

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14467

研究課題名(和文)希土類錯体から構成される超分子の合成と光機能創出

研究課題名(英文) Synthesis and photophysical properties of supramolecules composed of lanthanide complexes

研究代表者

北川 裕一 (Kitagawa, Yuichi)

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：90740093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：発光性希土類錯体とは希土類イオンと有機分子から構成される有機・無機ハイブリッド材料であり、色純度の高い発光色を示すことから注目を集めている。希土類錯体を超分子型の相互作用を利用することで機能向上・機能拡張を検討し、以下の3つの成果を出した。(1)高輝度発光・高熱耐久性・高分散性を示すEu発光体の開発をした。(2)高い円偏光発光特性を示すEu発光体の設計指針を明らかにした。(3)希土類発光体の4f-5d遷移を評価する手法を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、光産業の中で特に発光体の開発が重要とされている。発光性希土類錯体とは希土類イオンと有機分子から構成される有機・無機ハイブリッド材料であり、色純度の高い発光色を示すことから注目を集めている。本研究ではこのような発光性希土類錯体に対して超分子型の相互作用を利用することで従来達成されていない発光機能付与(熱耐久性と有機溶媒への溶解性の両立、青色光励起可能なEu発光体など)に成功しており、学術的な意義だけでなく産業的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：Luminescent lanthanide complexes are organic-inorganic hybrid material composed of lanthanide ion and organic compounds, which have attracted considerable attention because of their emissions with high color purity. We produced results of luminescent Eu complexes with supramolecular-type interactions as follows. (1) We synthesized luminescent Eu complex with high brightness, high thermostability, and high solubility in an organic solvent. (2) We obtained design guideline for Eu complexes with excellent circularly polarized emission properties. (3) We constructed analysis method of 4f-5d transitions of lanthanide complexes.

研究分野：光化学

キーワード：ユーロピウム 多環芳香族化合物 超分子 高輝度発光 エネルギー移動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

三価の希土類イオンと有機分子から構成される希土類錯体は色純度の高い発光色を示すことから発光材料として注目を集めている。また、この希土類錯体はキラル構造を形成することで左(右)円偏光の偏りが強い特徴的な発光を示すことも知られている。近年、このような発光性希土類錯体において配位結合だけでなく超分子型の弱い相互作用を制御することにより機能を高めた報告がある(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12059)。

2. 研究の目的

本研究の目的は超分子型の相互作用を利用することで希土類発光体に対して機能を付与することである。具体的には希土類錯体中の有機配位子間の相互作用を利用することで 1) 高熱耐久性と溶媒への溶解性を併せ持つ強発光性 Eu 錯体、2) キラルな発光性 Eu 錯体の創成を検討した。

3. 研究の方法

- (1) 超分子を形成するためには π 共役を拡張した有機配位子が重要となる。そのため、フラグメント分子軌道法および密度汎関数法を用いて、最適な有機配位子の設計と光物性評価を行った。
- (2) 溶液中におけるキラルな発光性 Eu 錯体の形成およびその電子構造制御をアキラルな有機配位子を制御することにより行った。
- (3) 得られた希土類発光体の詳細な電子構造を解析するため、5d 軌道に関する情報を得るための新たな分光学的手法を検討した。

4. 研究成果

(1) 三価の希土類錯体において希土類イオンの光吸収能力が小さいため、有機配位子が光を吸収して、そのエネルギーを希土類イオンに受け渡すことで発光する。配位子が光を吸収することにより励起一重項(S_n)状態を形成する。その後、内部転換・項間交差を経て最低励起三重項(T_1)状態が形成され、 T_1 状態から希土類(III)の励起準位へとエネルギー移動が起きる。赤色発光を示す Eu(III)は発光準位が比較的高いため(5D_0 : 17200 cm^{-1})、高い T_1 準位を示す π 共役を拡張した配位子を設計する必要がある。そこでフラグメント分子軌道法を用いて配位子設計を検討した。近年、芳香族とブタジエンの HOMO 同士、LUMO 同士の位相が合わないよう π 共役を拡張することで、高い T_1 準位を示す大きな π 共役配位子を創成することに成功している(*PCCP*, **2016**, 18, 31012)。この π 共役拡張法に基づくと、広い π 共役平面(18 π 電子系)を示すトリフェニレン骨格が適切と考えた。

