

論文内容の要旨

論文題目

Control of coordination environments and luminescence properties of europium (III) complexes

(ユーロピウム錯体の配位環境と発光特性の制御)

氏名 和田 淳

【緒言】

ユーロピウム錯体は、f-f 遷移に由来する興味深い発光特性（鋭い発光バンド、長い蛍光寿命）を示し、基礎研究だけでなく発光材料、センサーなど応用面でも盛んに研究が行われている。ユーロピウム錯体を発光させるには、f-f 遷移の吸光係数が極めて小さいため、f-f 遷移を直接励起するのではなく配位子に光を吸収させ、そのエネルギーをユーロピウムイオンの励起状態に移動させる手法が用いられる（アンテナ効果）。したがってユーロピウム錯体の発光を向上させるためには、(1)配位子中に大きな吸光係数を有している置換基を導入し、集光能力を高めること、(2)ユーロピウムイオン周りを多座配位子で取り囲み、水などの溶媒分子の配位を防ぎ、発光低下の原因となる励起準位から O-H 振動準位への無輻射失活を防ぐこと、の2つの条件を満たす必要があり、これまでこれらの条件を満たすユーロピウム錯体が多数報告されてきた。さらに発光を向上させるためには新たな条件の構築が必要であり、本研究では、ユーロピウムイオン周りの配位環境に注目し、それを制御することによって発光特性を向上させることを目的とした。

【配位子の骨格構造の違いによるユーロピウム錯体の配位環境の制御と発光特性の向上】

吸光係数の高いピリジン環を複数個配位子に導入し、骨格構造の異なる環状及び直鎖状八座オリゴピリジン-アミン配位子(Fig. 1)を用いてユーロピウム錯体の配位環境を制御し、その発光特性を向上させ

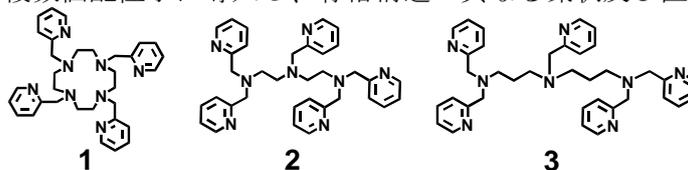


Fig. 1. Octadentate oligopyridine-amine ligands.

ることを目的とした。

[Eu1(OTf)](OTf)₂、[Eu2(OTf)](OTf)₂の ORTEP 図を Fig. 2 に示す。いずれの錯体も配位子の 8 つの窒素原子とトリフラートイオンの 1 つの酸素原子がユーロピウムイオンに配位し、9 配位構造を形成していた。ユーロピウムイオンと窒素原子との結合長に注目し配位環境を比較すると、[Eu1(OTf)](OTf)₂ が 2.591(8)-2.646(8) Å とほぼ一定の値をとるのに対し、[Eu2(OTf)](OTf)₂ は 2.51(1)-2.77(1) Å と幅広い値をとっていた(Fig. 3)。つまり、直鎖状配位子を用いた[Eu2(OTf)](OTf)₂は、環状配位子を用いた[Eu1(OTf)](OTf)₂より歪んだ配位環境を形成していることが明らかとなった。

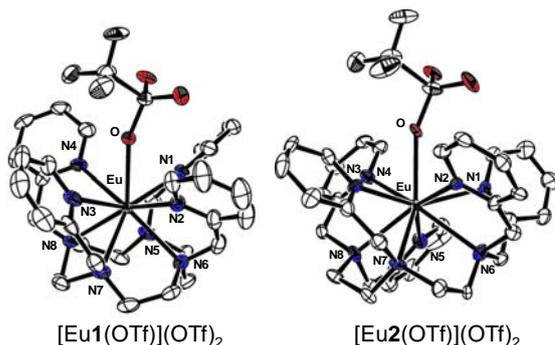


Fig. 2. ORTEP drawings of [Eu1(OTf)](OTf)₂ (left) and [Eu2(OTf)](OTf)₂ (right).

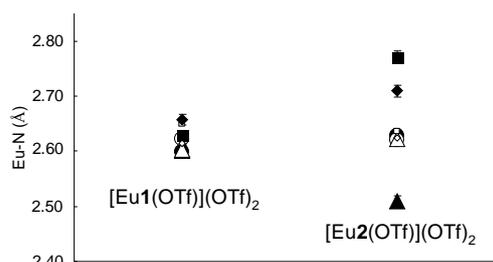


Fig. 3. Selected bond lengths (Å) for [Eu1(OTf)](OTf)₂ (left) and [Eu2(OTf)](OTf)₂ (right); ● Eu-N1, ○ Eu-N2, ▲ Eu-N3, △ Eu-N4, ■ Eu-N5, □ Eu-N6, ◆ Eu-N7, ◇ Eu-N8.

