九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Research on Rational Synthesis and Luminescence Properties of Oligo-Nuclear Complexes Using Linear Multidentate Ligands

都合，達男

https://doi.org/10.15017/1931707

出版情報：Kyushu University, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式３）

氏　　名　：　都合　達男

論 文 名　：　Research on Rational Synthesis and Luminescence Properties of Oligo-Nuclear Complexes Using Linear Multidentate Ligands
(直線型多座配位子を用いた多核錯体の合理的合成と発光特性の研究)

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

多核錯体は一つの分子内に複数の金属イオンを有する分子群であり、金属イオンを近接させることで、スピン交換相互作用や多電子移動など、単核錯体では見られない物性の発現が期待される。このため、多核錯体は古くから精力的に研究されており、単分子磁石、触媒、発光材料など、様々な基礎ならびに応用研究が展開されている。多核錯体の機能発現のためには構造の精密な制御が必要であり、多核錯体の合理的な構造設計とその合成法の確立に向けて配位子設計の改良が続けられている。本研究では多核錯体の合理的な合成法の確立並びに機能発現を目指して、直線型多座配位子を用いた多核錯体を系統的に合成した。直線型多座配位子は複数の配位部位を直線的に有しており、一つの配位子に複数の金属イオンを結合させることが出来るため、合理的な金属イオンの配置が期待できる。直線型多座配位子 2,6-di(acetoacetyl)pyridine (Fig. 1a) を用いた場合は、Mn, Co, Zn 二核及び八核錯体の選択的合成と構造変換 (Chapter 1)、ならびに発光性希土類三核錯体の合成 (Chapter 2) に成功した。Chapter 3 では、3-(acetoacetyl)benzoic acid (Fig. 1b) の β-diketone 部位にホウ素を結合させた錯体配位子を用いて、多色発光を示す希土類 - ホウ素ヘテロ多核錯体の合成に成功した。

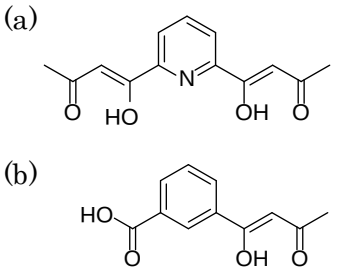

Fig. 1 直線型多座配位

Chapter 1: Mn, Co, Zn 二核及び八核錯体の選択的合成と構造変換

本章では Fig. 1 (a) に示す直線型多座配位子 H_2L を用いた。この配位子は両端にある β-diketone 部位の脱プロトンによって配位能を制御できるため、pH による構造制御が期待される。$M(NO_3)_2$ (M= Mn, Co, Zn)と H_2L をメタノール中で混合することで酸性～中性条件下では二核錯体 $M_2(HL)_2$ が、塩基性条件下では八核錯体 M_8L_6 を選択的に合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析によりすべての化合物の構造を決定し、$M_2(HL)_2$ は金属イオンが 七配位 pentagonal bipyramid 構造をとった二核構造、M_8L_6 は μ_3-O 架橋三核クラスターと

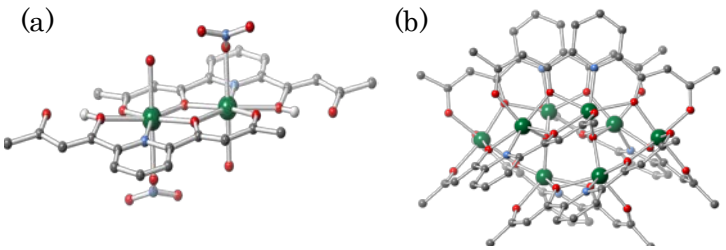

Fig. 2 $M_2(HL)_2$ 及び M_8L_6 の構造

単核錯体からなる四核クラスター２つが β-diketone 部位で連結された八核構造であることを明らかにした。また、**$M_2(HL)_2$** はメタノール溶液中で塩基を添加することで、HL^- がさらに脱プロトン化されて **M_8L_6** に変換される反応を、UV スペクトルによって追跡した。以上、直線型多座配位子の脱プロトン化を利用して、選択的な多核錯体の合成に成功した。

