

学位論文題名

Study on Control of Coordination Structures and
Photophysical Properties of Lanthanide(III) Complexes
with Phosphine Oxide Ligands(ホスフィンオキシド配位子を有する希土類錯体の配位構造制御と光機能化
に関する研究)

学位論文内容の要旨

光科学技術は情報通信分野や計測分野および医療、環境、エネルギー変換分野を支える重要な科学領域である。現代の光科学技術をさらに発展させるためには、光の持つ特性を自在に操る光機能物質の開発が鍵となる。この光機能物質の中でも、私は希土類を含む発光性分子である希土類錯体に着目した。この希土類錯体は、1) スペクトルの半値幅が狭く色純度の高い発光を示す、2) 長い発光寿命を有する、3) レーザー発振に有効な強発光状態を生成しやすいなどの特徴を有していることから、ディスプレイ、生体蛍光ラベル、レーザーなどへの潜在的な応用の可能性を秘めており、近年光機能性希土類錯体の開発に大きな注目が集まっている。

私はこの希土類錯体の強発光化に着目した。このためには、無放射失活過程を支配する配位子の振動構造、電子遷移を許容化する配位幾何学構造の考慮が重要と考えられる。振動構造に関しては、長谷川らが低振動構造を有する希土類錯体を用いて強発光化に成功している。幾何学構造による電子遷移許容化に関しては、Judd と Ofelt ちによって提唱された理論に基づいた非対称型希土類錯体がいくつか報告されているが、希土類錯体を強発光へ導くための最適な非対称構造は、現在も明らかにされていない。

本研究では低振動型配位子から構成される、強発光性希土類錯体を高機能化することを目的とした。具体的には、実際の発光材料への応用を目指して希土類錯体ポリマーを構築し、熱耐久性・温度センシング能の付与を試みた。さらに、希土類錯体を本質的に強発光化させるための知見を得ることを第二の目的とした。そのための戦略として、新規な非対称構造の探索を行い、構造と光物性の相関の解明を目指した。

第一章では、現代の光科学技術における光機能性物質の重要性について概述した。また、光機能物質の一つである希土類錯体の特徴と研究の歴史、従来研究の問題点について説明し、本研究の目的を記した。

第二章では、希土類錯体の熱耐久性の向上を目指し、希土類錯体ポリマーの開発に取り組んだ。これまで優れた熱耐久性を有する希土類錯体ポリマーが数多く報告されてきたが、その発光量子収率は 10% 前後と低く、材料応用を指向した錯体ポリマーの強発光化が重要な課題であった。本研究では、低振動型配位子であるホスフィンオキシドとヘキサフルオロアセチルアセトン (hfa) 配位子から構成される強発光性希土類錯体自体をポリマー化することにより、強発光特性と熱耐久性を両立させることを目的とした。この希土類錯体ポリマーについて X 線結晶構造解析を行ったところ、二つの Eu(III) イオンをホスフィンオキシド配位子が架橋した一次元の配位高分子構造を形成していることが明らかとなった。熱重量分析の結果、従来型 Eu(III) 錯体の分解温度は 230 °C であったのに対し、希土類錯体ポリマーでは 300 °C 以上と見積もられ、高い構造安定性を持っていることがわかった。光物性評価の結果、各錯体ポリマーは従来型 Eu(III) 錯体とほぼ同等の強発光特性を示した。このことから、錯体ポリマーを形成することにより高い熱耐久性と強発光特性を同時に実現した。

第三章では、希土類錯体ポリマーのさらなる光機能化として、温度センシング能の付与を試みた。温度センシング能を示す分子として、hfa 配位子を有する Tb(III) 錯体が報告されているが、従来の Tb(III) 錯体では温度の計測可能な範囲が 10~50 °C と狭いことが問題であった。本研究では第二章で得られた知見を応用し、希土類錯体ポリマーの熱耐久性と Tb(III) 錯体の温度センシング能を組み合わせることで幅広い温度計測範囲に対応する新しい温度センサーの開発を目的とした。このコンセプトを基に、Tb(III) と Eu(III) を混合した新規な希土類錯体ポリマーを合成した。この希土類錯体ポリマーについて、温度を -70 °C から 230 °C まで段階的に変化させながら発光スペクトルを測定したところ、Eu(III) と Tb(III) 発光強度比 (IEu / ITb) は、温度上昇に伴って増加した。すなわち、この混合ポリマーは幅広い温度計測範囲 (-70 °C ~ 230 °C) を有する温度センサーとなることが分かった。

