

機関番号：32601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20685011

研究科題名：ランタニド錯体単分子膜による偏光発光発現と制御

研究科題名：Polarized Emission Property of the Lanthanide-complex Molecular Film

研究代表者

長谷川 美貴 (HASEGAWA MIKI)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：70306497

研究成果の概要（和文）：

本研究は、高効率な分子内エネルギー移動を組み込んだランタニド錯体を用い、その偏光発光発現と制御を目的としている。本研究課題を遂行した3年間で合成したフェナントロリンにアルキル鎖を導入したアンテナ分子は、界面活性剤としても機能し、また金属イオンに対しては配位子として錯形成する。この配位子を用いたユーロピウムEuを含むLB膜の作製を試みた。この膜は、配位子の $\pi\pi^*$ 遷移とEuのff発光を示した。さらにこのff発光は偏光性を伴っている。光アンテナとなる芳香族部位の発光の偏光角とEuのff発光の偏光角の違いから、エネルギー移動と遷移モーメントの相関について新たな課題を見出した。

研究成果の概要（英文）：

The aim of the present investigation is that the polarized emission of lanthanide complexes will be developed by using the thin film method, which used efficient intramolecular energy transfer in the molecules. During three years of this research project, a novel antenna molecule, which composed phenanthroline analogous with a long alkyl chain, was prepared, and had two role as a surfactant and ligand for the metal complexation. The LB film of a Eu complex with this ligand was tried to form on the quartz plate. This film showed ff-emission with polarization phenomena. We succeeded to find the key role of the conformation among the ligand polarization and association to the metal to obtain the polarized ff-emission. It is in progress to clarify quantitatively for their perfect manipulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2009年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ランタニド錯体、偏光発光、分子性超薄膜

1. 研究開始当初の背景

希土類錯体から放たれる発光は、配位子からの励起エネルギー移動により促進される。以前、私どもは希土類錯体の LB 膜内に別の有機化合物を自己会合的に包接させることで、その有機化合物の多重偏光性について報告している。この際、ff 発光の強度が極めて小さいプラセオジウム Pr を用いていた。Pr を強発光性のユーロピウム Eu に置換したところ、Eu からの ff 発光に多重偏光発光性が見出された。このような現象は非常にまれであり、LB 膜の構造特異性の一つとして学際的に解決すべき課題である。すなわち、金属イオンの 1 原子厚フィルムとステアリン酸の疎水基の親油層フィルムのサンドイッチ構造が、ff 発光に何らかの影響を与えている可能性が考えられる。これを追及することは希土類イオンの重原子効果やスピン挙動の考察に新たな切り口で考察していくことにつながる。このような背景のもとに、本研究を開始した。

2. 研究の目的

発光性錯体の発光強度や偏光性を LB 法により制御する新しい方法論の確立を最終的な目標としている。そのため、強い ff 発光を示す Eu 錯体を用い、精度の高い発光分光実験を行い、LB 膜内に形成した Eu イオンフィルムと親油基フィルムのサンドイッチの間に取り込まれたフェナントロリン phen 分子との配置を決定し、その ff 発光の偏光角度との相関を考察する。また、phen に長鎖アルキル基を連結させた新しい配位子 (phenC18; Fig. 1) を合成し、この Eu 錯体の LB 膜の発光スペクトル測定を試みた。

3. 研究の方法

LB 膜の膜物質にはステアリン酸 Eu 錯体 Eu(SA) および Eu-phenC18 を用いた。Eu(SA) の場合、膜の累積時に水相に溶解した phen を自己会合的にこの LB 膜内に挿入させ 10 層累積させた。Phen と Eu の結合状態は、XPS (島津 KRATOS) および放射光 EXAFS (SPring-8, BL01B1 および

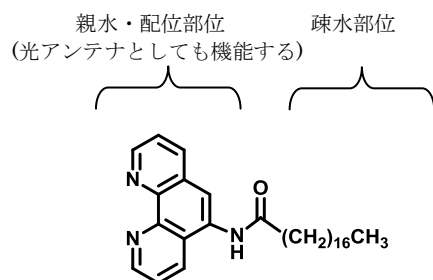


Fig. 1 用いた膜物質の配位子 (phenC18)