Chapter 2: 直線型多座配位子を用いた希土類三核錯体の合成と発光特性

Chapter 1 と同じ直線型配位子 H_2L を用いて、希土類三核錯体 **Ln_3L** (Ln = La~Nd, Eu) を合成した。単結晶 X 線構造解析によって構造を決定し、両端の β-diketone 部位と中心の 2,6-diacetylpyridine 部位に希土類イオンが結合して V 字型三核構造を形成していることを明らかにした。**Eu_3L** のみ固体状態で赤色発光を示したが、その発光効率は 0.43% と非常に低かった。これは Eu(III) の励起エネルギーが H_2L の振動エネルギーに変換されて失活していると考え、β-diketone の末端の C-H をより剛直な C-F に変換した H_2L^F を合成した。H_2L^F を用いて合成した類縁体 **Eu_3L^F** の発光効率は 8.07% に上昇した。以上、直線型多座配位子を用いた希土類三核錯体の系統的合成と、配位子の振動の抑制による発光効率の向上に成功した。

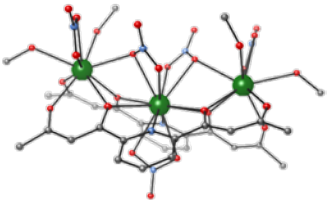

Fig. 3 Ln_3L の構造

Chapter 3: 希土類 - ホウ素ヘテロ多核錯体の合成と多色発光特性

希土類イオンはその色純度の高さ、強発光特性から、様々な発光材料に利用されている。しかし発光波長が金属イオンの種類に依存しており、発光色はほとんど変化しない。そのためセンシングにおいては発光強度の増減、即ち色の濃淡の変化を視認することになる。本章では多色発光分子を基盤として、より視認性の高いセンシングを目指した。直線型配位子 H_2L を用いて、光学特性に優れたホウ素錯体 $HLBF_2$ を合成し、これを錯体配位子として用いることで、ユーロピウム - ホウ素ヘテロ多核錯体 **Eu-LBF_2** の合成に成功した。**Eu-LBF_2** はホウ素錯体由来の青色及び Eu(III) 由来の赤色からなる多色発光を示し、ホウ素錯体部から Eu(III) への分子内エネルギー移動も確認された。この発光色は溶媒に強く依存し、DMF やアセトンなどの Eu(III) と親和性の高い溶媒を使用した場合、**Eu-LBF_2** はホウ素錯体由来の青色発光の方が優勢であった。一方で Eu(III) との親和性が低いアセトニトリルや DMSO の場合は、Eu(III) 由来の赤色発光が強く観測された。これは、溶媒が Eu(III) に配位することで、ホウ素から Eu(III) へのエネルギー移動が抑制され、ホウ素錯体部位の発光が増加し、逆に Eu(III) の発光が低下したためと考えられる。さらに、**Eu-LBF_2** のアセトニトリル溶液に配位性の分子を添加して、発光挙動の変化を追跡すると、アルコールなどの単座配位分子では 100000 当量程度を添加して漸く色調変化が観測された。一方で多座配位分子を添加した場合、10 当量程度の添加で明確な色の変化が観測され、分子の配位能の違いによりセンシング能に大きな差が出た。以上、ホウ素錯体を錯体配位子とした希土類- ホウ素ヘテロ多核錯体を合成し、幅広い色調の変化を示す多色発光分子の開発に成功した。

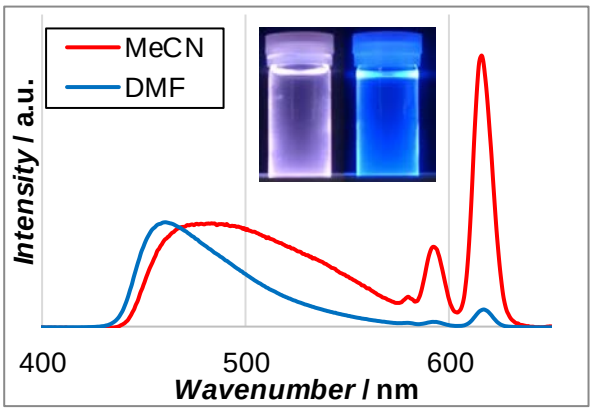

Fig. 4 Eu-LBF_2 の発光スペクトル