

平成21年3月31日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19850021

研究課題名（和文） ランタノイド錯体複核化による高次 ff 発光機構の発現

研究課題名（英文） Generation of higher-order ff emission mechanism induced by dinuclear lanthanide complexes

研究代表者

大津 英揮（OHTSU HIDEKI）

青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号：80433697

研究成果の概要：ランタノイド(Ln(III))錯体を複核化することによって、単核錯体には見られない、高次の ff 発光特性を生み出すべく、同核・異核二核 Ln(III)錯体の合成・単離を行い、それらの ff 発光特性やエネルギー移動機構に関して検討を行った。その結果、いずれの錯体も配位子の最低励起一重項状態からのエネルギー移動による ff 発光能を有することが判明し、さらには、異核二核 Ln(III)錯体において、Tb(III)から Eu(III)への金属間エネルギー移動の可能性を示唆する結果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,260,000	0	1,260,000
2008年度	1,340,000	402,000	1,742,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	402,000	3,002,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：錯体・ランタノイド・複核・構造・光物性

1. 研究開始当初の背景

ランタノイド(Ln(III))錯体は、5s および 5p の外殻電子に遮蔽された開殻 4f 電子系をもち、典型元素や d ブロック遷移元素のみを含む化合物には見られない特徴的な磁氣的・分光学的性質を示すことから、NMR シフト試薬やキラリティープローブなど化学分野にとどまらず、発光ラベル化剤や MRI 造影剤など、生物や医学の分野でも多彩な Ln(III)錯体が活躍している。これらの Ln(III)錯体にさら

なる機能を誘起させてゆくためには、物性やメカニズムの解明等、学問的基盤を確立することが重要なポイントとなる。中でも、Ln(III)錯体の発光特性に関して、配位子が光アンテナとして機能し、この励起エネルギーが Ln(III)に移動して ff 発光をすることが知られている。この ff 発光は、Ln(III)の 4f 電子が外殻電子に遮蔽されているため、発光色純度が高く鮮明であるという特徴がある。しかしながら、配位子の光励起エネルギーが励起 f 準

位へと選択的に移動し得る有機配位子設計の構築は非常に困難であり、また、Ln(III)のイオン半径は遷移金属のイオン半径に比べて非常に大きいため、Ln(III)錯体は多種多様な配位数をとり、構造の制御が難しいといった扱いにくい面を持っている。さらに、発光効率の向上を考える際には、ff発光効率を下げる水分子や溶媒分子を配位圏から取り除くことも考慮に入れた分子設計が必要になるため、制御や合成の難しさが増す。このことは、これまでの報告の多くが比較的取り扱いやすい単核錯体に留まっているのが現状であることから伺い知ることができる。そこで、本研究では、複核Ln(III)錯体に着目し、複数の同種Ln(III)への同時エネルギー移動によるさらなる強ff発光性や、異なるLn(III)への同時や逐次または選択的エネルギー移動によるff発光など、ff発光の多元・多様化を掲げ、研究を遂行した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、構造制御が難しいLn(III)錯体を同核・異核二核化し、Ln(III)錯体のff発光に多元・多様性を導入する点にある。これまでの多くのff発光性Ln(III)錯体は、[Eu(phen)₂(NO₃)₃] (phen = 1,10-phenanthroline) に代表されるような最も単純な単核構造であり、発光機構に関しても、配位子が光を吸収し、この励起エネルギーがLn(III)に移動するという、いわゆるアンテナ効果により発光をするのみである。今後、複数の同種Ln(III)への同時エネルギー移動によるさらなる強発光性、異種Ln(III)への同時や逐次または選択的エネルギー移動による発光能など、多元・多様性を有する化学種を創製することによって、学術的に大きなインパクトを与えるだけでなく、蛍光プローブ等の応用面で活躍しているLn(III)錯体の設計指針にも多大な貢献が期待できる。

3. 研究の方法

二核化配位子として、H₃L (Tris[4-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-aza-3-butenyl]amine) (図1) を用い、同核・異核二核Ln(III)錯体の合成・単離を行った。この

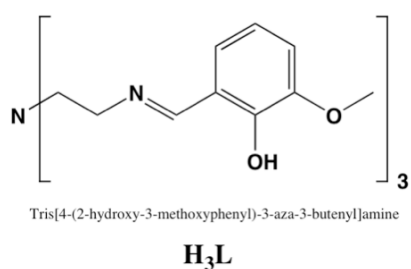


図1 二核化配位子 H₃L の構造

H₃L 配位子は芳香族部位を有しているため、光アンテナとして効率良く機能する可能性を持つと考えられる。また、比較参照のため、対応する単核Ln(III)錯体についても合成・単離を行った。使用するLn(III)としては、単核錯体の場合ではあるが、これまでに国内外や当研究室において情報量のあるTb(III)やEu(III)を用い、検討を行った。

