

平成21年6月5日現在

研究種目：特別研究促進費
 研究期間：2008～2008
 課題番号：20900128
 研究課題名（和文） 希土類金属イオン親和性を示すフォトクロミック配位子の分子設計と
 応用
 研究課題名（英文） Molecular Design and Applications of Photochromic Ligands
 Possessing Affinity to Rare-Earth Metal Ions
 研究代表者
 木村 恵一 (KIMURA KEIICHI)
 和歌山大学・システム工学部・教授
 研究者番号：50107140

研究成果の概要：

本研究では、希土類金属イオンに高い親和性を示す光応答性イオノフォアとして新規なクラウン化スピロベンゾピランを分子設計し、その希土類金属イオンに対する錯形成能ならびに錯体の光物性や磁気特性を調べ、分析化学および材料化学への応用研究を行った。光学および磁気特性に興味を持たれる重希土類金属イオンに大きな親和性を示す化合物について、希土類金属イオン錯体の光物性を詳細に調べ、その光制御ならびに光増幅を追求した。その結果、テトラアザ-14-クラウン-4 誘導体のユウロピウム錯体は強い発光を示し、可視光による希土類発光の制御の可能性を見出した。また、新たなホスト化合物であるカリクスアレーン誘導体を金属イオン捕捉中心として用い、スピロベンゾピランとともにカルボキシル基の導入を試み、希土類金属イオン錯形成反応と光物性を調べた。その結果、スピロベンゾピラン部位の励起により希土類金属イオン由来の発光が観察された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野：分析化学、機能有機材料化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：フォトクロミック配位子、希土類金属、希土類蛍光、テトラアザ-14-クラウン-4 誘導体、ユウロピウム、光制御、カリクスアレーン誘導体、スピロベンゾピラン

1. 研究開始当初の背景

光に応答するフォトクロミック置換基と

大環状配位子(クラウンエーテルなど)を同一分子内に有する化合物、すなわち、フォトクロミッククラウン化合物では、フォトクロミズム(光照射により、吸収スペクトルなどの物性が変化する現象)などの光物性とクラウンエーテル環の金属イオン錯形成能が相互に影響を及ぼし、これまで認められなかった興味ある物性を実現しうる。特に、カチオン錯形成光制御、多価金属イオンの光制御、イオン選択性光制御などを見いだすことができれば、その分離・分析・計測機能材料としての利用価値は計り知れない。すでに、光イオン化可能なスピロベンゾピラン部位を含むフォトクロミッククラウン化合物(クラウン化スピロベンゾピラン)では、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンのような一価および二価金属イオンに対する顕著な錯形成光制御能が見いだされ、分離・分析化学への応用が展開されている。特に、希土類金属イオンのような三価金属イオンに親和性を示すクラウン化スピロベンゾピランは、分析化学や材料化学的に興味を持たれ、その出現が待たれている。

2. 研究の目的

本研究では、希土類金属イオンに高い親和性を示す光応答性イオノフォアとして新規なクラウン化スピロベンゾピランを分子設計し、その希土類金属イオンに対する錯形成能ならびに錯体の光物性や磁気特性を調べ、分析化学および材料化学への応用を目指した。まず、希土類金属イオン(三価金属イオン)に対する高い親和性をクラウン化スピロベンゾピランに付与するために、アザクラウンエーテル環に複数個のスピロベンゾピラン部位を導入した化合物、ならびに、カルボキシルメチル基を有するテトラアザクラウン化スピロベンゾピラン誘導体の分子設計

を行った。

すでに、複数個のカルボキシル基を含むアザクラウンエーテル誘導体は、希土類金属イオンなどの多価金属イオンに親和性を示し、その錯体の磁気特性などが研究されており医療用イメージング材料として使用されている。本研究では、これらの配位子に光機能を有するスピロベンゾピラン部位を導入し、金属イオン錯形成能、磁気特性、蛍光特性の光制御を可能にすることが期待できる。すなわち、希土類物質の磁気特性や光物性などの優れた物性の高次機能化をめざす当該研究領域の研究推進に大きな貢献を成す。

また、本申請者の専門は、分離・分析化学ならびに機能有機材料化学であるが、その有機材料化学的な知識・経験は、当該研究領域で使用する希土類金属と複合する有機配位子の分子設計・合成に寄与するであろうし、分離・分析化学的なそれは、希土類物質の分離・分析ならびに希土類物質を用いるセンシングシステムの構築に貢献する。

なお、光機能(制御)性部位を有する多価金属イオン配位子の分子設計ならびその応用、すなわち、光を外部場とする分析化学や材料化学は、選択性や感度の光増幅や光エネルギー利用の観点から極めて重要であるが、これまで、あまり研究例がない。本研究における、光応答性イオノフォアの分子設計及び超分子制御に基づく、効率の良い多価金属イオン錯形成反応制御系の構築は、分析化学や材料化学分野のみならず、錯体化学、溶液化学、光化学などの他分野への波及効果は大きい。

3. 研究の方法

(1)スピロベンゾピラン部位を複数個(2, 3, 4個)有するクラウンエーテル誘導体(12, 14, 15, 18員環)[クラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)]を分子設計し、希土類金属イ

