

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13653

研究課題名(和文) 錯体化学のフォトニクスへの挑戦 Lnクラスター錯体に基づくフォトン変換材料

研究課題名(英文) Photon conversion materials prepared with Ln-cluster complex: An approach from coordination chemistry

研究代表者

壹岐 伸彦 (IKI, Nobuhiko)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：50282108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：光エネルギーの変換機能を有するフォトニクス材料を異核複核ランタニド錯体を基に創製することを目的とする。配位子としてチアカリックスアレーンTCASを用いると複数種類のランタニド、例えばTbとYbを有する $Tb_3-xYb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ )を生成した。本錯体におけるTb、Ybエネルギー移動効率は高い。これらを電気泳動で分離すること、また段階的に選択的に生成させることに成功した。また $Tb_3TCAS_2$ を第4級ホスホニウムイオンと塩を形成させ、ポリマーに取り込ませることで振動失活の少ない発光材料を得ることに成功した。以上フォトニクス材料創製の各要素について基盤的な成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Ultimate goal of this study was preparation of a photonic material to convert photon energy by use of heteronuclear lanthanide cluster complex. For this purpose, we used thiacalix[4]arene (TCAS) which form the complex  $Tb_3-xYb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ ) with Tb and Yb. In the complex, the Tb to Yb energy transfer efficiency was high. Also, they were separated by electrophoresis and prepared by stepwise manner. Luminescent material was prepared by doping phosphonium salt of  $Tb_3TCAS_2$  in a polymer, PMMA, showing that de-activation was suppressed. These outcomes are basic but essential to prepare photonic material by doping  $Tb_3-xYb_xTCAS_2$  ( $x = 1$  or  $2$ ) into PMMA.

研究分野：分析化学，錯体化学

キーワード：錯体化学 フォトニクス 光エネルギー変換 アップコンバージョン ダウンコンバージョン ランタニド カリックスアレーン

1. 研究開始当初の背景

吸収した光子のエネルギーを自在に変換して放出するフォトニック材料は様々な領域から希求されている。例えば 500 nm 以下の太陽光をダウンコンバージョン(DC)し、1100 nm 以上をアップコンバージョン(UC)することにより、結晶シリコン太陽電池の効率を最大 40%増加させることができる。一方生体透過性と安全性が高く、自家蛍光を生じない近赤外(NIR)光を励起光とする画像診断法の実現には、UC によって可視発光するプローブが有効である。ランタニド(Ln<sup>III</sup>)は可視-NIR 領域に多数の励起状態をもつ上、その寿命は長い。このため異種 Ln 間エネルギー移動によって UC や DC し、「光エネルギーの自在変換」ができる(図1挿入図)。しかし現在、これを実現しているのは Ln をドープした金属酸化物などセラミクスが専らで、錯体化学からのアプローチはほとんど例がない。これは(i)配位子の C-H 伸縮振動など高いフォノンで失活しやすいこと、(ii)複数種類のランタニドを規則的に配列させることの困難に起因する。最近我々はこれらを克服し得る多核金属錯体を見出した。もし金属錯体で光エネルギー変換が実現すれば、これまでセラミクス化学の独壇場であったフォトニクス材料領域に風穴を開け、錯体化学からのアプローチに道を拓くと考え本研究を開始した。

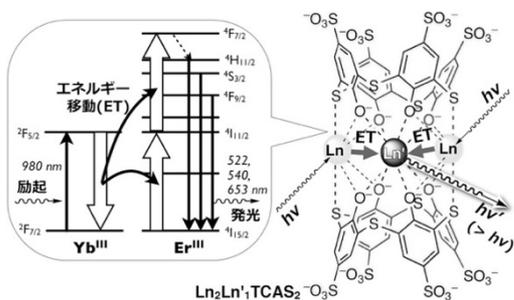


図1 光エネルギーを高効率変換するフォトニック金属錯体 (UC を例示。DC の場合は矢印の向きが逆で 1 光子の吸収に対して 2 光子放出。理想的には量子収率 200%となる。量子切断ともいう。吹き出し内は Yb-Er 対の例。)

