

平成21年 5月25日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19350034  
 研究課題名 (和文) アームドサイクレン配位子を基盤とする d-f 複核錯体における  
 発光特性の解明  
 研究課題名 (英文) Elucidation of Luminescence Properties of d-f Heteronuclear  
 Complexes based on Armed Cyclen Ligands  
 研究代表者  
 篠田 哲史 (SHINODA SATOSHI)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：00285280

## 研究成果の概要：

アームドサイクレン配位子を活用して希土類イオン(f 金属イオン)と高周期遷移金属イオン (d 金属イオン) を配位した d-f 複核錯体の段階的構築法を開発した。希薄溶液内で形成される安定な4重らせん錯体構造を分光学的測定およびX線構造解析により明らかにした。d-f 複核錯体は、遷移金属錯体由来の強い可視吸収と希土類イオン由来の近赤外発光機能を合わせ持ち、従来と比べて高い可視—近赤外変換効率を示したことから、近赤外センシングやイメージング材料としての有効性が示された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	9,200,000	2,760,000	11,960,000

研究分野：分子認識化学・希土類錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：光物性、希土類錯体、エネルギー移動、近赤外発光、レニウム錯体

## 1. 研究開始当初の背景

希土類発光の中でも、Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> などのイオンによる 900–1600 nm の近赤外領域における発光は、有機分子によって吸収されないため細胞透過性が高く、S/N 比に優れたスペクトルが観測できることから、生体プローブとしての応用が期待される。しかし、希土類イオンの吸光係数が 10 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 以下と小さく、溶液中では配位溶媒分子などによる発光消光されることから、溶液中で利用可能な発光分子が限られていた。希土類発光を得る

ために適切な光捕集機能をもった分子と組み合わせて光増感発光させる手法が注目され、可視光を強く吸収する遷移金属錯体も光増感材として有望視されている。しかし、化学的性質の大きく異なる2種類の金属イオンを正確に配置する金属配位子の合成は困難であり、報告例が非常に少ない状況であった。

研究代表者がこれまでに開発した「アームドサイクレン」型多座配位子は、希土類イオンと安定な錯体を形成し、発光効率を最大限

に高められる性質をもつが、配位子を工夫することにより遷移金属イオンとの複核化が可能となることを見出した。そこで近赤外発光効率の向上を目的とした d-f 複核金属錯体の開発に取り組むこととした。

## 2. 研究の目的

本研究では、様々な遷移金属錯体との相乗効果を利用して、希土類発光の機能性や応用範囲を拡大させるため、d-f 金属錯体間の相互作用が発現する d-f 複核錯体の合成開発を目的とした。遷移金属錯体を利用する理由は以下のとおりである。

(1) 高周期遷移金属錯体の重原子効果による希土類イオン励起効率の増大。(2) 遷移金属錯体の可視 CT 吸収帯を光励起源とする希土類発光の実現。(3) 遷移金属錯体と基質との相互作用を利用した希土類発光センシング系の構築。(4) 高カチオン性錯体のもつ水溶性の利用。

研究内容は以下の5点にまとめられる。

- (1) アームドサイクレン型配位子を用いた d-f 複核錯体の逐次合成法の開発。
- (2) d-f 複核錯体の構造解析と溶液内安定性の決定。
- (3) d-f 複核錯体の分光学的特性の評価。
- (4) d-f 複核錯体の可視—近赤外発光効率の決定。
- (5) 溶液内センシングへの応用。

## 3. 研究の方法

(1) アームドサイクレン型配位子の化学合成。

環状テトラアミン配位子にピリジン環側鎖を導入したアームドサイクレン型8座配位子を合成した。スケールアップが可能となるように合成法を改良し、時間がかかる上、合成収率の低下の原因ともなるカラムクロマトグラフィーによる精製を必要としない方法の開発を行った。化合物の同定は NMR, MS, IR, 元素分析等により行った。

### (2) d-f 複核錯体の構築

アームドサイクレン配位子に希土類塩を作用させ、希土類イオンが包接された錯体をほぼ定量的に単離した。種々の遷移金属イオンを含む塩や錯体と希土類錯体中のピリジン環との錯形成反応を利用して、d-f 複核錯体の合成を行った。アニオン交換や様々な溶媒での再結晶によって生成した複核錯体の単離・精製を行い、単結晶が得られたものについては X 線結晶構造解析を行った。

### (3) 溶液内構造および安定性の評価

反磁性の希土類イオン ( $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ) を利用すると通常の  $^1H$  NMR 測定が可能で