第四章から第六章では、希土類錯体の本質的な強発光化に取り組んだ。これまで、希土類錯体の配位構造は八配位型スクエア・アンチプリズム構造が一般的とされてきたが、第四章ではホスフィンオキシド三座配位子を用いることで、九配位型キャップドスクエア・アンチプリズム構造を構築し、錯体の幾何学対称性を低下させることを着想した。このコンセプトを基に、新規な九配位型 Eu(III) 錯体を合成した。光物性評価の結果、従来の八配位型 Eu(III) 錯体よりも、放射速度定数が増加することがわかった。本研究により、Eu(III) 錯体の発光特性がより非対称な九配位型構造によって向上することを初めて実証した。

第五章では、オキソ連結部位を有する新規な Eu(III) 錯体を合成した。この Eu(III) 錯体の X 線結晶構造解析と shape measure 計算から配位構造の帰属を行った。その結果、この Eu(III) 錯体は従来のスクエア・アンチプリズム構造より対称性の低い配位構造である、トリゴナル・ドデカヘドロン構造を形成していることが明らかとなった。この幾何学構造は発光性希土類錯体において初めての報告例となる。ドデカヘドロン構造を有する Eu(III) 錯体の発光量子収率は 67% と見積もられ、これはスクエア・アンチプリズム構造を有する Eu(III) 錯体 (55%) よりも優れた値であった。また放射速度定数は向上し、無放射速度定数は低下した。このドデカヘドロン構造の形成が Eu(III) 錯体の強発光を導くために重要であることが、shape measure 計算により初めて明らかとなった。

第六章では、無放射速度定数が低下した原因を究明するため、スクエア・アンチプリズムとドデカヘドロン構造を有する二つの Eu(III) 錯体について、極性の異なる様々な有機溶媒中における発光特性評価を行った。その結果、このドデカヘドロン構造は従来のスクエア・アンチプリズム構造に比べて分解が起こりにくく安定な構造であり、その安定構造が励起状態からの振動失活過程を抑制していることが分かった。

最後に、第七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 安 住 和 久
副 査 教 授 加 藤 昌 子
副 査 教 授 長 谷 川 靖 哉

学位論文題名

Study on Control of Coordination Structures and Photophysical Properties of Lanthanide(III) Complexes with Phosphine Oxide Ligands

(ホスフィンオキシド配位子を有する希土類錯体の配位構造制御と光機能化
に関する研究)

光科学技術は情報通信分野や計測分野および医療、環境、エネルギー変換分野を支える重要な科学領域である。現代の光科学技術をさらに発展させるためには、光の持つ特性を自在に操る光機能物質の開発が鍵となる。この光機能物質の中でも、希土類錯体はスペクトルの半値幅が狭く色純度の高い発光を示す、長い発光寿命を有する、レーザー発振に有効な強発光状態を生成しやすいなどの特徴を有していることから、ディスプレイ、生体蛍光ラベル、レーザーなどへの潜在的な応用の可能性を秘めており、近年、光機能性希土類錯体の開発に大きな注目が集まっている。

この希土類錯体を実際の発光材料へと応用するためには、その強発光化が重要となる。このためには、無放射失活過程を支配する配位子の振動構造、電子遷移を許容化するための配位幾何学構造の考慮が必要である。振動構造に関しては、低振動配位子を有する希土類錯体を用いて強発光化に成功した例が数多く報告されている。しかし、幾何学構造による電子遷移許容化に関しては十分な検討が行われておらず、希土類錯体を強発光へ導くための最適な配位幾何学構造は、現在も明らかにされていない。

そこで本研究では、低振動型配位子から構成される、強発光性希土類錯体を高機能化することを目的とした。具体的には、実際の発光材料への応用を目指して希土類錯体ポリマーを構築し、熱耐久性、温度センシング能の付与を試みた。さらに、希土類錯体を本質的に強発光化させるための知見を得ることを第二の目的とした。そのための戦略として、新規な非対称構造の探索を行い、構造と光物性の相関の解明を目指した。

本論文は、第一章から第七章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第一章では、現代の光科学技術における光機能性物質の重要性について概述した。また、光機能物質の一つである希土類錯体の特徴と研究の歴史、従来研究の問題点について説明し、本研究の目的を記した。