BL39XU) で確認した。膜の累積構造は、放射光 XRD (SPring-8, BL02B2) を用い、膜専用のアタッチメントを附置して測定し、金属イオンフィルム間の距離を算出した。

電子吸収スペクトルは島津 UV3010 を、発光スペクトルの測定は日立 F3010 および Horiba Jovin-Yvon 社 Fluorolog 3-22 を用い、これらに偏光子を装着することで偏光スペクトル測定を行った。発光量子収率測定は浜松ホトニクス絶対発光量子収率測定装置 C9920-02 を用いた。

4. 研究成果

LB 膜の構築と構造 : LB 膜を基板上に累積する前段階として、Eu-phenC18 の単分子膜を大気/水界面に展開する。この際、水面に Eu^{III} が固定されているものと考えられ、実際に水面の L 膜は非常に硬く、累積のために垂直方向に基板を上下させると、L 膜は崩壊し、安定に膜を累積させることが困難であった。そこで、これまでの手法と同様に、SA を混在させて L 膜を作成してから基板に累積させることを試みた。単分子内で分子がほぼ垂直に整然と配列するときの表面圧は、15 mN · m⁻¹ であった。この表面圧にして基板に 10 層累積させた。XRD 測定を行ったところ、この膜は疎水部のフィルムと金属イオンのフィルムが交互に積み重なっていることを示唆する結果が得られた。金属イオンのフィルム間の距離を暫定的に求めたところ、約 52 Å であった。この値は、Eu-phenSA の LB 膜の場合に 50 Å 程度であったのに対し長くなっており、phenC18 では phen 骨格と長鎖アルキル基が連結したことにより分子全体が伸長したという事実と対応している。

EuphenC18 の電子スペクトル : 目的とする新規 Ln 錯体である Eu-phenC18 の合成を試み、精製同定を行った (収率 ca 90%)。Eu-phenC18 および phenC18 の発光スペクトルを測定した (Fig. 2)。phenC18 は固体状態で 425 nm に phen に局在化した電子遷移による蛍光帯を、さら

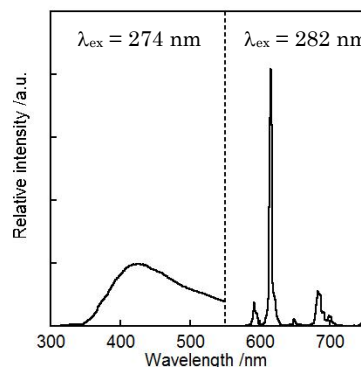


Fig. 2 Luminescence spectra of phenC18 (left) and Eu-phenC18 in the solid state (Horiba Jovin-Yvon Fluorolog 3-22).

に長波長側の 500 nm 付近にりん光帯を示す。Eu-phenC18 は phen 骨格の吸収帯位置で励起したところ、phen 自身の発光は明瞭には観測されず、Eu^{III} の ff 帯に由来するシャープな帯が主に 591, 616, 650 および 683 nm に観測される。これらの発光は、それぞれ Eu^{III} の $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ および $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 遷移に帰属される。

EuphenC18 の LB 膜の電子スペクトル：
EuphenC18 の粉末および LB 膜中での N_{1s} および Eu_{4d} XPS 帯を測定した。この錯体の N_{1s} 帯は、粉末の場合に 398.3 および 405.5 eV に観測され、LB 膜を形成すると、前者に対応する帯が 399.5 eV に現れる。また LB 膜の場合には粉末で観測された 405.5 eV 帯に対応する帯が明瞭に現れず、高エネルギー側に肩を伴っている。このことは、粉末状態と LB 膜中では窒素原子の電子状態が異なり、Eu との結合の状態や分子配列に変化が生じていることを示唆している。事実、Eu_{4d} XPS 帯は、粉末の 135.7 eV に観測されているのに対し、LB 膜中で 128.4 eV と著しく低エネルギー側に移行しており、金属イオンに局在化した電荷密度の変化が著しい。

Fig. 3 に Eu-phenC18 の LB 膜の発光スペクトルを示す。この時、Eu-phenC18 のみの LB 膜は水面で強固であり、石英基板上への累積が困難であったため、この錯体と SA を混合 Eu に特徴的な ff 発光が 580–750 nm の波長領域で観測されている。すなわち、この錯体の LB 膜は紫外光による励起により phen 骨格を経由した励起エネルギー移動を起こし、ff 発光を促す。ff 発光の波長領域で絶対発光量子収率を測定したところ、0.02 であった。なお、Eu-phen SA の系では 0.006 程度であったのに対し、この錯体では大きく発光量子収率が増加している。光アンテナと膜形成部位を