あるため、これにより溶液内での複核錯体の構造を詳細に検討した。配位子構造の高い対称性を壊すことなく、複核錯体が生成しており、いずれの金属イオンも分子性錯体としては高い対称性の配位子場に置かれていることがわかった。

錯体は高カチオン性であり、水などの極性溶媒に溶解性を示す。マクロサイクル効果により、溶液中でも高い安定度を示し、 $\mu M$  以下の濃度でも複核錯体構造を維持することを確認した。

### (4) 可視—近赤外変換効率の決定

d-f 複核錯体について、紫外—可視吸収および発光スペクトル、近赤外発光スペクトルを測定し、遷移金属錯体の可視光吸収により、希土類イオンから近赤外発光が得られることを見出した。それぞれの単核錯体との比較により、d-f 複核錯体化を図ったことにより発光の効率が増大したことを確認した。また、既知の発光物質との比較実験を行い、発光量子収率を決定した。

## 4. 研究成果

本研究により、希土類イオンとレニウム(V)イオンまたは白金(II)イオンを逐次的に錯形成させ d-f 複核錯体を合成できることを見出し、その効率的な合成手法を確立した。アームドサイクレン配位子はすべての希土類イオンに対して適用可能であり、イオン半径の違いにより、レニウムイオンとの相互作用が徐々に変化させることができた。レニウム錯体の吸収帯や振動状態や酸化還元電位は希土類イオンの種類によって系統的に大きく変化した。外部の金属イオンとの相互作用によってこれらの物性を変えられることは、本 d-f 複核錯体の大きな特色である。

配位子構造はシンプルであり、多くの合成段階を必要とせず、大量供給にも適していることから、今後も本配位子を利用して様々な研究の展開を図ることができる。特にこれまで一部の遷移金属錯体のみを対象をしばっていたが、他の遷移金属イオンと希土類イオンとの複合化も本配位子を用いて実現できる可能性が高い。

可視—近赤外変換については、レニウム—ネオジム錯体とレニウム—イッテルビウム錯体が既知物質と比較しても特に高い効率を示し、水溶液中でも低濃度まで近赤外発光が観測であった。有機配位子を用いた希土類錯体の希土類発光は配位子の分子振動によるエネルギー損失が避けがたく、さらに発光効率を高めるには異なるアプローチも必要と考えられるが、溶液内で利用可能であり、市販の分光器で検出可能な近赤外発光錯体が得られたことは意義深い。

本研究で得られた d-f 複核錯体は分子内に複数の錯体キラリティーを内包していることから、不斉識別や不斉増幅などの機能発現が期待できる。錯体の高カチオン性を活用して、溶液中の不斉なアニオン性基質の発光センシングや誘起 CD 検出などへの応用について現在研究を継続している。

#### 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 4 件)

1. S. Shinoda, M. Nishioka, and H. Tsukube, In situ Generation of Fluorescent Macrocyclic Europium(II) Complexes via Zinc Reduction, *J. Alloys Compd.*, in press. 査読あり
2. H. Tsukube, K. Yano, and S. Shinoda, Lanthanide Complex Strategy for Near-Infrared Luminescence Sensing of Glutamic Acid and Related Bio-Targets, *Luminescence*, 23, 274-275 (2008). 査読なし
3. R. K. Mahajan, R. Kaur, S. Shinoda, and H. Tsukube, Lanthanide Metal Complex-based Membrane Electrodes for Sensing of Biological Amino Alcohols, *J. Alloys Compd.*, 451, 578-581 (2008). 査読あり
4. 篠田哲史, 希土類錯体による水溶液中での分子・イオン認識、化学工業—特集／最先端希土類研究と応用、58, 753-757 (2007). 査読なし

[学会発表] (計 17 件)

#### (1) 国際会議

1. H. Tsukube, K. Yano, and S. Shinoda, “Near-Infrared Luminescence Sensing of Amino Acids with Ytterbium Complex Probes”, **The First Asian NIR Symposium**, 平成 20 年 11 月 12 日, 茨城.
2. S. Shinoda and H. Tsukube, “Synergistic Luminescence Functions of d-f Heteronuclear Complexes”, **Yamada Conference 2008**, 平成 20 年 9 月 3 日, 兵庫.
3. S. Shinoda, M. Nishioka, and H. Tsukube, “In Situ Generation of Fluorescent

Macrocyclic Europium(II) Complexes via Zinc Reduction”, **25th Rare Earth Research Conference**, 平成 20 年 6 月 23 日 Tuscaloosa, Alabama, USA.