3種のトリフラート錯体、[Eu1(OTf)](OTf)₂、[Eu2(OTf)](OTf)₂、[Eu3(OTf)](OTf)₂の蛍光測定を、室温、アセトニトリル中で行った。[Eu1(OTf)](OTf)₂の配位子中ピリジン環部位に由来する $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を260 nmの単色光で励起すると、592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)、618 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)、651 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$)、695 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$)にユーロピウムイオンに特徴的な発光バンドを示した(アンテナ効果)。他のユーロピウム錯体も同様に、アンテナ効果による強い発光を示した。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ の発光バンドは、磁気双極子遷移に由来し配位環境の影響を受けないことから、各種ユーロピウム錯体の蛍光スペクトルについて、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ の発光バンドを規格化し重ね合わせた(Fig. 4A)。電気双極子遷移に由来する $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の発光バンドの強度を比較すると、[Eu1(OTf)](OTf)₂ < [Eu2(OTf)](OTf)₂ < [Eu3(OTf)](OTf)₂の順番に大きくなった。硝酸錯体も同様に、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の発光バンドの強度は、[Eu1(NO₃)](NO₃)₂ < [Eu2(NO₃)](NO₃)₂ < [Eu3(NO₃)](NO₃)₂の順番に大きくなった(Fig. 4B)。Judd-Ofelt理論により、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の発光バンドの強度はユーロピウムイオン周りの対称性が低下するとともに大きくなることから、上記X線構造解析の結果と併せて、骨格構造の異なる配位子を用いた結果ユーロピウムイオン周りの対称性が歪み、特異的に $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の発光強度が向上したことが分かった。

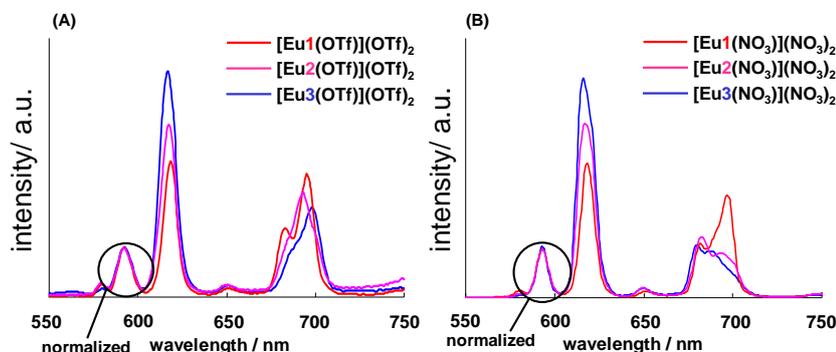


Fig. 4. Emission spectra of the Eu³⁺ complexes (1.0×10^{-4} mol dm⁻³) normalized with $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ emission bands at 594 nm in CH₃CN. A: [Eu1(OTf)](OTf)₂, [Eu2(OTf)](OTf)₂, [Eu3(OTf)](OTf)₂. B: [Eu1(NO₃)](NO₃)₂, [Eu2(NO₃)](NO₃)₂, [Eu3(NO₃)](NO₃)₂.

水中でも良好な発光特性を示すことができれば、その応用は蛍光ラベル剤等大きく広がる。そこで、同じ濃度の[Eu1(NO3)](NO3)2、[Eu2(NO3)](NO3)2をアセトニトリル中、水中でそれぞれ測定し、その発光スペクトルの違いを検討した(Fig. 5)。

[Eu1(NO3)](NO3)2に比べ、[Eu2(NO3)](NO3)2は水中で発光強度が大きく減少した。これは[Eu2(NO3)](NO3)2が、水分子の配位によって消光されたと考え、蛍光寿命測定法より[Eu1(NO3)](NO3)2と[Eu2(NO3)](NO3)2の水中における水の配位数 q を算出した(Table 1)。その結果、[Eu1(NO3)](NO3)2ではほとんど水が配位せず(0.4分子程度)良好な蛍光特性を示すのに対し、[Eu2(NO3)](NO3)2では水が3~4分子配位したため、発光強度が減少したことがわかった。

Table 1. Luminescence Lifetimes and Derived Hydration States of [Eu1(NO3)](NO3)2 and [Eu2(NO3)](NO3)2

	$\tau_{\text{H}_2\text{O}} / \text{ms}$	$\tau_{\text{D}_2\text{O}} / \text{ms}$	$q_{\text{H}_2\text{O}}$
[Eu1(NO3)](NO3)2	0.67	1.28	0.4
[Eu2(NO3)](NO3)2	0.25	1.77	3.4