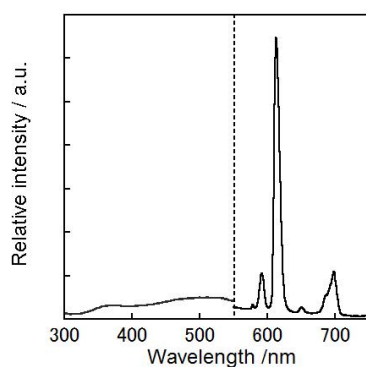


Fig. 3 Luminescence spectra of LB film of EuphenC18 ($\lambda_{\text{ex}} = 282$ nm).

連結したことで高効率なエネルギー移動の系が確立できたものと考えられる。

現在、偏光吸収スペクトルおよび偏光発光スペクトルを解析している段階であるが、偏

光吸収スペクトルには、偏光を 0° と 90° で用いた場合に吸光度に大きな違いは見られない。これに対し、偏光発光スペクトルでは、装置の性質上、励起光に用いているランプ本来の偏光指向性の補正をする必要があり、こののちに、偏光スペクトルによる配位子と Eu の配置と偏光角あるいは phen の分極方向によるエネルギー移動の寄与の程度を議論する必要があり、現在作業を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- [1] C. Kachi-Terajima, K. Yanagi, T. Kaziki, T. Kitazawa, M. Hasegawa, "Luminescence tuning of imidazole-based lanthanide(III) complexes [Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy]", *Dalton Trans.*, **40**, **2011**, 2249-2256. (査読あり)
- [2] F. Werner, K. Tokuno, M. Hasegawa, W. Linert, K. Mereiter, "Poly[[bis{m3-tris[2-(1H-tetrazol-1-yl)-ethyl]amine}copper(II)bis(perchlorate)"]", *Acta Cryst.*, **E66**, **2010**, m399-m400. (査読あり)
- [3] T. Yamamoto, M. Usui, H. Ootsuka, T. Iijima, H. Fukumoto, Y. Sakai, S. Aramaki, H. M. Yamamoto, T. Yagi, H. Tajima, T. Okada, T. Fukuda, A. Emoto, H. Ushijima, M. Hasegawa, H. Ohtsu, " π -Conjugated polymers consisting of isothianaphthene and dialkoxy-p-phenylene units: Synthesis, self-assembly, and chemical and physical properties", *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, **2010**, 2138-2147. (査読あり)
- [4] F. Werner, K. Mereiter, K. Tokuno, Y. Inagaki, M. Hasegawa, "(1R,2R)-1,2-Diphenyl-1,2-di-(1H-tetrazol-1-yl)ethane", *Acta Cryst.*, **2009**, **E65**, o2726-o2727. (査読あり),
- [5] F. Werner, K. Tada, A. Ishii, M. Takata, M. Hasegawa "The key role of accurate lattice parameters in revealing subtle structural differences - a case study in the system [Ln(phen/phen-ds)₂(NO₃)₃]", *Cryst. Eng. Comm.*, **11**, **2009**, 1197-1200. (査読あり)
- [6] H. Ohtsu, T. Suzuki, H. Ohtsuka, A. Ishii, M. Hasegawa "The unprecedented role of a CuII cryptand in luminescence properties of a EuIII cryptate complex", *Monatsh. Chem.*, **140**, **2009**, 873-878. (査読あり)
- [7] M. Hasegawa, S. Kunisaki, H. Ohtsu, F. Werner, "Ultra-thin emissive molecular devices: polarized emission of Ln(III) complex films", *Monatsh. Chem.*, **140**, **2009**, 751-763. (査読あり)
- [8] A. Hori, S. Takatani, T. K. Miyamoto, M. Hasegawa, "Luminescence from π -stacked bipyridines through arene-perfluoroarene interactions", *Cryst. Eng. Comm.*, **11**, **2009**, 567-569. (査読あり)
- [9] T. Kajiwara, M. Hasegawa, A. Ishii, K. Katagiri, M. Baater, S. Takaishi, N. Iki, M. Yamashita, "Highly luminescent superparamagnetic terbium(III) complex based on the bifunctionality of p-tert-butylsulfonycalix[4]arene", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **36**, **2008**, 5565-5568. (査読あり)

