

ガドリニウム錯体による発光性フォトクロミズムと 結晶燐光に関する研究

北川, 和宏

<https://doi.org/10.15017/1785392>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 北川 和宏

論 文 名 : ガドリニウム錯体による発光性フォトクロミズムと
結晶燐光に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、発光性ガドリニウム錯体の化学において、これまで未開拓領域であった応用（機能開発）に関する研究を行った（図 1）。その結果、溶液状態において、「前例のない発光性フォトクロミズム」を示すガドリニウム錯体を見出し、そのメカニズムを解明するとともに発光色の自在制御に成功した（第 2 章）。さらに結晶状態において、通常観測困難な「空気下・室温」で燐光を示すガドリニウム錯体を開発することにも成功した（第 3 章）。これらは、ガドリウムイオンの特異な電子状態に着目し、独自に設計した光機能性配位子を利用することで達成したものである。以下に各章の概略を記す。

第 1 章では、遷移金属錯体の光化学を概観するとともに発光性ガドリニウム錯体の「これまでの研究状況」、本論文における「光機能性ガドリニウム錯体の設計戦略」および「本論文の構成」について記述した。これまで行われてきた発光性ガドリニウム錯体の基礎研究では、市販の有機化合物が配位子として用いられてきた。このため、励起状態の熱失活などを効果的に抑制できず、ガドリニウム錯体の特異な励起状態を十分に活かされていなかった。そこで、本研究では、「高い拡張性を有する光機能性配位子」を独自に設計している。配位座である窒素原子上に置換基の導入が容易である環状アミン 1,4,7-triazacyclononane (tacn) を配位子の基本骨格として採用し、この基本骨格からメチレン架橋を介して様々な有機発色団（アリール基）が導入できる六座の光機能性配位子である。ガドリニウムイオンに配位させた場合、六座のキレート効果によって剛直な配位構造を形成し、励起状態の熱失活を効果的に抑制することが期待できる。また、合成化学的にアリール基の変更が容易である配位子であることを述べた。

第 2 章では、溶液状態における機能開発を行い、アリール基としてピレニル基を有するガドリニウム錯体 $[\{(PyrO)_3tacn\}Gd(THF)]$ (**1**, $\{(PyrO)_3tacn\}^{3-} = \{(CH_2C_{16}H_8O)_3C_6H_{12}N_3\}^{3-}$, THF = tetrahydrofuran) が室温・THF 中、光照射と酸素添加に応答して発光色を可逆に変化する「前例のない発光性フォトクロミズム」を示すことを見出した。発光・吸収・励起スペクトルと発光寿命を測定することで、「蛍光」と「一般には観測することが難しい室温燐光」に基づく現象であることを明らかにした。また、系内に発生する化学種を調べることで、光増感された一重項酸素と溶媒の THF が反応して THF 過酸化物を生成することが「酸素排除プロセス」として機能し、発光色のスイッチングが起こることを明らかにした。このプロセスにおいて、ガドリニウム錯体の長い励起寿命が一重項酸素の発生に効果的であった。また、光照射と酸素添加を交互に行い、発光色のスイッチングについて調べたところ、何度も繰り返すことができることがわかった。これは、錯体 **1** が光照射・一重項酸素・THF 過酸化物に対して高い耐久性を有することの証拠である。さらに、配位子のピレニル基をナフチル基に置換した錯体 $[\{(NapO)_3tacn\}Gd(THF)]$ (**2**, $\{(NapO)_3tacn\}^{3-} = \{(CH_2C_{10}H_6O)_3C_6H_{12}N_3\}^{3-}$), THF = tetrahydrofuran) とフェニル基に置換した錯体 $[\{(BenO)_3tacn\}Gd(THF)]$ (**3**, $\{(BenO)_3tacn\}^{3-} = \{(CH_2(CH_3)_2C_6H_2O)_3C_6H_{12}N_3\}^{3-}$, THF = tetrahydrofuran)

を開発し、それぞれ緑色と青色の室温燐光を示すことを明らかにした。また、①アリアル基の系統的な変更、②複数の錯体を混合、③励起波長の変更によって自在に発光色を制御することにも成功した。