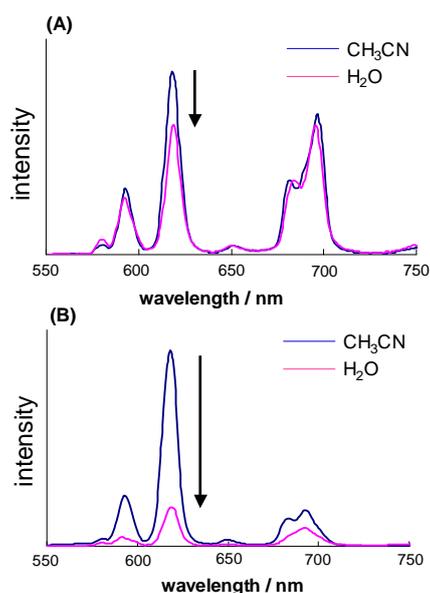


Fig. 5. Emission spectra of [Eu1(NO3)](NO3)2 (A) and [Eu2(NO3)](NO3)2 (B) in CH3CN and H2O.

以上、配位子の骨格構造を変えることでユーロピウム錯体の配位環境を制御した。その結果、アセトニトリル中において特異的に ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ の発光強度を向上させること、水中において配位水の数を制御し良好な発光挙動を示すことに成功した。

【対イオンによるユーロピウム錯体の配位環境の制御と発光特性の向上】

剛直で対称性の高い環状配位子 **1** を用いた Eu1Cl 錯体において、外圏に存在する対イオンを変えることでその配位環境を制御し発光特性を向上させることを目的とした(Fig. 6)。

[Eu1Cl]Cl2、[Eu1Cl](OTf)2、[Eu1Cl](PF6)2、[Eu1Cl](BF4)2 の ORTEP 図を Fig. 7 に示す。[Eu1Cl]Cl2 は、配位子 **1** の 8 つの窒素原子と塩化物イオンがユーロピウムイオンに配位し、9 配位構造を形成していた。他の Eu1Cl 錯体も同様に、8 つの窒素原子と塩化物イオンがユーロピウムイオンに配位し、9 配位構造を形成していた。ユーロピウムイオンと配位原子との結合長に注目し比

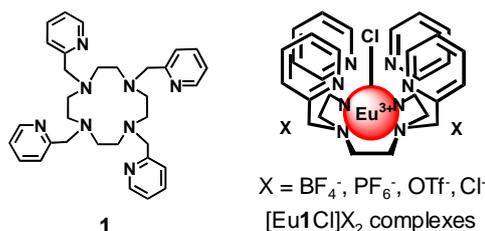


Fig. 6. Chemical structures of ligand **1** and [Eu1Cl]X₂ (X = BF₄⁻, PF₆⁻, OTf⁻, Cl⁻) complexes.

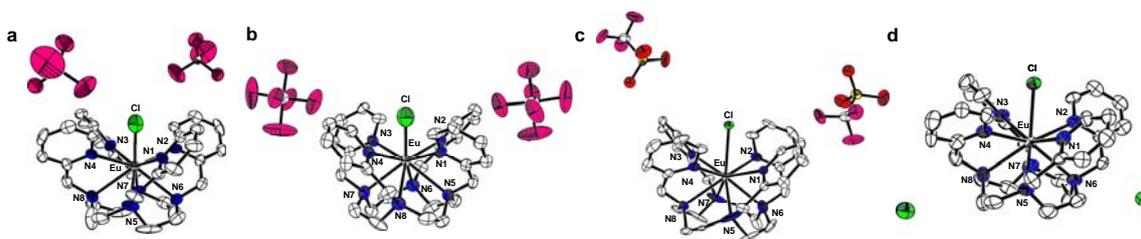


Fig. 7. ORTEP drawings of [Eu1Cl](BF₄)₂ (a), [Eu1Cl](PF₆)₂ (b), [Eu1Cl](OTf)₂ (c), and [Eu1Cl]Cl₂ (d).

較すると、Eu-N の結合長は、2.542(1)-2.661(1) Å([Eu1Cl](BF₄)₂)、2.541(7)-2.70(1) Å([Eu1Cl](PF₆)₂)、2.608(6)-2.661(6) Å ([Eu1Cl](OTf)₂)、2.567(8)-2.679(7) Å ([Eu1Cl]Cl₂)であり、いずれのユーロピウム錯体もほぼ一定の値をとるに対し、Eu-Cl の結合長は、[Eu1Cl](BF₄)₂ (2.153(5) Å) < [Eu1Cl](PF₆)₂ (2.214(5) Å) < [Eu1Cl](OTf)₂ (2.724(2) Å) < [Eu1Cl]Cl₂ (2.765(2) Å) の順に長くなっていった(Fig. 8)。つまり、剛直で対称性の高い配位子 **1** を用いた結果、ユーロピウムイオンと配位子は同じ構造を形成し、ユーロピウムイオンと塩化物イオン間の距離だけが変化していることが分かった。

各種ユーロピウム錯体の固体状態における蛍光測定を行った。[Eu1Cl]Cl₂、[Eu1Cl](OTf)₂ は、配位子 **1** 中のピリジン環部位に由来する $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を 260 nm の単色光で励起すると、594 nm (⁵D₀→⁷F₁)、618 nm (⁵D₀→⁷F₂)、650 nm (⁵D₀→⁷F₃)、697 nm (⁵D₀→⁷F₄) にユーロピウム金属に特徴的な発光バンドを示した(アンテナ効果)。[Eu1Cl](PF₆)₂、[Eu1Cl](BF₄)₂ も同様に 260 nm で励起すると、590 nm (⁵D₀→⁷F₁)、621 nm (⁵D₀→⁷F₂)、655 nm (⁵D₀→⁷F₃)、698 nm (⁵D₀→⁷F₄) に特徴的な発光スペクトルを示した。⁵D₀→⁷F₁ の発光バンドを規格化し重ね合わせたものを Fig. 9 に示す。⁵D₀→⁷F₂ に由来する発光バンドの強度を比較すると、[Eu1Cl](BF₄)₂ < [Eu1Cl](PF₆)₂ < [Eu1Cl](OTf)₂ < [Eu1Cl]Cl₂ の順番に大きくなり、先に示した Eu-Cl 結合長の順番と一致した。すなわち、電気双極子遷移に由来する ⁵D₀→⁷F₂ の発光バンドの強度は、ユーロピウムイオンと塩化物イオン間の距離にしたがって増大することが明らかとなった。続いて、各種ユーロピウム錯体のポリマー中、溶液中(室温と低温)における蛍光測定を行った。いずれの状態も ⁵D₀→⁷F₂ に由来する発光バンドの強度は[Eu1Cl](BF₄)₂ < [Eu1Cl](PF₆)₂ < [Eu1Cl](OTf)₂ < [Eu1Cl]Cl₂ の順番に大きくなり、この特異的な発光強度の増加はユーロピウム錯体の状態に関係なく起こることが明らかとなった。

以上、外圏に存在する対イオンを変えることでユーロピウムイオンと塩化物イオン間の距離を制御し、⁵D₀→⁷F₂ の発光バンドの強度を特異的に向上させることに成功した。さらにこの効果は、ユーロピウム錯体の状態に関係なく起こることを明らかにした。

【結論】

ユーロピウム錯体において、ユーロピウムイオン周りの配位環境を制御することで、その発光特性を向上させることに成功した。つまり、配位環境をうまく制御することが、さらに強く発光するユーロピウム錯体を得るための新たな条件となることを明らかにした。

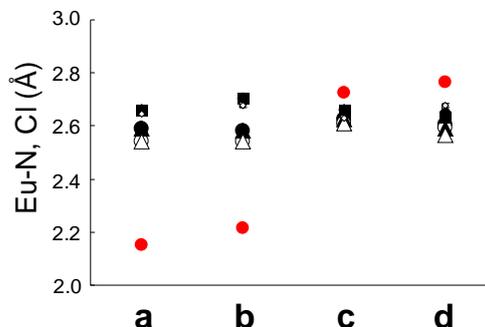


Fig. 8. Selected bond lengths (Å) for [Eu1Cl](BF₄)₂ (a), [Eu1Cl](PF₆)₂ (b), [Eu1Cl](OTf)₂ (c), and [Eu1Cl]Cl₂ (d); ● Eu-N1, ○ Eu-N2, ▲ Eu-N3, △ Eu-N4, ■ Eu-N5, □ Eu-N6, ◆ Eu-N7, ◇ Eu-N8, ● Eu-Cl.

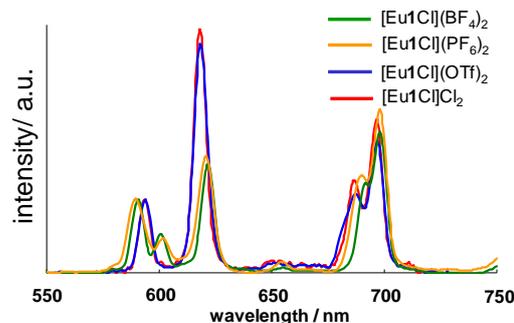


Fig. 9. Emission spectra of [Eu1Cl](BF₄)₂, [Eu1Cl](PF₆)₂, [Eu1Cl](OTf)₂, and [Eu1Cl]Cl₂ in the solid state normalized with ⁵D₀→⁷F₁ emission bands.