4. 研究成果

同核二核Tb(III), Eu(III)錯体 (LTb₂, LEu₂) や異核二核Eu(III)/Tb(III)錯体(LTbEu)、さらには、比較参照のための対応する単核錯体 (LTb, LEu) についても合成・単離に成功し、すべての錯体の単結晶X線結晶構造解析に成功した (図2)。単核錯体はいずれも7配位

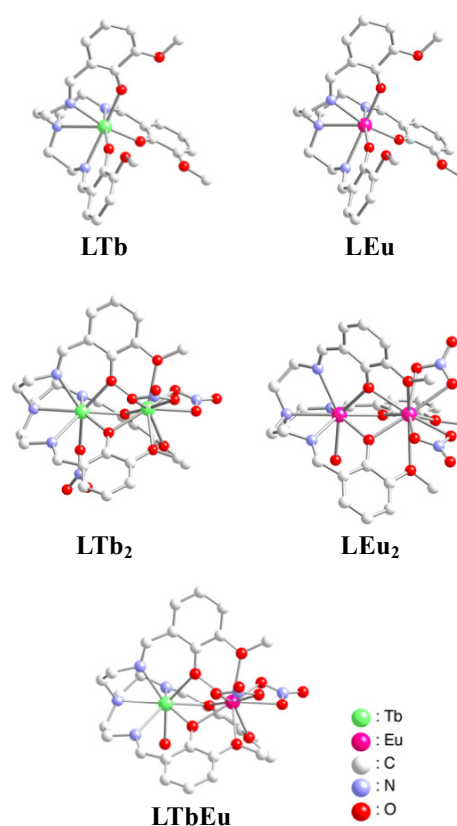


図2 単核、同核・異核二核Ln(III)錯体 (LTb, LEu, LTb₂, LEu₂, LTbEu) の単結晶構造

の歪んだ mono-capped octahedral 構造、同核・異核二核錯体は8配位の dodekahedral 構造と10配位の歪んだ cis-bicapped cube 構造を有していることが判明した。固体状態における発光特性に関しては、配位子のπ-π*遷移に基づく吸収帯 (λ_{max} = 350 nm for LTb and LEu, 370 nm for LTb₂ and LEu₂) を光励起することにより、LTbやLTb₂の場合、Tb(III)の⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅, および⁵D₄→⁷F₄遷移に由来する緑色のff発光がそれぞれ490, 550, および585 nm

付近に、LEu やLEu₂ の場合、Eu(III)の⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁, および ⁵D₀→⁷F₂ 遷移に由来する赤色の ff 発光がそれぞれ 580, 595, および 620 nm 付近に観測され、いずれの錯体も ff 発光を示すことがわかった。また、Eu(III)錯体の場合、二核錯体よりも単核錯体、Tb(III)錯体の場合は単核錯体よりも二核錯体の方がより強く ff 発光を示すことが明らかとなった。この結果は、単核と二核錯体における立体構造の違いに起因して配位子の電子状態に差異が生じるために励起準位エネルギーが変化し、Eu(III)および Tb(III)の励起準位との関係に変化が生じたためであると考えられ、拡散反射スペクトルにより、単核錯体よりも二核錯体の方が配位子の π-π* 遷移が 20 nm ほど blue-shift する結果と矛盾しない。

異核二核錯体である LTbEu の発光挙動に関しては、Dieke のダイアグラムより、Tb(III) から Eu(III)へのエネルギー移動が起こり、多重 ff 発光が期待できる。そこで、77 K において発光スペクトルを測定した結果 (図 3)、

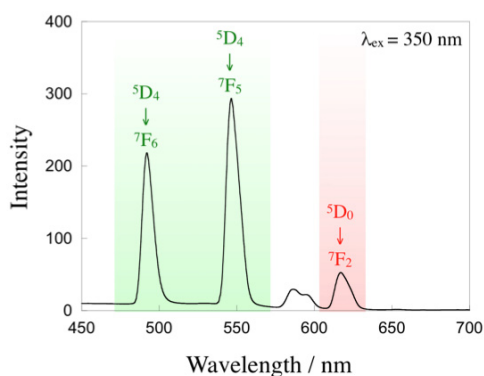


図 3 LTbEu の発光スペクトル

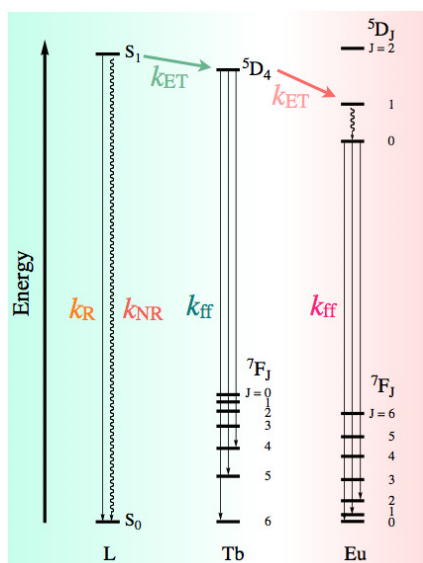


図 4 LTbEu の推定発光メカニズム

Tb(III)と Eu(III)に由来する ff 発光が両方とも観測された。さらに、LTbEu における Tb(III)の ff 発光寿命は、同核二核 Tb(III)錯体(LTb₂)のものよりも約 4 倍短いことから、図 4 に示すように、Tb(III)から Eu(III)への金属間エネルギー移動の可能性を示す結果を得た。