トリフェニレンを導入した新規ホスフィンオキシド配位子を 2-ブロモトリフェニレンから二段階反応で合成した。得られた配位子と $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (hfa: ヘキサフルオロアセチルアセトナト) をジクロロメタン中で反応させることにより、新規 Eu 錯体を合成した(図 1 上)。Eu(III)錯体は ESI-MS、IR、元素分析を用いて同定した。この Eu(III)錯体について単結晶 X 線構造解析および TG-DTA 評価を行った。また発光・励起スペクトル、発光寿命及び発光量子収率測定により発光特性を評価した。

X 線結晶構造解析の結果(図 1 下)、錯体内において二つのトリフェニレン骨格間で π - π 相互作用やトリフェニレンと hfa 間で CH-F 相互作用が働いており、剛直な構造を形成していることが明らかとなった。TGA 解析より熱分解温度は 310 °C であった。この高い熱耐久性は有機配位子間の相互作用に由来していると考えられる。

Eu 錯体の光吸収能力を吸収スペクトル測定で評価した。紫外域において高い吸光係数($\epsilon_{\text{max}} = 18 \text{ 万 } \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)を示した。また、同じ配位子を導入した Gd^{3+} 錯体のリン光スペクトルより見積られる T_1 準位は 20500 cm^{-1} であり、エネルギーを受け取る Eu(III)の励起準位(${}^5D_0 = 17200 \text{ cm}^{-1}$ 、 ${}^5D_1 = 19000 \text{ cm}^{-1}$)より十分に高い準位に位置した。図 2 にクロロホルム中に分散させた Eu(III)錯体の発光($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)、励起($1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$)スペクトルを示す。発光スペクトルより、両錯体において類似したシャープな発光帯が 578 nm、592 nm、613 nm、649 nm、698 nm に観測された。

これらの発光帯はそれぞれ Eu(III)の ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 遷移に対応する。また、励起スペクトルよりトリフェニレン配位子の吸収に対応した励起帯が観測されたことからトリフェニレン配位子から Eu(III)へのエネルギー移動が明らかになった(図 2, inset)。この Eu(III)錯体は Eu(III)励起の発光量子収率(Φ_{Eu})は 76%、配位子励起の発光量子収率(Φ_{total})は 63%であった。配位子から Eu(III)イオンへのエネルギー移動効率(η_{sens})は 83%であった。この錯体は固体状態においても高い Φ_{Eu} (64%)、 Φ_{total} (53%)、 η_{sens} (83%)を示した。以上より、超分子的型の相互作用に基づく高い熱耐久性、高輝度発光を示す Eu(III)発光体の開発に成功し、本成果は *Dalton Transaction* 誌に掲載された(DOI:

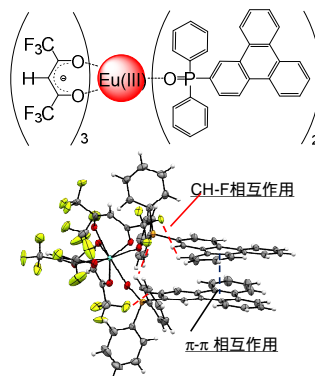


図 1. 合成した Eu(III)錯体

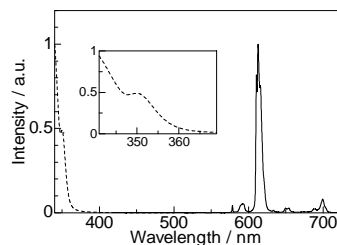


図 2. Eu(III)錯体の発光 (実線)・励起(点線)スペクトル

10.1039/c8dt00883c)。更に本系を拡張して多座型トリフェニレン配位子を利用した感温発光体や π 共役系を拡張することで青色光励起により強発光を示す Eu(III)錯体の開発にも成功している。

(2)希土類錯体においてキラリティーを付与することで大きな円偏光発光特性を付与できることが知られている(L. D. Bari, *Chirality*, **2015**, 27, 1)。申請者は(1)で合成したトリフェニレンを導入したアキラルな Eu(III)錯体を溶液中でエバポレーターの回転をかけながら濃縮することでキラルな超分子が創成できるか検討したところ、困難であった。そこで、キラルな配位子とアキラルな配位子を組み合わせた Eu(III)錯体において、アキラル配位子を変えた時の分光学的解析・電子構造解析を行うことで大きな円偏光発光特性を示す分子の設計・創成を検討した。具体的には配位性のアセトン溶媒中で有機配位子(トリフェニルホスフィンオキシド)の添加量を変化させることで、解析を行った(図 3)。

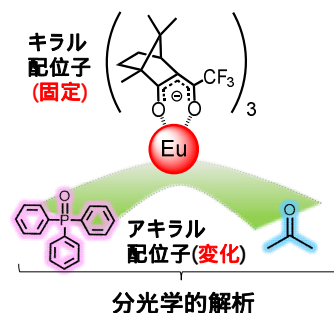


図 3. キラル Eu(III)錯体の研究

Eu(III)の発光遷移は複数あるが($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$; $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)、その中でも大きな円偏光の偏り(g 値が 1 以上)を示す遷移は一つだけである。この遷移は μ の大きさが m の大きさより小さいことが知られている。そのため μ を大きくする設計が重要と考えられる(式 1)。

$$g = \frac{4\mu m}{|\mu|^2 + |m|^2} \quad (1)$$

また Eu(III)周りの環境を加味した電子構造の観点からも、 μ の寄与が大きくなる遷移の方が g 値は大きくなると推察される(図 4)。トリフェニルホスフィンオキシドが配位するとその遷移強度が弱くなる挙動が確認され、アキラル配位子の種類に依存して、 μ の強度が変化することが示唆された。本研究成果は *Scientific reports* に掲載された(DOI: 10.1038/s41598-018-34790-0)。また、Eu(III)イオンと有機配位子が超分子型のような弱い相互作用が働く系で高い円偏光発光を示す傾向も確認されている。

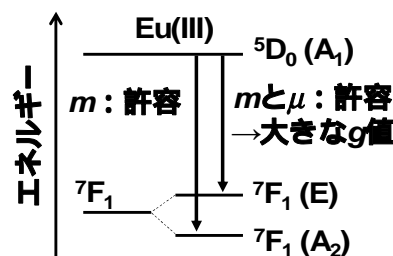


図 4. Eu の結晶場分裂(C_{4v} or D_{2d})

(3) Eu 錯体をはじめとし、希土類錯体における 4f 軌道間の遷移に由来した光物性は結晶場効果により 5d 軌道の影響を受けることが知られている。そのため 5d 軌道が関与する電子構造を明らかにすることは発光性希土類錯体を緻密に設計する手法を構築していく上で極めて重要と考えられる。希土類無機化合物においては真空紫外分光法を用いて 4f-5d 遷移を評価することで電子構造を解析している(P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, 15, 6249)。しかし、希土類錯体では 4f-5d 遷移の確率が有機配位子における π - π^* 遷移の確率よりも大きく下回るため同様の評価を行うことは難しいと考えられる。そこで、申請者は磁気円偏光二色性(MCD)強度が遷移確率だけでなく基底・励起状態の磁気モーメントに相関することに着目し、近紫外領域に 4f-5d 遷移の吸収帯を有する Tb(III)錯体の吸収スペクトルと MCD スペクトルを評価した。図 5 に Tb(tfa)₃(H₂O)₂ (tfa: トリフルオロアセチルアセトナト)の吸収・MCD スペクトルを示す。4f-5d 遷移が生じると考えられる紫外域において tfa の π - π^* 由来の強い吸収帯に隠れて、その吸収帯は観測されなかった。一方、MCD スペクトルでは 220nm、260nm 付近に信号が観測された。これはそれぞれスピン許容、スピン禁制の 4f-5d 遷移に由来していると考えられる。これより検出することが難しい Tb(III)錯体の 4f-5d 遷移を MCD で選択的に検出することに成功した(図 5)。本研究成果は *ChemistrySelect* 誌に掲載された(DOI: 10.1002/slct.201800050)。この MCD 分光法を真空紫外域へ拡張および温度依存性を併せて測定することにより種々の希土類錯体における 5d 軌道の電子構造に関する情報を得ることが期待できる。

