

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410074

研究課題名(和文) ガドリニウム3価錯体の光機能開拓

研究課題名(英文) Development of gadolinium(III) complexes with novel photo-functions

研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：70377399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガドリニウム3価錯体の光機能を開拓することを目的に、新規なガドリニウム3価錯体の設計・合成を中心に研究を進めた。その結果、フェニル基を導入したガドリニウム3価錯体が、結晶状態で室温リン光を示すことを見出した。また、その発光色は、結晶の調整時に極微量の有機物を添加することで制御可能であることを明らかにした。さらに、新規に合成したガドリニウム3価錯体の光物性に関する知見を利用して、優れた酸素応答機能を有する新規発光性ランタニド3価錯体の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to explore novel photo-functions of gadolinium(III) complexes, we have focused on the design and synthesis of new gadolinium(III) complexes. As a result, it was found that a gadolinium(III) complex with phenyl units shows room temperature phosphorescence in the crystalline state. We also clarified that the luminescence color can be controlled by doping trace amounts of organic compound at the time of crystal preparation. In addition, we have succeeded in developing new luminescent lanthanide(III) complexes with excellent oxygen response function by using the findings of photo-physical properties of newly synthesized gadolinium(III) complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：合成化学 光物性 ランタニド

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀は光の時代と言われ、光機能性分子の開発およびその機能の探求は、次世代の表示材料や記憶材料の根幹をなす基礎研究としてだけでなく、光エネルギーの有効活用によるエネルギー・環境問題の解決といった観点からも重要な研究課題である。研究開始当初、金属錯体の光機能に関する研究が注目されており、錯体化学と光化学の融合により創出される研究に強い関心が集まっていた。しかしながら、研究対象となっている金属原子および配位子は限られており、新しい分子システムによる多角的な研究が必要な状況であった。

このような中、申請者は、独自に開発した「1,4,7-トリアザシクロノナン(TACN)を基本骨格とする6座配位子」を用いて合成したガドリニウム3価錯体が(図1、左)、「光照射と酸素添加によって発光色が可逆に変化する」という珍しい現象を示すことを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8722-8725 (2013))。この時点で、光照射による色変化が、配位子由来の「蛍光(青色)」から「リン光(赤色)」への変化に起因することなどを明らかにしていた。しかし、申請者が見つけた現象が一般性・拡張性を有し、新規な材料の創製に繋がる現象であるのかは明らかになっていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、独自に発見した「ガドリニウム3価錯体が示す可逆な光応答性の発光現象」を手掛かりに、ガドリニウム3価錯体の光機能を開拓するものである。研究期間内(3年間)に、本現象を支える諸光物性と分子構造との相関を明らかにし、新規な光機能材料創製の基礎(分子設計指針)を確立することを目指した。具体的には、新規なガドリニウム3価錯体の設計・合成を中心にして研究を展開した。

## 3. 研究の方法

目標を達成するため、下記3つの項目を設定して効率的に研究を進めた。

## (項目1)

新規錯体の設計・合成：縮合多環式芳香族および基本骨格として用いたTACNの役割に着目した。具体的には、ピレニル基をフェニル基に置換したり、TACNを1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(Cyclen)に置換したりした。

## (項目2)

項目1で合成した錯体の光物性を解明：発光量子収率、発光寿命、温度/励起波長依存性に着目した。

## (項目3)

応用を視野に入れた光物性の解明・制御：得られた結果を項目1にフィードバックして分子構造・光物性制御を試みた。

## 4. 研究成果

(1) 結晶状態で室温リン光を示すガドリニウム3価錯体の発見

プロトタイプのカトリニウム3価錯体におけるピレニル基部分の役割を明らかにする目的で、ピレニル基をフェニル基で置換した錯体 **1\_Gd** を合成した(図1、右)。

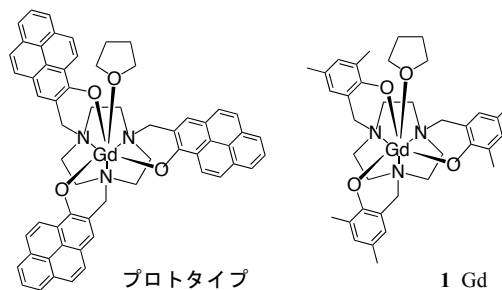


図1 本研究の発端となったプロトタイプのカトリニウム錯体と新規に合成したピレニル基をフェニル基で置換した錯体 **1\_Gd**。

その結果、プロトタイプで見られた溶液中での室温リン光の発光色を、赤色から青色に変化させることができた。また、プロトタイプに見られた「光照射と酸素添加による可逆な光応答現象」も錯体 **1\_Gd** において確認できた。すなわち、本配位子系の縮合多環式芳香族部分を置換することによって、光応答現象を損なうことなく容易に発光色を制御することができた。このことは、プロトタイプで観測された特異な現象が、TACNを基本骨格とする6座の本配位子系において、一般性のある現象であることを示している。また、ガドリニウム3価錯体における配位子からのリン光は、通常、低温下での測定によって初めて観測できるものである。本錯体において、容易に室温リン光が観測できたのは、ガドリニウムイオンの重原子効果に加えて、配位子のキレート効果が大きく関与していると考えられることができる。

さらに興味あることには、新規に合成した錯体 **1\_Gd** が、通常、観測困難な「空気下・室温・結晶状態」でもリン光を示すことを発見した。一般に、溶液中で室温リン光を示す化合物であっても、結晶状態では密接した分子間の相互作用によって励起状態がクエンチされ、リン光を観測するのは極めて困難であることが知られている。単結晶X線構造解析の結果、錯体 **1\_Gd** の結晶中では、リン光が消光する原因となるフェニル基間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を巧みに回避しながら錯体分子が積み重なり、結晶を形成していることがわかった。

また、錯体 **1\_Gd** 結晶に1-ナフトールを極微量ドープすることで(1-ナフトール/**1\_Gd** = 0.5 mol%)、発光色が青色から薄緑色へと変化することを見出した(図2)。この結果は、ドープする有機分子を工夫することにより、

様々な発光色を示すリン光性結晶が得られる可能性を示すものである。

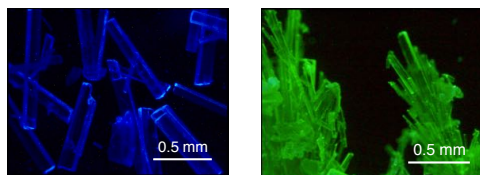


図2 結晶の発光の様子(左：錯体 **1\_Gd** の結晶、右：1-ナフトールを極微量ドープした錯体 **1\_Gd** の結晶)。

(2) 優れた酸素応答機能を有する発光性ランタニド3価錯体の開発

上記(1)のガドリニウム錯体 **1\_Gd** の光物性を調べたところ、錯体 **1\_Gd** に用いている配位子がテルビウムイオンの f-f 発光を増感するのに大変適していることが予想できた。そこで、錯体 **1\_Gd** と同じ配位子を使ってテルビウム3価錯体 **1\_Tb** を合成した。その結果、期待通り、テルビウムイオンの f-f 発光を効率的に増感することできた。

予想していなかったことに、錯体 **1\_Tb** の発光は、0-100%の酸素濃度領域で f-f 発光のリニアな消光挙動を示し、酸素応答性を有していることを見出した。さらに驚くべきことには、このテルビウム錯体は、酸素応答性のランタニド錯体の中で、世界最高の 0.91 という発光量子収率(テルビウムイオンが放出した光子数/配位子が吸収した光子数)を示すことがわかった。空気下での発光量子収率を求めたところ、0.054 であることがわかり、非常に優れた酸素応答機能を有することも明らかとなった(図3)。

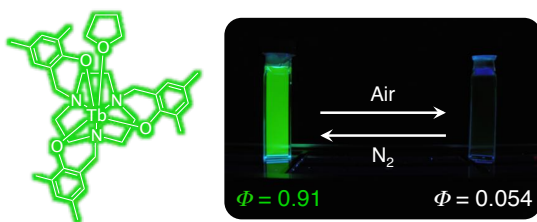


図3 酸素応答性のランタニド錯体の中で、世界最高の発光量子収率(0.91)を示す「酸素応答性のテルビウム3価錯体 **1\_Tb**」。

また、錯体 **1\_Gd** および錯体 **1\_Tb** と同じ配位子を用いれば、これまで報告例のなかった「酸素に反応する発光性ジスプロシウム3価錯体 **1\_Dy**」の合成が可能になることも明らかにした(図4)。窒素下および酸素下での発光量子収率は、それぞれ 0.050 と 0.011 であり、上述のテルビウム錯体には及ばないものの、これまでに報告されている酸素応答性のランタニド錯体と同等の性能である。

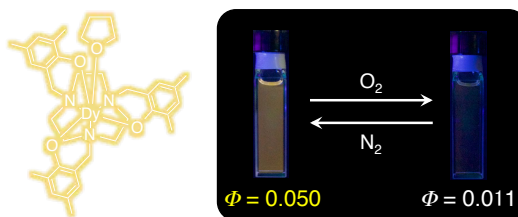


図4 これまで報告例のなかった「酸素に反応する発光性ジスプロシウム3価錯体 **1\_Dy**」。

ガドリニウム3価錯体の分子構造と光物性との相関を明らかにすることを目的に、様々な新規配位子を開発した。これらの配位子を用いたガドリニウム3価錯体を合成し、それぞれの光物性を明らかにした。得られた結果から、配位子の励起三重項状態のエネルギー順位を見積もった。得られた知見を利用して、新規な酸素に反応する発光性テルビウム錯体を開発した(図5)。

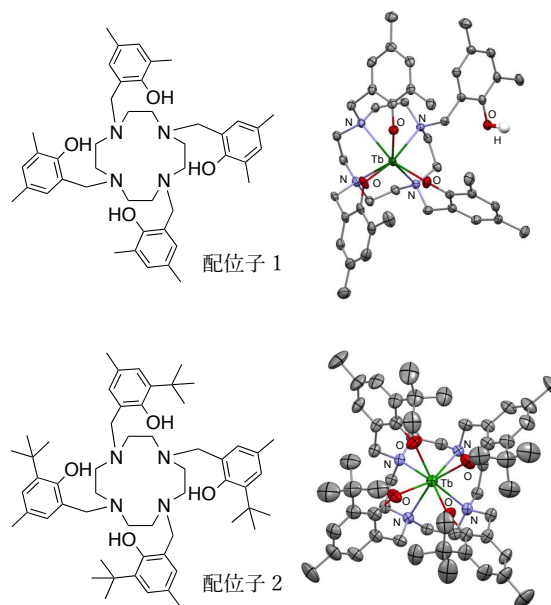


図5 新規に開発した配位子とそれらを用いた酸素に反応する発光性のテルビウム3価錯体。

配位子1を用いると、優れた発光性能を維持したまま(発光量子収率: 0.91)、拡張性のあるフェノール基を有する酸素応答性のテルビウム錯体が合成できた。すなわち、配位子の基本骨格を Tacn から Cyclen に置換すれば、錯体分子に拡張性を付与できることを明らかにした。

また、配位子2を用いると、これまでのものよりも酸素応答性に優れたテルビウム錯体が合成できることがわかった。配位子1との違いは、メチル基が立体的に高い tert-ブチル基に置換されていることである。すなわち、この位置の立体的な効果を利用すれば、錯体の分子構造および光機能を制御できることがわかった。

