

学位論文題名

近赤外領域に強発光を示すイッテルビウム錯体に関する研究

学位論文内容の要旨

発光材料は照明やディスプレイおよび光情報通信分野における重要な機能物質であり、新たな発光材料の創成は光科学技術の進展と現代の社会生活向上において重要である。特に、発光性分子はポリマーをはじめとする有機媒体への分散が容易であることから、新たな発光材料として注目を集めている。発光性分子には、紫外および可視光領域に発光を示す物質が多く報告されているが、近赤外領域に発光を示す分子の報告例は少ない。近赤外領域に発光を示す分子は、発光の不可視性や物質透過性の高さからセキュリティ分野やバイオイメージング分野および光情報通信分野での応用に期待がもたれている。

ここで、私は近赤外発光分子としてイッテルビウム (Yb) 錯体に着目した。Yb 錯体は希土類錯体の一種であり、およそ $1\ \mu\text{m}$ の近赤外領域に発光を示す。この Yb 錯体は他の近赤外発光性分子とは異なり、可視域に大きな吸収帯を持たない。そのため可視領域において無色の Yb 錯体は新たなセキュリティインクへの応用が期待されている。しかし、従来の Yb 錯体に関する研究は錯体化学の視点を中心とした研究が多く、材料化学に関する報告例はない。また、これまで報告されてきた Yb 錯体の発光量子収率 3 パーセント未満と低く、材料応用を指向した Yb 錯体の強発光化が重要な課題であった。

本研究では Yb 錯体の材料展開を目指し、ポリマー媒体中における Yb 錯体と光増感配位子の配位反応を応用した発光材料開発に取り組んだ。次に、Yb 錯体の本質的な強発光化を目的として、低振動型配位子で構成された新規 Yb 錯体の合成と近赤外発光特性評価を行った。さらに、Yb 錯体の光増感発光増大を目的として、Pt 錯体を光増感配位子とした低振動型 Yb 錯体の開発を行った。

第一章では、現代の光科学技術における発光材料の重要性について概述した。また、発光材料のひとつである発光性分子について説明し、なかでも近赤外発光を示す分子の特徴と、セキュリティインクに代表される用途について述べた。次に、近赤外発光性分子のひとつである Yb 錯体の特徴と研究の歴史、従来研究の問題点について概述し、本研究の目的を記した。

第二章では、ポリマー薄膜中における光増感配位子と Yb 錯体の配位反応を用いた近赤外材料の開発を目的とした。Yb 錯体の近赤外発光は光増感配位子の励起と配位子からの光増感エネルギー移動により誘起される。この Yb 錯体の光増感発光には光増感配位子と Yb イオンが配位する必要がある。この光増感配位子と Yb イオンの配位反応を固体媒体中で制御することにより、配位反応による情報書込みと紫外光励起による近赤外発光情報読出しが可能となる。本研究では、熱に安定な剛直構造を有するジピリドフェナジン (dip) 配位子と低振動構造が報告されている Yb(pms)₃ 錯体を含む PMMA 薄膜を作製し、その近赤外発光特性と熱応答性について検討した。作製した PMMA 薄膜の紫外吸収スペクトルを測定したところ、dip 配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯を確認した。この吸収帯を 370 nm の光で励起したところ、Yb イオン由来の近赤外発光が観測された。この近赤外発光強度は薄膜の加熱処理時間に伴い増大した。このことから、PMMA の熱拡散

による配位反応の促進に成功した。本研究の成果は熱を用いた情報書込みと近赤外発光読出し機能を有する新しい情報記録材料の開発に寄与するものと考えられる。

第三章では、Yb 錯体の近赤外領域における発光量子収率の増大を目的とした。これまで報告されてきた Yb 錯体の発光量子収率は 3 パーセント未満であり、この低い発光量子収率は配位子の高振動な C-H 結合振動 (3000 cm^{-1}) を介した無輻射失活過程によるものと考えられる。この無輻射失活過程の抑制する配位子として、ホスフィンオキシド ($\text{P}=\text{O}$: 1200 cm^{-1}) やアセチルアセトナート ($\text{C}=\text{O}$: 1600 cm^{-1}) といった低振動な配位座を有する配位子の利用が知られている。本研究では Yb 錯体の強発光化を目的として、これら二種類の低振動型配位子で構成される新規 Yb 錯体の合成と発光特性評価を行った。合成した Yb 錯体は、IR, 元素分析、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。これらの Yb 錯体の発光寿命は $39 - 55\ \mu\text{s}$ と長く、算出された発光量子収率の値 ($8.4 - 9.2$ パーセント) は従来報告されてきた C-H 結合を構造中に含む Yb 錯体の中で最高値であった。これは錯体を構成する二種類の配位子の低振動構造および組成が Yb イオン中心の無輻射失活過程を効果的に抑制したためと考えられる。本結果から、二種類の低振動型配位子の導入による Yb 錯体の近赤外強発光化を達成した。

第四章では、UV-LED などの一般的な光源を Yb 錯体の光励起に使用可能にすべく、Yb 錯体の励起波長の長波長化を目的とした。この励起波長の長波長化を実現するために、ホスフィンオキシド ($\text{P}=\text{O}$) に光増感部位を導入する試みを検討した。この $\text{P}=\text{O}$ 配位子に導入する光増感種には、励起エネルギー移動に必要な三重項励起状態を高効率に生成するりん光性錯体が望ましい。本研究では、 $\text{P}=\text{O}$ 配位座を有する新規 Pt 錯体を合成し、Pt 錯体と Yb 錯体の溶液中での錯形成と $\text{Pt} \rightarrow \text{Yb}$ エネルギー移動について評価を行った。新規に合成した Pt 錯体の構造は NMR, 元素分析、単結晶 X 線構造解析により行った。次に、溶液中における Pt 錯体配位子と Yb 錯体の錯形成を検討するため、吸収スペクトルを用いた滴定実験を行った。その結果、Pt 錯体と Yb 錯体は溶液中の平衡反応で錯体を形成しており、混合溶液中に複数種類の錯体が存在していることが示唆された。ここで、Pt 錯体配位子と Yb 錯体の混合比が 1:1 の溶液に 400 nm の光を照射したところ、近赤外領域に Yb 錯体由来の近赤外発光を観測した。このことから、この溶液において Pt 錯体配位子から Yb 錯体への光増感エネルギー移動を達成した。これらの結果から、 $\text{P}=\text{O}$ を介した Pt-Yb エネルギー移動が 400 nm 励起による近赤外発光に有効であることが明らかになった。

第五章では、本論文の内容を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷川 靖 哉
副 査 教 授 吉 川 信 一
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

学 位 論 文 題 名

近赤外領域に強発光を示すイッテルビウム錯体に関する研究

発光材料は照明やディスプレイおよび光情報通信分野における重要な機能物質であり、新たな発光材料の創成は光科学技術の進展と現代の社会生活向上において重要である。特に、発光性分子はポリマーをはじめとする有機媒体への分散が容易であることから、新たな発光材料として注目を集めている。発光性分子には、紫外および可視光領域に発光を示す物質が多く報告されているが、近赤外領域に発光を示す分子の報告例は少ない。近赤外領域に発光を示す分子は、発光の不可視性や物質透過性の高さからセキュリティ分野やバイオイメージング分野および光情報通信分野での応用に期待がもたれている。

本論文は、近赤外発光分子として強発光性のイッテルビウム (Yb) 錯体の研究に関するものである。この Yb 錯体は他の近赤外発光性分子とは異なり、可視域に大きな吸収帯を持たないため、可視領域において無色の Yb 錯体は新たなセキュリティインクへの応用が期待されている。しかし、従来の Yb 錯体に関する研究は錯体化学の視点を中心とした研究が多く、材料化学に関する報告例はない。また、これまで報告されてきた Yb 錯体の発光量子収率 3 パーセント未満と低く、材料応用を指向した Yb 錯体の強発光化が重要な課題であった。本論文では Yb 錯体の材料展開を目指し、ポリマー媒体中における Yb 錯体と光増感配位子の配位反応を応用した発光材料開発に取り組み、Yb 錯体の本質的な強発光化を目的として、低振動型配位子で構成された新規 Yb 錯体の合成と近赤外発光特性評価を行った。さらに、Yb 錯体の光増感発光増大を目的として、Pt 錯体を光増感配位子とした低振動型 Yb 錯体の開発を行った。

本論文では、ポリマー薄膜中における光増感配位子と Yb 錯体の配位反応を用いた近赤外材料の開発のため、熱に安定な剛直構造を有するジピリドフェナジン (dip) 配位子と低振動構造が報告されている Yb(pms)₃ 錯体を含む PMMA 薄膜を作製し、その近赤外発光特性と熱応答性について検討している。作製した PMMA 薄膜の紫外吸収スペクトルを測定したところ、dip 配位子の π - π^* 遷移に由来する吸収帯を確認され、吸収帯を光励起することにより、Yb イオン由来の近赤外発光が観測された。この近赤外発光強度は薄膜の加熱処理時間に伴い増大したことから、PMMA の熱拡散による配位反応の促進に成功した。本研究の成果は熱を用いた情報書込みと近赤外発光読出し機能を有する新しい情報記録材料の開発に寄与するものと考えられる。

次に、Yb 錯体の近赤外領域における発光量子収率の増大を目的として、ホスフィンオキシドとアセチルアセトナートの低振動型配位子で構成される新規 Yb 錯体の合成と発光特性評価を行った。合成した Yb 錯体の発光寿命は 39 - 55 μ s と長く、算出された発光量子収率の値 (8.4 - 9.2 パーセ

ント)は従来報告されてきた C-H 結合を構造中に含む Yb 錯体の中で最高値であった。本結果から、二種類の低振動型配位子の導入による Yb 錯体の近赤外強発光化を達成している。

さらに、紫外 LED による Yb 錯体の光励起波長の長波長化を実現するために、ホスフィンオキシドに光増感部位を導入を行った。ここで、ホスフィンオキシド配位座を有する新規 Pt 錯体を合成し、Pt 錯体と Yb 錯体の溶液中での錯形成と Pt から Yb エネルギー移動について評価を行った。まず溶液中における Pt 錯体配位子と Yb 錯体の錯形成を検討するため、吸収スペクトルを用いた滴定実験を行い、Pt 錯体と Yb 錯体は溶液中において複数種類の錯体形成を確認した。Pt 錯体配位子と Yb 錯体の混合比が 1 : 1 の溶液に 400 nm の光を照射し、近赤外領域に Yb 錯体由来の近赤外発光を観測した。このことから、この溶液において Pt 錯体配位子から Yb 錯体への光増感エネルギー移動を達成した。これらの結果から、ホスフィンオキシド部位を介した Pt-Yb エネルギー移動が 400nm 励起による近赤外発光に有効であることを明らかにしている。

これを要するに、著者は、イッテルビウム錯体の強発光および材料化に関する新規知見を得たものであり、光機能材料の新規開発に関して貢献するところ大なるものがある。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。