[10] M. Hasegawa, A. Ishii, K. Furukawa, H. Ohtsu, "Polarized ff-emission of terbium(III) by using the stretched polymer film technique", *J. Photopolymer Sci. Technol.*, 21, **2008**, 333-338. (査読あり) 他8報

[学会発表] (計 44 件)

- [1] M. Hasegawa, "Lanthanide Luminescence: Future Perspective with Polarized Emission Phenomena", 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [2] D.Kodama, Y. Yoshimura, H.Ohtsu, I. Takahashi, M. Hasegawa, 「ジャイロ型テルビウム錯体の発光特性」, 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [3] T. Fukawa, I. Takahashi, M. Hasegawa, 「高効率発光を目指した Eu 錯体 LB 膜の構築」, 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [4] S. Shimizu, I. Takahashi, M. Hasegawa, 「カルボン酸を導入したジャイロ型 Ln 錯体の合成」, 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [5] M. Watanabe, I. Takahashi, M. Hasegawa, 「長鎖アルキル基を導入したジャイロ型 Ln 錯体の合成」, 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [6] K. Tanabe, Y. Suzui, M. Hasegawa, T. Kato 「トリポッド型イオン液晶のマルチカラー発光特性」, 日本化学会第 91 春季年会、2011.3.26-29 (横浜, 神奈川)
- [7] M. Hasegawa, "Polarized Luminescent Lanthanide Complex in Molecular Ultra-Thin Films", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.15-20, (Hawaii, USA) (招待講演)
- [8] M. Hasegawa, "Enhanced Polarized Photo-emission of the Lanthanide LB Film", The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials, 2010.11.25-26 (熊本) (招待講演)
- [9] Miki Hasegawa, "Molecular Design of LB films Containing Rare Metal Complexes with Polarized Emission Phenomena", 6th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VI), 2010.11.7-11 (Xiamen, China) (招待講演)
- [10] M. Hasegawa, K. Deno, T. Fukawa, S. Kunisaki, I. Takahashi, "Polarized optical emission phenomena of ultra-thin molecular films of lanthanide complexes", 第 60 回錯体化学討論会、2010.9.27-30 (大阪)
- [11] M. Hasegawa, K. Deno, T. Fukawa, M. Aoki, I. Takahashi, "Polarized optical emission phenomena of ultra-thin molecular films of lanthanide complexes", 2010 年光化学討論会、2010.9.8-10 (千葉)
- [12] 出納一輝, 府川智紀, 青木 松宜, 高橋 勇雄, 長谷川美貴, 「長鎖アルキル基を有する光アンテナを配位子とした Eu 錯体 LB 膜の発光特性」, 2010.8.3-5 (立山、富山)
- [13] M. Hasegawa, K. Deno, T. Fukawa, M. Aoki, S.

Kunisaki, I. Takahashi, "Emission process of the lanthanide's LB film with polarized optical properties", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.7.4-9 (京都)(招待講演)

