *J. Rare Earths*, 26(2), 185-191, (2008), 査読有
3. Y. Hasegawa, S. Tamaki, M. Inoue, and H. Yajima, Preparation of binuclear complexes by solvent extraction and their photochemical properties, Proceedings of ISEC (International Solvent Extraction Conference) Ed. by Bruce A. Moyer, Vol. II, 891-896 (2008) 査読有
4. 玉城沙弥香 伊藤優一 井上正之 矢島博文 長谷川佑子, β-ジケトンと Schiff 塩基による亜鉛(II)の抽出挙動とユウロピウム(III)の抽出と蛍光に及ぼす亜鉛(II)の効果、*分析化学*, 57巻、585-591 (2008) 査読有
5. Y. Hasegawa, S. Saitou, D. Nagaoka, H. Yajima, and M. Kanetsato, Effect of heptadentate (N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) tripod ligand and its yttrium(III) complex on the luminescence and extraction of tris(β-diketonato)europium(III), *J. Alloy Compds*, 451, 320-324 (2008) 査読有
6. Y. Takebayashi, H. Yajima, and Y. Hasegawa, Determination of stability constants of europium(III) complexes with □-diketonate ions by solvent extraction, *Solvent Extr. Res. Develop. Jpn.* 14, 121-131 (2007) 査読有

[学会発表] (計 8 件)

1. 長谷川佑子, 玉城沙弥香, 井上正之, 矢島博文, 協同抽出を利用した複核錯体の調製法, 第27回溶媒抽出討論会、上智大(東京)2008年10月11日

2. Y. Hasegawa, S. Tamaki, M Inoue, and H. Yajima Preparation of binuclear complexes by solvent extraction and their photophysical properties, International Solvent Extraction Conference, 2008(ISEC'08), 2008年9月17日、Tucson, AZ, USA

3. 玉城沙弥香, 井上正之, 矢島博文, 長谷川佑子, 亜鉛(II)とランタノイド(III)のβ-ジケトンと Schiff 塩基による抽出と抽出種の蛍光特性、第25回希土類討論会、2008年5月29日タワーホール船堀(東京)

4. Y. Hasegawa, Co-extraction and columinescence of Eu(III) complexes with Zn(II) in the extraction with β-diketone and Schiff bases, Nepal Chemical Society (Invited lecture) 2008年5月25日、Kathmandu, Nepal

5. 長谷川佑子, 玉城沙弥香, 井上正之, 矢島博文, Schiff 塩基の亜鉛(II)錯体とトリス(β-ジケトナト)ユウロピウムとが作る錯体の安定度定数, 日本分析化学会第56年会, 2007年9月20日、徳島大工

6. Y. Hasegawa, Synergistic effects of β-diketone and Lewis base on the extractability and the luminescence of Eu(III), The IXth Asianalysis (第9回アジア分析科学会議) 2007年11月6日、Ramada Plaza Jeju, South Korea

7. S. Lis, Z. Piskula, K. Staninski, S. Tamaki, M. Inoue, Y. Hasegawa, Luminescence study of europium(III) and terbium(III) tris(β-diketonato)/phosphonate complexes in chloroform, The 5th International Conference on Rare Earths Development and Application, 2007年8月9日 Bautou, China

8. 長谷川佑子・齊藤周平・玉城沙弥香・Zbigniew Piskula・野呂純二・矢島博文, β-ジケトンと Schiff 塩基を骨格にもつ Eu(III) 錯体の蛍光に与える亜鉛(II)の効果、第24回希土類討論会、第24回希土類討論会、2007年5月17日、九大医学部百年講堂

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

長谷川 佑子 (HASEGAWA YUKO)  
東京理科大学・理学部・教授  
研究者番号：20084303

##### (2) 研究分担者

矢島 博文 (YAJIMA HIROFUMI)  
東京理科大学・理学部・教授  
研究者番号：10147506