以上のように、本研究において、これまでに殆ど報告例のない同核・異核二核 Ln(III)錯体に着目し、複数の同種 Ln(III)への同時エネルギー移動によるさらなる強 ff 発光性や、異種 Ln(III)への同時や逐次または選択的エネルギー移動による ff 発光能など、単核錯体よりも多元・多様性を有する発光性化学種の創製に成功し、価値ある大きな一歩を踏み出したといえる。今後、このような研究成果を基盤とし、さらに大きく飛躍・発展させるべく、さらなる多元・多様性を有する Ln(III)錯体の異核二核化、さらには電気化学的手法を駆使した異原子価化や異核原子価化に着手し、新たな複合領域的学術基盤の構築は基より、革新的な光機能性材料の設計指針へも多大な貢献が期待できる。

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 8 件)

- 1 Hideki Ohtsu, Tomoya Suzuki, Hajime Ohtsuka, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa, The Unprecedented Role of a Cu^{II} Cryptand in the Luminescence Properties of a Eu^{III} Cryptate Complex, *Monatsh. Chem.*, 140, 2009, in press, 有
- 2 Miki Hasegawa, Shunsuke Kunisaki, Hideki Ohtsu, Franz Werner, Ultra-Thin Emissive Molecular Devices: Polarized Emission of Ln(III) Complex Films, *Monatsh. Chem.*, 140, 2009, in press, 有
- 3 Miki Hasegawa, Ayumi Ishii, Koichiro Furukawa, Hideki Ohtsu, Polarized ff-Emission of Terbium(III) by using the Stretched Polymer Film Technique, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 21, 2008, 333-338, 有
- 4 Tatsuzo Miyagoe, Shoichi Tao, Atsushi Maeda, Hiroyuki Matsuzaki, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroshi Okamoto, Ultrafast Optical Responses in a One-Dimensional Mott Insulator of a Br-Bridged Ni Compound, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 2008, 023711-1-023711-4, 有
- 5 Hideki Ohtsu, Shinya Takaishi, Keita Imamura, Ayumi Ishii, Koji Tanaka, Miki Hasegawa, Masahiro Yamashita, Remarkable Functions of Long-Chain

- Alkyl Groups in Halogen-Bridged Nickel(III) Nanowire Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4425-4428, 有
- 6 Ayumi Ishii, Koji Habu, Shinobu Kishi, Hideki Ohtsu, Tamikuni Komatsu, Keiichi Osaka, Kenichi Kato, Masaki Takata, Miki Hasegawa, Yuzo Shigesato, Novel Emission Properties of Melem Caused by the Heavy Metal Effect of Lanthanides(III) in a LB Film, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, 2007, 804-809, 有
 - 7 Ayumi Ishii, Shinobu Kishi, Hideki Ohtsu, Toshifumi Iimori, Takakazu Nakabayashi, Nobuhiro Ohta, Naoto Tamai, Milan Melnik, Miki Hasegawa, Yuzo Shigesato, Molecular Distortion Effect on ff-Emission in a Pr(III) Complex with 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline, *ChemPhysChem.*, 8, 2007, 1345-1351, 有
 - 8 Shoichi Tao, Tatsuzo Miyagoe, Atsushi Maeda, Hiroyuki Matsuzaki, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroshi Okamoto, Ultrafast Optical Switching by Using Nanocrystals of a Halogen-Bridged Nickel-Chain Compound Dispersed in an Optical Polymer, *Adv. Mater.*, 19, 2007, 2707-2710, 有
- [学会発表] (計 25 件)
- 1 長谷川美貴、榎本小恵、吉村 優、大津英揮、ジャイロ型ネオジウム錯体の発光スペクトル、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学
 - 2 吉村 優、榎本小恵、大津英揮、長谷川美貴、ジャイロ型ユウロピウム錯体の発光機構、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学
 - 3 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ランタニド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 年 9 月 21 日、金沢大学
 - 4 吉村 優、河西 猛、榎本小恵、石井あゆみ、大津英揮、長谷川美貴、ジャイロ型ユウロピウム錯体の発光スペクトル、第 58 回錯体化学討論会、2008 年 9 月 20 日、金沢大学
 - 5 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ランタニド発光の偏光発現、第 58 回錯体化学討論会、2008 年 9 月 20 日、金沢大学
 - 6 Hideki Ohtsu, Akina Watanabe, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa, Luminescence and Electrochemical Properties of Homo- and Hetero-dinuclear Lanthanide Complexes, Third International Minisymposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, 2008 年 9 月 18 日, 青山学院大学
 - 7 Shunsuke Kunisaki, Koichiro Furukawa, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Emission Spectra of Stretched PVA Film coated with Eu(III)-Tb(III)-phen, Third International Minisymposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, 2008 年 9 月 18 日, 青山学院大学
 - 8 Yu Yoshimura, Takeshi Kasai, Sae Enomoto, Ayumi Ishii, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Emission Spectra of a Eu(III) Complex with a Hexadentate Ligand, Third International Minisymposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, 2008 年 9 月 18 日, 青山学院大学
 - 9 長谷川美貴、石井あゆみ、大津英揮、ランタニド錯体を用いた偏光発光 SAM の構造、2008 年光化学討論会、2008 年 9 月 12 日、大阪府立大学
 - 10 長谷川美貴、大津英揮、河西 猛、吉村 優、榎本小恵、架橋型ビビリジンを配位子としたユウロピウム錯体の発光スペクトル、2008 年光化学討論会、2008 年 9 月 11 日、大阪府立大学
 - 11 吉村 優、河西 猛、榎本小恵、石井あゆみ、大津英揮、長谷川美貴、ジャイロ型ユウロピウム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 年 8 月 6 日、北里大学
 - 12 國崎俊介、古川紘一郎、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 年 8 月 6 日、北里大学
 - 13 大津英揮、鈴木智也、石井あゆみ、長谷川美貴、発光性ランタニド異核三核錯体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 年 8 月 5 日、北里大学
 - 14 長谷川美貴、石井あゆみ、大津英揮、LB 膜法によるユウロピウム錯体の ff 発光偏光変調、第 25 回希土類討論会、2008 年 5 月 29 日、タワーホール船堀
 - 15 長谷川美貴、石井あゆみ、大津英揮、薄膜化による発光性錯体分子の偏光変調と構造、文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク/重点ナノテクノロジー支援放射光利用研究成果報告会、2008 年 5 月 7 日、メルパルク大阪
 - 16 長谷川美貴、石井あゆみ、古川紘一郎、大津英揮、延伸高分子膜上の発光性ユウロピウム錯体の偏光と構造、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学

- 17 大津英揮、渡辺昭奈、石井あゆみ、長谷川美貴、同核・異核ランタニド錯体の発光メカニズムと酸化還元挙動、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学
- 18 石井あゆみ、重里有三、藤田未歩、丸山裕加、杉田高啓、大津英揮、長谷川美貴、発光性ユウロピウム LB 膜の構造と偏光特性、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 28 日、立教大学
- 19 石井あゆみ、藤田未歩、丸山裕加、杉田高啓、大津英揮、長谷川美貴、重里有三、積層型有機薄膜内におけるユウロピウムの偏光発光特性、日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月 27 日、首都大学東京
- 20 大津英揮、渡辺昭奈、石井あゆみ、長谷川美貴、発光性同核・異核二核ランタニド錯体の合成と性質、日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月 27 日、首都大学東京
- 21 長谷川美貴、古川紘一郎、石井あゆみ、大津英揮、宇留賀朋哉、高田昌樹、延伸高分子膜上の希土類錯体発光と構造、第 57 回錯体化学討論会、2007 年 9 月 26 日、名古屋工業大学
- 22 石井あゆみ、杉田高啓、丸山裕加、大津英揮、長谷川美貴、重里有三、Eu(III) の偏光 ff 発光に対する新規分子膜フィルターの効果、2007 年光化学討論会、2007 年 9 月 26 日、信州大学
- 23 大津英揮、渡辺昭奈、石井あゆみ、長谷川美貴、三脚型多座配位子を有する同核・異核二核ランタニド錯体の合成と発光特性、第 57 回錯体化学討論会、2007 年 9 月 25 日、名古屋工業大学
- 24 石井あゆみ、藤田未歩、丸山裕加、杉田高啓、大津英揮、長谷川美貴、重里有三、LB 法を用いた積層型ランタニド発光膜の構造と発光制御、第 20 回配位化合物の光化学討論会、2007 年 8 月 7 日、シーサイドホテル舞子ビラ神戸
- 25 長谷川美貴、石井あゆみ、大津英揮、phen を配位子に用いた希土類配位化合物の発光およびエネルギー緩和メカニズム、第 24 回希土類討論会、2007 年 5 月 17 日、九州大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大津 英揮 (OHTSU HIDEKI)
青山学院大学・理工学部・助教
研究者番号：80433697