4. S. Shinoda and H. Tsukube, “Dioxorhenium(V) Complex as a Photo-Sensitizer of Lanthanide Near-Infrared Luminescence”, **The 1st International Symposium on Synergy of Elements**, 平成 19 年 11 月 12 日, 東京.
5. S. Shinoda, H. Sugimoto, and H. Tsukube, “Rhenium Complex as an Efficient Light-harvesting Antenna for Lanthanide Near-infrared Luminescence”, **The 5th International Conference on Rare Earth Development and Applications**, 平成 19 年 8 月 9 日, Baotou, Inner Mongolia, China.
6. S. Shinoda, M. Nishioka, and H. Tsukube, “Anion-dependent Luminescence Properties of Eu(II) Crown Ether Complexes Generated by Chemical Reduction”, **The 5th International Conference on Rare Earth Development and Applications**, 平成 19 年 8 月 9 日, Baotou, Inner Mongolia, China.

#### (2) 国内会議

7. 篠田哲史, 矢野径子, 築部 浩, “d-f 複核錯体間でのキラル伝達とアニオン CD センシングへの応用”, **日本化学会第 89 回春季年会**, 平成 21 年 3 月 29 日, 千葉.
8. (招待講演) 篠田哲史, “希土類錯体の可視・近赤外発光を利用したアニオンのセンシング”, **九州大学 G-COE「分子システム創製ユニット」ワークショップ**, 平成 20 年 12 月 20 日, 福岡.
9. (招待講演) 篠田哲史, “希土類錯体の光機能：溶液内での発光センシング”, **第 58 回錯体化学討論会**, 平成 20 年 9 月 20 日, 石川.
10. 篠田哲史, “遷移金属錯体と希土類錯体の組み合わせによる近赤外発光の高効率化”, **特定領域研究「元素相乗系」第 4 回公開若手コロキウム**, 平成 20 年 9 月 5 日, 北海道.

11. 篠田哲史, 西岡美穂, 築部 浩, “発光性 2 価ユウロピウム錯体の生成に対するアニオン効果”, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 平成 20 年 8 月 5 日, 神奈川.
12. 篠田哲史, 築部 浩, “サイクレン-希土類錯体を基盤とする d-f 複核錯体の構築”, 第 25 回希土類討論会, 平成 20 年 5 月 29 日, 東京.
13. 築部 浩, 矢野径子, 篠田哲史, “イッテルビウム錯体を活用するアミノ酸近赤外発光センシング”, 日本化学会第 88 回春季年会, 平成 20 年 3 月 29 日, 東京.
14. 篠田哲史, 杉本秀樹, 築部 浩, “アームドサイクレン-希土類錯体を基盤とする d-f 複核錯体の発光特性”, 日本化学会第 88 回春季年会, 平成 20 年 3 月 28 日, 東京.
15. 西岡美穂, 篠田哲史, 築部 浩, “添加アニオンに対する Eu(II)錯体の発光応答”, 日本化学会第 88 回春季年会, 平成 20 年 3 月 28 日, 東京.
16. S. Shinoda, M. Nishioka, H. Tsukube, “Luminescence Enhancement of Eu(II)-Cryptand[2.2.2] Complex by Chloride Anion”, 希土類若手研究発表会, 平成 19 年 10 月 11 日, 福岡.
17. 篠田哲史, 杉本秀樹, 築部 浩, “希土類-レニウム複核錯体による効率的な可視-近赤外変換”, 第 24 回希土類討論会, 平成 19 年 5 月 17 日, 福岡.

[図書] (計 3 件)

1. 超分子光センシング, 篠田哲史, 『超分子サイエンス&テクノロジー』, 国武豊喜監修, 有賀克彦, 秋吉一成, 坂本一民, 清水敏美, 鍋島達弥 共編, エヌ・ティー・エス, pp.211-215 (2009)
2. 希土類錯体型分子認識ツールの設計と応用, 築部 浩, 篠田哲史, 『希土類の材料技術ハンドブック』, 足立吟也監修, 足立吟也, 佐々木正元, 吉田紀史共編, エヌ・ティー・エス, pp. 919-925 (2008). ISBN: 978-4-86043-194-5

3. Molecular Recognition with Designed Heterocycles and Their Lanthanide Complexes, S. Mameri, S. Shinoda, and H. Tsukube, **Heterocyclic Supramolecules I (Series: Topics in Heterocyclic Chemistry, Vol. 17)**, Ed. by K. Matsumoto, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, pp. 1-42, (2008). ISBN: 978-3-540-68189-2

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

篠田 哲史 (SHINODA SATOSHI)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号: 00285280

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし