

論文審査の結果の要旨

氏名 和田 淳

本論文は5章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は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と発光特性の制御、第3章は配位イオンの違いによるユーロピウム錯体の配位環境と発光特性の制御、第4章は外圏に存在する対イオンの違いによるユーロピウム錯体の配位環境と発光特性の制御、第5章は研究のまとめについて述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景を述べている。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。しかしながら、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研究目的としている。

第2章では、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ることを目的としている。X線構造解析により、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することを明らかにしている。各種ユーロピウム錯体の発光測定を、室温、アセトニトリル中に行った。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、アンテナ効果によるユーロピウムイオンに特徴的な赤色発光を示した。各種ユーロピウム錯体の配位環境と発光特性を詳細に比較することで、上に示した配位環境の歪みに応じてユーロピウム錯体の色純度や量子収率、水中における発光挙動などの発光特性が変化することを明らかにしている。

第3章においては、環状配位子を用いた Eu1 錯体において、異なる配位イオンを用いて配位環境を制御し、その発光特性を向上させることを目的としている。[Eu1(OTf)](OTf)₂に様々なアニオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻) を添加すると、CH₃CO₂, CF₃CO₂ イオンを加えた場合にのみその発光強度が著しく向上した。つまり、[Eu1(OTf)](OTf)₂は CH₃CO₂, CF₃CO₂ イオンに対するセンサー機能を有していることを明らかにしている。この結果を踏まえ、[Eu1(OTf)](OTf)₂, [Eu1(NO₃)](NO₃)₂, [Eu1(CF₃CO₂)](CF₃CO₂)₂ を合成・単離し、その配位環境と発光特性との関係について詳細に調べている。X線構造解析によりそ

の配位環境を考察することで、ユーロピウムイオンと配位子で形成されるカチオン部分は同じ構造を形成し、配位イオンの違いによりユーロピウムイオンと配位イオン間の距離だけが変化していることを明らかにしている。室温、アセトニトリル中で発光測定を行い得られた発光スペクトルを詳細に比較し、配位イオンの違いにより生じた配位環境の変化に応じて発光スペクトルの形や量子収率が変化することを明らかにしている。この結果から、 $[\text{Eu1}(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ が有するセンサー機能は、ユーロピウムイオンに配位するアニオンの種類の違いによって配位環境が変化するため生じたことを明らかにしている。

第4章では、Eu1 錯体において外圏に存在する対イオンを変えることで配位環境を制御し、その発光特性を向上させることを目的としている。簡略化のため、配位イオンを塩化物イオンに統一し外圏に存在する対イオンとして BF_4^- , PF_6^- , OTf^- , Cl^- を用いている。X線構造解析によりその配位環境を考察することで、外圏に存在する対イオンの違いによって、ユーロピウムイオンと配位子で形成されるカチオン部分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を明らかにしている。室温、固体で発光測定を行い得られた発光スペクトルを詳細に比較することで、外圏に存在する対イオンの違いによって配位環境の変化し、それに応じて発光スペクトルの形が変化していることを明らかにしている。続いて、ポリマー中、アセトニトリル中（室温と低温）における発光測定を行ったところ、配位環境の変化による発光スペクトルへの影響は維持され、この効果はマトリックスに依存せず起こることを明らかにしている。

第5章では、以上の結果を総括し、研究のまとめについて述べている。

以上、本論文では、ユーロピウム錯体の配位環境を様々なアプローチから制御し、その発光特性への影響を詳細に研究を行っている。配位環境を制御することがユーロピウム錯体の発光特性を変化、向上させるための重要な要因であることを明らかにしている。本博士論文において得られたユーロピウム錯体の配位環境とその発光特性に関する知見は、錯体化学と光化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章は渡邊雅之、山野井慶徳、南川卓也、並木康佑、山崎幹緒、村田昌樹、西原寛との共同研究、3章、4章は渡邊雅之、山野井慶徳、西原寛との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。