第3章では、結晶状態における機能開発を行い、フェニル基を発光部位とするガドリニウム錯体 **3** が、通常観測困難な「空気下・室温」で燐光を示すことを見出した。X線結晶構造解析を行った結果、燐光の消光の原因となる π - π 相互作用を巧みに回避しうるパッキングになっていることがわかった。また、アルゴン雰囲気下と空気下で錯体 **3** の結晶の発光量子収率はほとんど変化しない。つまり、結晶化することで励起三重項状態の消光剤である酸素がブロックできていることがわかった。さらに、1-naphthol をドーピングすることで発光色を青色から薄緑色へ制御可能であることを見出した。発光寿命等から、錯体 **3** の結晶をプラットフォームとして、1-naphthol の燐光が発現していることを明らかにした。

本論文では、独自に開発した光機能性配位子を用いて発光性ガドリニウム錯体の機能開発に関する研究を行い、溶液・結晶状態において、発光性ガドリニウム錯体の魅力ある機能を見出すことに成功した。本論文で開発したガドリニウム錯体は、熱失活を効果的に抑制できることに加えて、アリアル基を簡便に変更できる拡張性の高い配位子を利用した独創的なものである。第2章の発光性フォトクロミズムに関する研究は、フォトクロミズムの新しいコンセプトを提案するだけでなく、発光性遷移金属錯体における発光波長や励起寿命の制御に関して新たな知見を与えるものである。また、開発したガドリニウム錯体の長い励起寿命は、「人工光合成や太陽電池の光増感剤」や「環境・食品・航空宇宙分野で必要とされる酸素センサー」への応用が期待できる。第3章の結晶燐光に関する研究で得られた知見は、「高輝度な発光デバイス」の開発への貢献が期待できる。本論文で得られた成果が、これまで未開拓であった発光性ガドリニウム錯体の応用研究を開花させ、多くの研究者が参画する魅力的な研究領域へと成長することを願う。

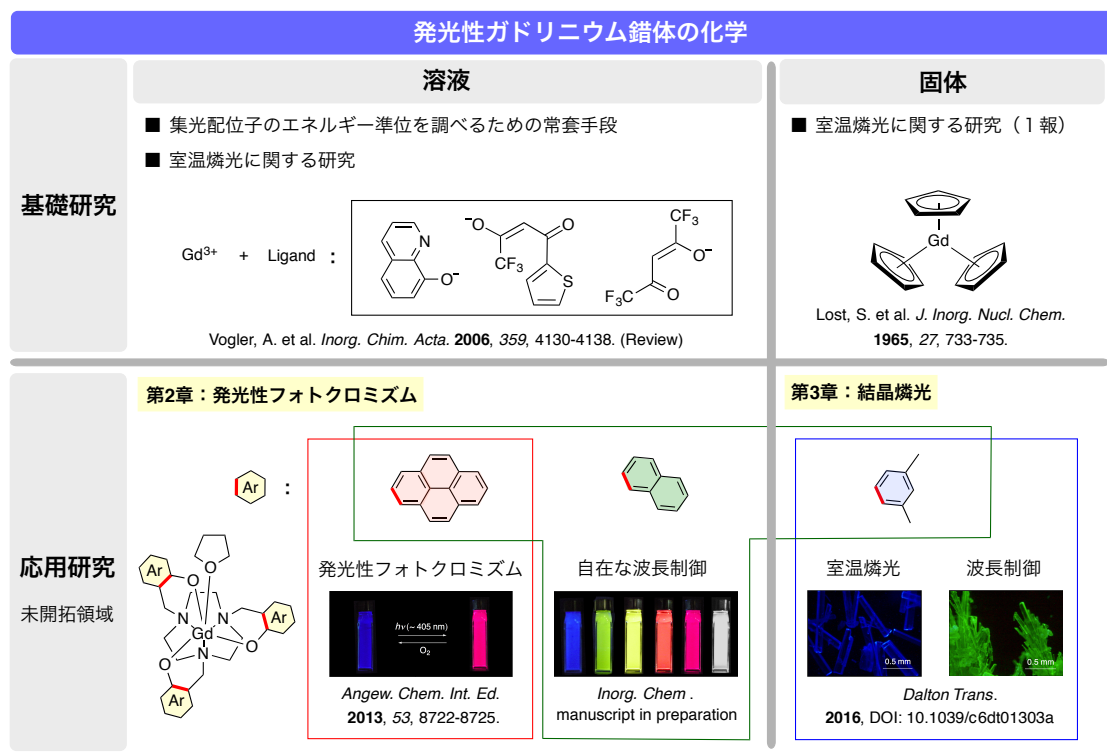


図1 発光性ガドリニウム錯体の研究状況と本論文の位置付け。