オンに対する親和性を調べた。

(2) 光学および磁気特性に興味を持たれる重希土類金属イオン (ユウロピウムやガドリニウム) への大きな親和性を付与するために、アザクラウン環にスピロベンゾピラン部位とともにカルボキシル基の導入を試みた。

(3) 暗時(光未照射)においてクラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)が希土類金属イオンに対して特異性を示したので、光照射時(つまり、スピロベンゾピラン部位の光異性化時)において錯形成能変化を調べ、希土類金属イオンの光化学的制御の可能性を検討した。

(4) 希土類金属イオン錯体の光物性を調べ、その光制御ならびに光増幅を追求した。特に、スピロベンゾピラン部位の光異性化に伴う錯形成能の制御を目指した。

(5) 新たなホスト化合物であるカリクスアレーン誘導体を金属イオン捕捉中心として用い、スピロベンゾピランならびにカルボキシル基の導入を試み、希土類金属イオン錯形成反応とその光制御、さらには光物性の制御ならびに増幅を検討した。

(6) スピロベンゾピラン部位とともにカルボキシル基を有するアザクラウン誘導体との希土類金属イオン錯形成能ならびに物性を比較検討するため、非環状モデル化合物を合成した。

4. 研究成果

(1) テトラアザ-14-クラウン-4 誘導体のユウロピウムイオン (Eu^{3+}) 錯体は、メタノール/水 (9/1) 混合溶液中において、 Eu^{3+} に基づく特徴的な強い発光を示した。この発光量子収率は可視光の照射前後で2倍に増大し、可視光による希土類発光の制御の可能性を見出した。

(2) 新たなホスト化合物であるカリクス

アレーン誘導体を金属イオン捕捉中心として用い、スピロベンゾピランとともにカルボキシル基の導入を試み、希土類金属イオン錯形成反応と光物性を調べた。その結果、その Eu^{3+} 錯体では、スピロベンゾピラン部位の励起により Eu^{3+} 由来の発光が観察された

(3) スピロベンゾピラン部位とともにカルボキシル基を有するアザクラウン誘導体との希土類金属イオン錯形成能ならびに物性を比較検討するため、非環状モデル化合物を合成し希土類金属イオンに対する錯形成能を調べた。その結果、顕著な作成性能ならびに希土類発光特性を見出すことはできなかったため、テトラアザ-14-クラウン-4 構造が希土類発光特性に重要であることが判明した。

以上の結果より、テトラアザ-14-クラウン-4 誘導体は、希土類蛍光の光制御材料として有望であり、オプトエレクトロニクス材料として期待できる。

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 2件)

(1) Syntheses of Tetraaza-crown Ethers Bearing a Spirobenzopyran and Three Carboxymethyl Moieties and Their Metal-ion Complexing Behavior. K. Machitani, H. Sakamoto, Y. Nakahara, K. Kimura, *Anal. Sci.*, **24**(4), 463-469 (2008).

(2) Photochemical Modulation of Europium Ion Fluorescence Using a Tetraazamacrocyclic Derivative Bearing a Spirobenzopyran and Three Carboxymethyl Moieties. K. Machitani, Y. Nakahara, K. Kimura, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **82**(4), 472-474 (2009).

〔学会発表〕（計 3 件）

（1）スピロベンゾピラン部位を含むカリックス[4]アレーン-ジエチルアミド誘導体の金属イオン錯形成に伴う異性化挙動、町谷功司、佐永田恵、中原佳夫、木村恵一、日本化学会第 89 春季年会 (1L1-38)、2009 年 3 月 27 日、船橋市

（2）光応答性部位を含むカリックスアレーン配位子の金属イオン錯形成及び異性化挙動、佐永田恵、町谷功司、中原佳夫、木村恵一、第 70 回分析化学討論会 (Y1078)、2009 年 5 月 16 日、和歌山市

（3）スピロベンゾピラン部位を有する環状配位子の希土類錯体発光挙動、町谷功司、中原佳夫、木村恵一、第 70 回分析化学討論会 (A2014)、2009 年 5 月 17 日、和歌山市

〔図書〕（計 2 件）

（1）光応答性クラウンエーテルを用いる金属イオン抽出における分離効率の光増幅、木村恵一、*SCAS NEWS*, **2008-I**, 3-6 (2008).

（2）Analytical and Separation Chemistry by Taking Advantage of Organic Photochromism Combined with Macrocyclic Chemistry. K. Kimura, Y Nakahara, *Anal. Sci.*, **25**(1), 9-19 (2009).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 恵一 (KIMURA KEIICHI)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究協力者：5 0 1 0 7 1 4 0

(2) 研究分担者

矢嶋 摂子 (YAJIMA SETSUKO)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究協力者：8 0 2 7 2 3 5 0
中原 佳夫 (NAKAHARA YOSHIO)
和歌山大学・システム工学部・助教
研究協力者：1 0 4 3 2 6 0 0

(3) 研究協力者

町谷 功司
和歌山大学大学院・システム工学研究科・博士後期課程学生