第二章では、希土類錯体の熱耐久性の向上を目指し、希土類錯体ポリマーの開発に取り組んだ。これまで優れた熱耐久性を有する希土類錯体ポリマーが数多く報告されてきたが、その発光量子収率は10パーセント前後と低く、材料応用を指向した錯体ポリマーの強発光化が重要な課題であった。本研究では、低振動型配位子であるホスフィンオキシドとヘキサフルオロアセチルアセトン (hfa) 配位子から構成される強発光性希土類錯体自体をポリマー化することにより、強発光特性と熱耐久性を両立させることを目的とした。この希土類錯体ポリマーについてX線結晶構造解析を行ったところ、二つのEu(III)イオンをホスフィンオキシド配位子が架橋した一次元の配位高分子構造を形成していることが明らかとなった。熱重量分析の結果、従来型Eu(III)錯体の分解温度は230度であったのに対し、希土類錯体ポリマーでは300度以上と見積もられ、高い構造安定性を持っていることがわかった。光物性評価の結果、各錯体ポリマーは従来型Eu(III)錯体とほぼ同等の高い発光量子収率を示した(70—83パーセント)。このことから、錯体ポリマーを形成することにより高い熱耐久性と強発光特性を同時に実現した。

第三章では、希土類錯体ポリマーのさらなる光機能化として、温度センシング能の付与を試みた。温度センシング能を示す分子として、hfa配位子を有するTb(III)錯体が報告されているが、従来のTb(III)錯体では温度の計測可能な範囲が10—50度と狭いことが問題であった。本研究では第二章で

得られた知見を応用し、希土類錯体ポリマーの熱耐久性と Tb(III) 錯体の温度センシング能を組み合わせることで幅広い温度計測範囲に対応する新しい温度センサーの開発を目的とした。このコンセプトを基に、Tb(III) と Eu(III) を混合した新規な希土類錯体ポリマーを合成した。この希土類錯体ポリマーについて、温度を -70 度から 230 度まで段階的に変化させながら発光スペクトルを測定したところ、Eu(III) と Tb(III) 発光強度比は温度上昇に伴って増加した。すなわち、この混合ポリマーは幅広い温度計測範囲 (-70 度から 230 度) を有する温度センサーとなることが分かった。

第四章から第六章では、希土類錯体の本質的な強発光化について検討を行った。これまで、希土類錯体の配位構造は八配位型スクエア・アンチプリズム構造が一般的とされてきたが、第四章ではホスフィンオキシド三座配位子を用いることで、九配位型キャップドスクエア・アンチプリズム構造を構築し、錯体の幾何学対称性を低下させることを着想した。このコンセプトを基に、新規な九配位型 Eu(III) 錯体を合成した。光物性評価の結果、従来の八配位型 Eu(III) 錯体よりも、放射速度定数が増加することがわかった。本研究により、Eu(III) 錯体の発光特性がより非対称な九配位型構造によって向上することを初めて実証した。

第五章では、オキソ連結部位を有する新規な Eu(III) 錯体を合成した。この Eu(III) 錯体の X 線結晶構造解析と shape measure 計算から配位構造の帰属を行った。その結果、この Eu(III) 錯体は従来のスクエア・アンチプリズム構造より対称性の低い配位構造である、トリゴナル・ドデカヘドロン構造を形成していることが明らかとなった。この幾何学構造は発光性希土類錯体において初めての報告例となる。ドデカヘドロン構造を有する Eu(III) 錯体の発光量子収率は 67 パーセントと見積もられ、これはスクエア・アンチプリズム構造を有する Eu(III) 錯体 (55 パーセント) よりも優れた値であった。また放射速度定数は向上し、無放射速度定数は低下した。このドデカヘドロン構造の形成が Eu(III) 錯体の強発光を導くために重要であることが、shape measure 計算により初めて明らかとなった。

第六章では、無放射速度定数が低下した原因を究明するため、スクエア・アンチプリズムとドデカヘドロン構造を有する二つの Eu(III) 錯体について、極性の異なる様々な有機溶媒中における発光特性評価を行った。その結果、このドデカヘドロン構造は従来のスクエア・アンチプリズム構造に比べて分解が起こりにくく安定な構造であり、その安定構造が励起状態からの振動失活過程を抑制していることが分かった。

第七章では、本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者は低振動型配位子を有する希土類錯体の配位構造を制御するという新しい取り組みにより、希土類錯体の熱耐久性および発光特性を向上させることに成功した。本論文で得られた知見は、希土類錯体の発光材料への応用展開に大きな指針を与えた一方、希土類の光化学、錯体化学分野の進展に貢献するところ大である。

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。