2. 研究の目的

最近我々はチアカリックスアレーン(TCAS)が水溶液中で Ln に O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 配位し、Ln 間距離が 3.6 Å と近接したクラスター錯体 Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> を与えることを見いだした(*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 3541)。これは水溶液中でも長寿命、強発光性であり (Tb<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> では  $\tau = 1.1$  ms,  $\Phi = 16\%$ )、(i) Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> 骨格のフォノンエネルギーが低いこと、(ii)異種 Ln からなる Ln<sub>2</sub>Ln'<sub>1</sub>TCAS<sub>2</sub> を生成できれば、光エネ

ルギーを変換するフォトニック金属錯体を創製できることを示唆している。これは近接 Ln-Ln'間エネルギー移動の高効率性を示唆する萌芽的成果である。そこで本研究は Ln<sub>2</sub>Ln'<sub>1</sub>TCAS<sub>2</sub> をベースに「光エネルギーを高効率変換するフォトニック金属錯体の創製」に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 異核副核 Ln クラスター錯体の生成法の確立

構成要素を単純に混合・反応させた場合、4 種のクラスター錯体 Ln<sub>n</sub>Ln'<sub>(3-n)</sub>TCAS<sub>2</sub> (n = 0 ~ 3) が 1:3:3:1 の統計比で生成する。ここではその中から目的とする異核複核クラスター Ln<sub>2</sub>Ln'<sub>1</sub>TCAS<sub>2</sub> を単離する手法を確立する。具体的には次の 2 法を検討する。

①分離法: 上記のクラスターをゲル電気泳動で分離・分取する。Ln や Ln' の Lewis 酸性の僅かな差違を識別するのが分離の鍵と考え配位水の pK<sub>a</sub> の差違や相互作用試薬を利用し分離する。

②段階的生成法: Ln 系列の中でも Yb は速度論的に不活性である。そこで速度論的に不活性な 1:1 錯体 Yb<sub>1</sub>TCAS<sub>1</sub> を一旦生成させ、そこにより速度論的に活性な異種ランタニド Ln' を添加し、Yb<sub>2</sub>Ln'<sub>1</sub>TCAS<sub>2</sub> を段階的に生成させる(図2)。

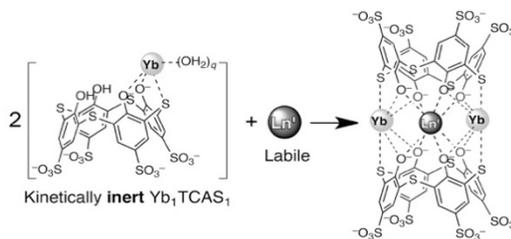


図2 速度論的に安定な 1:1 錯体を経た段階的生成法

(2) フォトニクス材料化

水溶液中でアニオンとして存在している Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> を塩として固体化し、有機溶媒に溶解してポリメタクリル酸メチルに導入して材料化する方法を検討する。

(3) エネルギー変換能の評価

検討事項(1)、(2)で得た Ln<sub>2</sub>Ln'<sub>1</sub>TCAS<sub>2</sub> についてエネルギー変換能を評価する。UV 光による配位子励起を利用し発光スペクトルを測定し発光中心を確定する。

4. 研究成果

(1) 異核副核 Ln クラスター錯体の生成法の確立

Yb<sup>III</sup>、Tb<sup>III</sup> および TCAS を pH 9.3 で反応させた。反応混合物のエレクトロスプレーイオ

ン化-質量分析(ESI-MS)により、4種のクラスター錯体  $Tb_{(3-n)}Yb_nTCAS_2$  ( $n = 0 \sim 3$ ) が生成していることを確認した。各錯体のイオン化効率に差が無いと仮定すれば MS の信号強度はほぼ 1:3:3:1 の統計比であった。ついで  $Tb_2Yb_1TCAS_2$  や  $Tb_1Yb_2TCAS_2$  の単離を下記①②により検討した。

① 分離法：ゲル電気泳動で分離・分取の前段階として、キャピラリー電気泳動(CE)での分離を検討した。

i) pH 制御：  $Ln_3TCAS_2$  の Ln 中心には 2.0-2.5 個の配位水分子が存在していること<sup>1)</sup>、また  $Ln^{III,aq}$  の  $pK_a$  はそれぞれ Nd: 8.70, Tb: 8.43, Yb: 8.19 と異なることから、配位水分子の  $pK_a$  も異なると予想し、pH 制御で CE 分離できると考えた。  $Ln_3TCAS_2$  の移動度の pH 依存性からそれぞれの  $pK_a$  を求めたところ Nd: 8.27, Tb: 8.35, Yb: 8.39 となり、その序列は水和イオンの  $pK_a$  と逆であった。これは、イオン半径の小さな Yb ほど 2 個の TCAS 配位子間の距離が小さくなり、Yb のルイス酸性が弱まったためと考えた。一方  $pK_a$  付近の約 pH 8.4 で同核錯体および異核複核錯体の分離を試みた。同核錯体同士の分離は可能であったものの異核複核錯体  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ ) との混合物の分離はできなかった。

ii) 相互作用試薬：錯体との相互作用試薬として PEG を使い、分離を試みた。分子量 20,000 の PEG を 1.0 w/v% 添加したとき、ピークが 6 つに分裂し、同核および異核複核錯体 ( $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$ ,  $x = 0-3$ ) の分離を達成した(図3)。予想される化学種の数より 2 つ多くピークが観測されたのは、 $x = 1, 2$  においては中心 Ln の配置によりそれぞれ 2 種類の位置異性体を生じるためである。PEG が位置異性体をも認識し超精密分離を可能としたのは Ln-TCAS 錯体と PEG との間に中心 Ln が有する配位水分子を介して PEG 鎖と相互作用し、その強さが Ln 種やその存在位置によって異なるためと考えている(図4)。ゲル電気泳動系での分取の高い可能性を期待させる成果である。

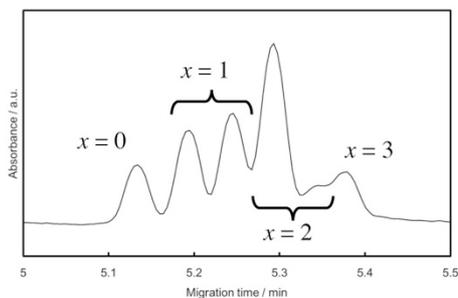


図3 Tb-Yb-TCAS 三元系から得られる錯体の電気泳動図。試料：  $[Tb^{III}] = [Yb^{III}] = 30 \mu M$ ,  $[TCAS] = 40 \mu M$ , pH 9.3 by  $NH_3$ 。泳動緩衝液：  $[Na_2B_4O_7] = 20 mM$ , pH 9.0, 1.0(w/v)% PEG #20000。

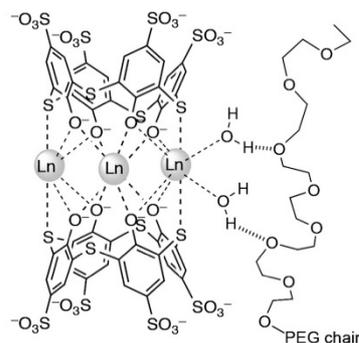


図4  $Ln_3TCAS_2$  と PEG との相互作用

② 段階的生成法：Ln と TCAS の錯形成は  $Ln + TCAS \rightarrow Ln_1TCAS_1 \rightarrow Ln_2TCAS_2 \rightarrow Ln_3TCAS_3$  と逐次的に進行する。そこで中間体である  $Ln_1TCAS_1$  を分取して異種 Ln' と混合することで、選択的な異核 Ln-TCAS 錯体の形成を企図した。水：アセトニトリル = 85:15(wt/wt), 7 mmol/kg TPABr, 10 mmol/kg 酢酸アンモニウムの溶離条件で  $Tb_1TCAS_1$  と  $Tb_3TCAS_3$  の混合試料を液体クロマトグラフィーに供したところ分離度  $R_s = 1.58$  で完全に分離出来た。約 8~9 分のフラクションを分取し、分取前後のサンプルを HPLC 測定したところ、分取後では  $Tb_1TCAS_1$  のピークのみを観測し  $Tb_3TCAS_3$  のピークを観測しなかった。これより  $Tb_1TCAS_1$  の分取に成功した。ついで分取したサンプルに  $NH_3$  溶液と  $Yb(NO_3)_3$  溶液を加えて HPLC 測定したところ、3:2 錯体のピークを観測し、異核副核錯体  $Tb_2Yb_1TCAS_2$  の形成が示唆された。ESI-MS 測定などより詳細な解析が必用であるが、異核複核錯体  $Ln_2Ln'_1TCAS_2$  の選択的生成に成功したと言える。

## (2) フォトニクス材料化

$Ln_3TCAS_2$  の固体塩を与え、それがポリメタクリル酸メチル(PMMA)に安定に分散し透明の発光材料を与える第4級アンモニウム塩およびホスホニウム塩を種々探索した。その結果テトラデシルトリヘキシルホスホニウム(TDTHP)が良好な結果を与えた。水溶液中で  $Tb_3TCAS_2$  に対して7倍量の TDTHP を添加し、TDTHP 塩を得た。これを DMF に溶解し、クロロホルムに溶解した PMMA と混合し、ガラス基板にスピンコートし発光材料膜を得た。TDTHP 塩および発光材料の絶対発光量子収率  $\phi$  はそれぞれ 0.35, 0.68 となり、TDTHP 塩におけるよりも PMMA 中における発光量子収率が增大している。これは調製時、DMF が Tb の配位水分子を置換し、OH 振動に基づく失活が抑えられたことの寄与が大きいと考えている。本手法を異核複核錯体に適用し材料化できることは想像に難しくなく、振動失活の少ないフォトニック材料化の基本的な技術を確認したといえる。

### (3) エネルギー変換能の評価

水溶液中において  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  錯体 ( $x = 0-3$ )系と  $Tb_3TCAS_2$  および  $Yb_3TCAS_2$  について Tb および Yb 発光を測定した。励起発光スペクトルを測定したところ Tb および Yb が発光中心であることが判った (図 5)。さらに  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  錯体系において Tb 発光強度は 0.34 倍に、Yb 発光は 1.6 倍となった。Tb 発光寿命は二元系では 1 成分 ( $\tau = 1.1$  ms), 三元系では 2 成分 ( $\tau_1 = 1.06$  ms,  $\tau_2 = 0.62$  ms) 確認されたことから,  $\tau_1$  は  $Tb_3TCAS_2$  錯体に,  $\tau_2$  は異核複核錯体 ( $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$ ,  $x = 1$  or  $2$ ) に帰属した。これらのことから  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  錯体 ( $x = 1$  or  $2$ ) は Tb  $\rightarrow$  Yb エネルギー移動すなわち f-f communication を有することが示された。Tb  $\rightarrow$  Yb エネルギー移動効率  $\eta$  を式(1)に基づき計算したところ 0.45 となった。

$$\eta = 1 - \tau_2 / \tau \quad (1)$$

直接比較し得るデータがないが, 今後フォトン特性を発現させるにあたり小さい値ではないと思われる。

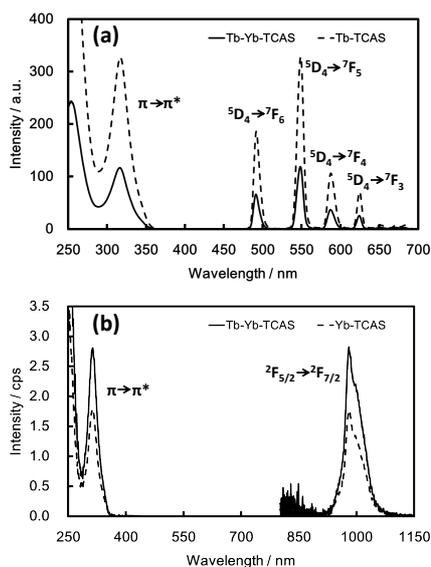


図 5 Tb-Yb-TCAS 三元系, Tb-TCAS 系および Yb-TCAS 系の励起発光スペクトル. 三元系:  $[Tb^{III}] = [Yb^{III}] = 2.5 \mu M$ ,  $[TCAS] = 5.0 \mu M$ ,  $[HEPES] = 0.01$  M, pH 7.4. 二元系:  $[Ln^{III}] = 2.5 \mu M$ ,  $[TCAS] = 5.0 \mu M$ ,  $[HEPES] = 0.01$  M, pH 7.4. All systems:  $\lambda_{ex} =$  (a) 316 and (b) 313 nm,  $\lambda_{em} =$  (a) 549 and (b) 980 nm.

### (4) 総括

以上を総括すればフォトン材料の基本技術である異核複核錯体  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ ) の単離の目処を得, 振動失活の少ない発光材料化に成功しており, 異核複核錯体のフォトン材料化を待つばかりである。また異種 Ln 間の高いエネルギー移動を  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ ) 系で確認しており, これをドーピングしたフォトン材料の光エネ

ルギー変換がおおいに期待できる成果である。今後, 半導体レーザーを用いる Yb 中心励起により  $Tb_{3-x}Yb_xTCAS_2$  ( $x = 1, 2$ ) をドーピングしたフォトン材料のフォトン変換機能を検証する予定である。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) Multi-coloration of Calixarene-coated Silver Nanoparticles for the Visual Discrimination of Metal Elements, Norioki Abe and Nobuhiko Iki, *Anal. Sci.*, 2017, 33(10), 1141–1145. DOI: 10.2116/analsci.33.1141 (査読有)
- (2) Synthesis, metal binding and spectral properties of novel bis-1,3-diketone calix[4]arenes, Sergey N. Podyachev, Svetlana N. Sudakova, Gulnaz Sh. Gimazetdinova, Nataliya A. Shamsutdinova, Victor V. Syakaev, Tatjana A. Barsukova, Nobuhiko Iki, Asiya R. Mustafina, *New J. Chem.*, 2017, 41, 1526-1537. DOI: 10.1039/C6NJ03381D (査読有)
- (3) Capillary Electrophoretic Separation of *cis/trans* Isomers of Bis(o-diiminobenzoquinonato)platinum(II) Complexes Using  $\beta$ -Cyclodextrins as the Selector, Atsuko Masuya-Suzuki, Takumi Hayashi, Kousaku Tamura and Nobuhiko Iki, *New J. Chem.*, 2017, 41, 7605-7612. DOI:10.1039/C7NJ01558E (査読有)
- (4) Topological modulation of the porous structure of a coordination polymer constructed from a flexible building block via framework-guest interaction during self-assembly, Atsuko Masuya-Suzuki, Nozomi Matsubara, Ryunosuke Karashimada, Hitoshi Hoshino and Nobuhiko Iki, *Cryst. Eng. Commun.*, 2016, 18, 872-876. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE01804H> (査読有)
- (5) Thiacalixarene Assembled Heterotrinary Lanthanide Clusters Comprising  $Tb^{III}$  and  $Yb^{III}$  Enabling f-f Communication to Enhance  $Yb^{III}$ -centered Luminescence, Ryunosuke Karashimada and Nobuhiko Iki, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 3139-3142. DOI: 10.1039/C5CC09612J (査読有)
- (6)  $Gd_3TCAS_2$ : An Aquated  $Gd^{3+}$ -Thiacalix[4]arene Sandwich Cluster with Extremely Slow Ligand Substitution Kinetics, Nobuhiko Iki, Eszter Boros, Mami Nakamura, Ryo Baba, and Peter Caravan, *Inorg. Chem.*, 2016, 55 (8), 4000-4005. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00241 (査読有)
- (7) High kinetic stability of  $Zn^{II}$  coordinated by the tris(histidine) unit of carbonic anhydrase towards solvolytic dissociation studied by affinity capillary electrophoresis, Yosuke Sato, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, *J. Inorg. Biochem.*, 161, 2016, 122–127. DOI:

- 10.1016/j.jinorgbio.2016.05.013 (査読有)
- (8) Self-assembly of a tri-lanthanide(III) core sandwiched between two thiacalix[4]arene ligands, Nobuhiko Iki, Tepei Tanaka, Shoichi Hiro-Oka, and Kozo Shinoda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016: 5020–5027. DOI: 10.1002/ejic.201600762 (査読有)
- (9) Crystal Structure of the *cis*-Bis(3-*tert*-butyl-*o*-diiminobenzosemiquinonate)platinum(II) Complex, Atsuko Masuya-Suzuki and Nobuhiko Iki, *X-ray Struct. Anal. Online*, **32**, 41-43 (2016). DOI: 10.2116/xraystruct.32.41 (査読有)
- (10) Thermodynamics of binding of a sulfonamide inhibitor to metal-mutated carbonic anhydrase as studied by affinity capillary electrophoresis, Yosuke Sato, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, *J. Inorg. Biochem.*, **150**, 133-138 (2015). doi:10.1016/j.jinorgbio.2015.06.011 (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) Nobuhiko Iki, Capillary Electrophoresis Depicting Thermodynamics and Kinetics of Complexes in Aqueous Solutions, the 46th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2017 Jeju), 2017
- (2) Ryunosuke Karashimada, Haruna Sasaki, Nobuhiko Iki, Separation of Homo- and Heterotrinnuclear Lanthanide Complexes based on Thiacalix[4]arene-p-tetrasulfonate by Capillary Electrophoresis, the 46th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2017 Jeju), 2017
- (3) 白石成美, 唐島田龍之介, 壹岐伸彦, 水溶性ランタニド(III)-チアカリックスアレーン錯体とイオン交換体を用いる発光材料の創製, 第8回CSJ化学フェスタ2018, 2017
- (4) 多川友哉, 唐島田龍之介, 壹岐伸彦, 三核ランタニドクラスター錯体の解離反応速度論, 第33回希土類討論会, 2017
- (5) 唐島田龍之介, 壹岐伸彦, キャピラリー電気泳動による同核・異核ランタニド-チアカリックスアレーン錯体の分離, 第36回キャピラリー電気泳動シンポジウム(SCE2016), 2016
- (6) 壹岐伸彦, CE の解き明かす溶液内分子複合体の熱力学的・速度論的描像, 第36回キャピラリー電気泳動シンポジウム(SCE2016), 2016
- (7) Nobuhiko Iki, CAPILLARY ELECTROPHORESIS AS A VERSATILE TOOL TO CHARACTERIZE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTIONS, 16th Asia-Pacific International Symposium on Microscale Separations and Analysis (APCE2016), 2016
- (8) Nobuhiko Iki, Lanthanide Clusters Assembled by Thiacalixarene, Rare Earths 2016 in Sapporo, 2016
- (9) Ryunosuke Karashimada, Nobuhiko Iki, Separation of Homo- and Heterotrinnuclear

Complexes for Lanthanide-Thiacalix[4]arene-p-tetrasulfonate System by Capillary Electrophoresis, Rare Earths 2016 in Sapporo, 2016

- (10) 唐島田龍之介, 佐々木春菜, 壹岐伸彦, キャピラリー電気泳動を用いたクラスター型同核・異核ランタニド-チアカリックスアレーン錯体の精密分離, 第15回ホスト・ゲスト超分子化学シンポジウム, 2016
- (11) 唐島田龍之介, 壹岐伸彦, キャピラリー電気泳動を用いる異核複核ランタニドクラスター錯体の超精密分離, 第35回キャピラリー電気泳動シンポジウム(SCE2015), 2015

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/hoshlab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

壹岐伸彦 (IKI, Nobuhiko)  
東北大学・大学院環境科学研究科・教授  
研究者番号：50282108

### (2) 研究分担者

鈴木 敦子 (SUZUKI, Atsuko)  
東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
研究者番号：10633464

### (3) 研究協力者

唐島田 龍之介 (KARASHIMADA, Ryunosuke)  
東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
研究者番号：40783303