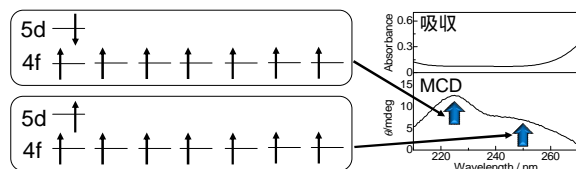


図 5. Tb(tfa)₃(H₂O)₂ の吸収・MCD スペクトル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

1. 【査読有】**Y. Kitagawa***, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa*, A Highly Luminescent Eu(III) Complex Based on Electronically Isolated Aromatic Ring System with Ultralong Lifetime, *Dalton Trans.* Vol. 47, No. 21, PP. 7327-7332 (2018).
2. 【査読有】S. Wada, **Y. Kitagawa***, T. Nakanishi, M. Gon, K. Tanaka, K. Fushimi, Y. Chujo, Y. Hasegawa*, Electronic Chirality Inversion of Lanthanide Complex Induced by Achiral Molecules, *Sci.*

Rep. Vol. 8, PP. 16395 (2018).

3. 【査読有】**Y. Kitagawa***, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa*, An Estimation Method of Metal-Ligand Orbital Mixing in Lanthanide(III) Complexes Using Magnetic Circular Dichroism, *ChemistrySelect* Vol. 3, No. 9, PP. 2646-2648 (2018).

〔学会発表〕(計4件)

1. **北川裕一**、中西貴之、伏見公志、長谷川靖哉、磁気円二色性を用いた Tb(III)錯体の分子軌道解析、2018 年光化学討論会(関西学院大、西宮市) 1P030、2018 年 9 月 5 日~7 日。
2. **北川裕一**、中西貴之、伏見公志、長谷川靖哉、多環芳香族化合物を含むホスフィンオキソ配位子を導入した Eu(III)錯体の光増感発光、2018 年光化学討論会(関西学院大、西宮市) 2C03、2018 年 9 月 5 日~7 日。
3. **北川裕一**、中西貴之、伏見公志、長谷川靖哉、磁気円偏光二色性を用いた希土類錯体の電子軌道解析、錯体化学会第 68 回討論会(仙台国際センター、仙台市)、2PF010、ポスター発表、2018 年 7 月 28 日~30 日。
4. **北川裕一**、和田智志、中西貴之、伏見公志、長谷川靖哉、希土類錯体の 4f-5d 遷移と LMCT 遷移に基づく磁気光学効果の検出、光化学討論会(東北大学、仙台市) 1B17、ポスター発表、2017 年 9 月 4 日~6 日。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：円偏光発光性希土類錯体

発明者：**北川裕一**、和田智志、伏見公志、長谷川靖哉

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：特願 2019-12904

出願年：2019 年 1 月 29 日

国内外の別：国内

名称：希土類化合物、ホスフィンオキソ化合物及び発光体

発明者：**北川裕一**、鈴江郁哉、伏見公志、長谷川靖哉

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：特願 2019-12904

出願年：2018 年 12 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

北海道大学大学院工学研究院 先端材料化学研究室

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

6. 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：長谷川 靖哉

ローマ字氏名：Hasegawa Yasuchika

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。