以上、当初予定していた「光機能性ガドリニウム錯体」の開発における基礎を築くことができた。さらに、得られた知見を利用して、当初の予定にはなかった「優れた酸素応答機能を有する発光性ランタニド錯体」を開発することができた。本研究を通して得られた成果は、錯体化学討論会・光化学討論会を含めた学会等で発表した(8件:内1件は2つの発表賞「優秀学生発表賞および Photochemical & Photobiological Sciences Presentation Prize (RSC)」を受賞)。また、上記成果を、5報の学術論文にまとめた。

#### 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 5 件)

- ① H. Nakai, K. Kitagawa, J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, “A Gadolinium(III) Complex That Shows Room-temperature Phosphorescence in the Crystalline State”, *Dalton. Trans.*, **45**, 11620-11623 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6dt01303a
- ② H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, K. Nonaka, T. Matsumoto, S. Ogo, “Complex Control of Lanthanide Coordination Environment: Synthesis, Structure, and Oxygen-sensitive Luminescence Properties of an Eight-coordinate Tb(III) Complex”, *Inorg. Chem.*, **55**, 6609-6615 (2016), 査読有  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00800
- ③ H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, T. Matsumoto, S. Ogo, “An Oxygen-Sensitive Luminescent Dy(III) Complex”, *Dalton. Trans.*, **45**, 9492-9496 (2016), 査読有  
DOI: 10.1039/c6dt01057a
- ④ H. Nakai, K. Nonaka, T. Goto, J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, “A Macrocyclic Tetraamine bearing Four Phenol Groups: A New Class of Heptadentate Ligands to Provide an Oxygen-sensitive Luminescent Tb(III) Complex with an Extendable Phenol Pendant Arm”, *Dalton. Trans.* **44**, 10923-10927 (2015), 査読有  
DOI: 10.1039/c5dt00816f
- ⑤ H. Nakai, T. Goto, K. Kitagawa, K. Nonaka, T. Matsumoto, S. Ogo, “Highly Luminescent and Highly Oxygen-sensitive Tb(III) Complex with a Tris-aryloxiide Functionalised 1,4,7-Triazacyclononane Ligand”, *Chem. Commun.* **50**, 15737-15739 (2014), 査読有  
DOI: 10.1039/c4cc07s717b

[学会発表] (計 8 件)

- ① H. Nakai, S. Ogo, “Oxygen-responsive Luminescent Lanthanide Complexes”, The 4th International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2016年12月12日、大阪大学 (大阪府・吹田市)
- ② 中井 英隆, 刺激に応答する発光性ランタニド錯体、錯体化学若手の会 第55回近畿支部勉強会、2016年11月19日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ③ J. Seo, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “An Oxygen-sensitive Luminescent Dysprosium(III) Complex”, 2016年光化学討論会、2016年9月6日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ④ K. Kitagawa, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “A Gadolinium(III) Complex That Shows Room-temperature Phosphorescence in the Crystalline State”, 2016年光化学討論会、2016年9月6日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ⑤ M. Kuyama, T. Matsumoto, S. Ogo, H. Nakai, “High-performance Oxygen Sensors based on Luminescent Lanthanide(III) Complexes”, 2016年光化学討論会、2016年9月6日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ⑥ H. Nakai, T. Goto, T. Yatabe, T. Matsumoto, S. Ogo, “A Highly Luminescent and Highly Oxygen-sensitive Terbium Complex”, 第65回錯体化学討論会、2015年9月22日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑦ ソ ジュンチョル、野中 鏡士朗、谷田部 剛史、松本 崇弘、中井 英隆、小江 誠司、酸素に応答する発光性テルビウム錯体の構造制御、第65回錯体化学討論会、2015年9月21日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑧ 北川 和宏、松本 崇弘、野崎 浩一、小江 誠司、中井 英隆、ガドリニウム錯体の発光性フォトクロミズム、2014年光化学討論会、2014年10月12日、北海道大学 (北海道・札幌市)  
[優秀学生発表賞受賞]  
[Photochemical & Photobiological Sciences Presentation Prize (RSC) 受賞]

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)  
近畿大学・理工学部・准教授  
研究者番号：70377399