- [14] 長谷川美貴, 「希土類錯体薄膜の分子デザインと偏光機能」, 第 27 回希土類討論会、2010.5.27-28 (北九州市、福岡)(招待講演)
- [15] M. Hasegawa, K. Deno, A. Ishii, S. Kunisaki, Y. Yoshimura, Y. Suzui, I. Takahashi, H. Ohtsu, "Polarized ff emission of europium complexes in the Langmuir-Blodgett film", The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC2), 2009.11.1-4 (Nanjing, China) (招待講演)
- [16] 國崎俊介, Franz Werner, 吉村優, 大津英揮, 高橋勇雄, 長谷川美貴, 「長鎖アルキル基を有する Eu(III)三元錯体の発光スペクトル」, 第 59 回錯体化学討論会、2009.9.25-27 (長崎)
- [17] 國崎俊介, 大津英揮, 高橋勇雄, 長谷川美貴, 「延伸 PVA 膜表面を利用した Eu(III)-Tb(III)-phen の偏光発光特性」, 2009 年光化学討論会、2009.9.16-18 (桐生、群馬)
- [18] M.Hasegawa, K. Deno, A. Ishii, S. Kunisaki, Y. Yoshimura, H. Ohtsu, I. Takahashi, F. Werner, "Polarized ff-emission of Eu(III) complexes in the ultra-thin film", 42nd IUPAC Congress, 2009.8.2-7 (Glasgow, UK)
- [19] Werner Franz, 吉村優, 浦上紗代, 稲垣由紀, 國崎俊介, 大津英揮, 長谷川美貴, 「アルキル基を有する配位子を導入した高輝度発光性 Eu 錯体の電子状態」, 第 26 回希土類討論会、2009.5.28-29 (札幌)
- [20] M. Hasegawa, A. Ishii, Y. Yoshimura, K. Deno, S. Kunisaki, Y. Suzui, F. Werner, H. Ohtsu, I. Takahashi, "Fundamental Study for Efficient Photo-Energy Systems of Molecular Combination with Rare Earths", World Renewable Energy Congress 2009-Asia, 2009.5.19-22 (Bangkok Thailand) (招待講演)
- [21] 國崎俊介, 吉村優, 大津英揮, 長谷川美貴, 「延伸 PVA 膜表面を利用した Eu(III)-Tb(III)-phen の発光スペクトル」, ナノ学会第 7 回大会、2009.5.9-11 (東京)
- [22] M. Hasegawa, "Polarized Emission of Lanthanide Complexes in the polymer film", 5TH International Symposium on High-tech Polymer Materials, 2008.10.27-29 (Beijing, China) (招待講演)
- [23] 長谷川美貴, 石井あゆみ, 大津英揮, 「錯体分子膜の構造制御による Ln 発光の偏光発現」, 第 58 回錯体化学討論会、2008.9.20-22 (金沢、石川)
- [24] 大津英揮, 鈴木智也, 石井あゆみ, 長谷川美貴, 「遷移金属イオンを含む Ln 異核三核錯体の合成と発光特性」, 第 58 回錯体化学討論会、2008.9.20-22 (金沢、石川)
- [25] 吉村優, 河西猛, 榎本小恵, 石井あゆみ, 大津英揮, 長谷川美貴, 「ジャイロ型 Eu 錯体の発光スペクトル」, 第 58 回錯体化学討論会、2008.9.20-22 (金沢、石川)

[26] 長谷川美貴, 大津英揮, 河西猛, 吉村優, 榎本小恵, 「架橋型ピピリジンを配位子とした Eu 錯体の発光スペクトル」, 2008 年光化学討論会, 2008.9.11-13 (大阪)

[27] 長谷川美貴, 石井あゆみ, 大津英揮, 「Ln 錯体を用いた偏光発光 SAM の構造」, 2008 年光化学討論会, 2008.9.11-13 (大阪)

[28] 大津英揮, 鈴木智也, 石井あゆみ, 長谷川美貴, 「発光性ランタニド錯体異核三核における遷移金属イオンの効果」, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 2008.8.5-7 (相模原、神奈川県)

[29] 國崎俊介, 古川絃一郎, 大津英揮, 長谷川美貴, 「Eu-Tb-phen 被覆 PVA 膜上の複合体の発光スペクトル」, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 2008.8.5-7 (相模原、神奈川県)

[30] 吉村優, 河西猛, 榎本小恵, 石井あゆみ, 大津英揮, 長谷川美貴, 「ジヤイロ型 Eu 錯体の合成と電子スペクトル」, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 2008.8.5-7 (相模原、神奈川県)

[31] 長谷川美貴, 石井あゆみ, 大津英揮, 「LB 膜法による Eu 錯体の ff 発光偏光変調」, 第 25 回希土類討論会, 2008.5.29-30 (東京)

[図書] (計 1 件)

- ① 錯体化学会選書 3「金属錯体の現代物性化学」
小島憲道・山下正廣 編著, 三共出版(2008,
ISBN978-4-7827-0567-4) 39-56

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 「発光物質」

発明者: 長谷川美貴、Werner Franz、高橋勇雄
(青山学院大学)

権利者: 青山学院大学 (出願人)

種類: 新物質の発明

番号: 特願 2009-219400

出願年月日: 2009 年 9 月 24 日出願

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/inorg2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 美貴 (HASEGAWA MIKI)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70306497