



北川裕一

北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門

「 π 電子構造制御による希土類錯体の機能化」

三価希土類錯体(Ln(III))は「4f 軌道間遷移」に由来した色純度の高い発光を示す。本分野において剛直な構造体形成により高耐熱・高発光量子効率を示す Ln(III)配位高分子が報告されている。私は産業応用および学術展開の両立を志向し、 π 共役分子の電子・立体構造を巧みに操ることで、赤色発光性 Eu(III)および緑色発光性 Tb(III)錯体の発光機能向上および新規機能発現に関する以下の研究成果を得た。

1. 多環芳香族化合物を導入した高輝度 Eu 発光体モデル

Eu(III)錯体は有機配位子が光を吸収し、そのエネルギーを Eu(III)に受け渡すことで高色純度の赤色発光を示す。大きな π 共役分子は光吸収能力が高いという利点があるが、(1)低い励起準位(Eu のドナーとして用いることが困難)、(2)芳香族 C-H 振動失活(無輻射失活)を誘起することが問題となっている。私はその問題を回避するために対称性の高い π 共役分子を含むホスフィンオキシド配位子を導入した Eu 錯体を考案した(図 1)。その結果、 π 共役骨格の強い

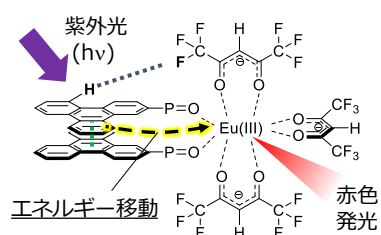


図 1 高輝度 Eu 発光体

光吸収および高効率なエネルギー移動により従来より一桁大きい発光輝度($I_{\text{Bright}} > 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)を創出することができた。本錯体は有機配位子間の相互作用に基づき高い熱分解温度(310°C、配位高分子と同程度の値)も示す。この高輝度・高耐久性を示す発光体開発は学術界のみならず、産業界においても高い評価を受けた。

2. 励起状態平衡を利用した低エネルギー光増感 Eu 発光の設計

Eu 錯体は発光寿命が長いこと、Eu(III)から配位子へ逆エネルギー移動が起こりやすい。強発光性 Eu(III)錯体を創成するためには高い励起エネルギー準位を示す配位子設計が必要であり、励起光源として紫外光しか用いることができなかった。私は青色 LED による Eu 強発光化を実現するために、Eu より励起寿命が長い配位子と Eu の励起状態平衡の活用に着目した。具体的にナノカーボンをホスフィンオキシドに導入した Eu(III)錯体を開発し、これまでの青色光励起 Eu 発光(従来: S-T 遷移を利用)における発光輝度の値(世界最高値)を 5 倍以上更新した(図 2)。また高い耐久性も同時に達成できているため(熱分解温度 = 330°C)、産業的な重要性も高く、国際特許出願(米国、中国、欧州)も行った。

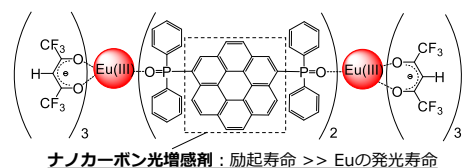


図 2 青色 LED 照射で強く光る Eu 錯体

3. 高温下で強く発光する Tb 錯体

私は 2(前頁)の発展研究として励起寿命が非常に長い残光性配位子を用いることで希土類発光準位よりも配位子の最低励起準位が低い系においても効率的な光増感発光を示す希土類錯体が創成できると考えた。具体的にフェナントレン骨格を導入した Tb(III)錯体(図 3)を合成した。この配位子の励起準位($19,850\text{ cm}^{-1}$)は Tb(III)の発光準位($20,500\text{ cm}^{-1}$)よりも低いにも関わらず配位子から Tb(III)へ効率的なエネルギー移動を示した。また、高温条件(400K)において高い発光量子収率を示した($\Phi = 84\%$)。本錯体は希土類錯体において熱活性な光増感発光を示す初めての例となる。

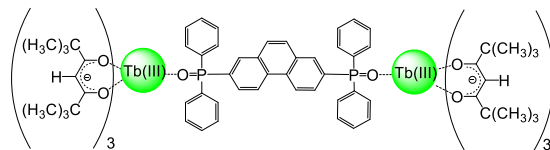


図 3 高温下で強く光る Tb 錯体

4. π 軌道(配位子)と 4f 軌道(Eu)の相互作用を利用した感温性 Eu 発光体

遷移金属錯体においては π 軌道と d 軌道との間に生じる電荷移動遷移がその光機能の役割の中心を担っている。一方、希土類錯体においては π 軌道と 4f 軌道間の相互作用により生じる電荷移動遷移の存在は 50 年前から報告されているが、それを利用した光機能の報告例はなかった。私は電荷移動励起状態を Eu(III)エネルギーをクエンチに利用することを考え、クリセン骨格を導入した単核 Eu 錯体および Eu 配位高分子を設計・合成した(図 4)。Eu 配位高分子に Gd(III)金属をドーピングすることにより長距離秩序で LMCT 励起状態を制御し、高輝度・高感度の感温発光体の創成に成功した。

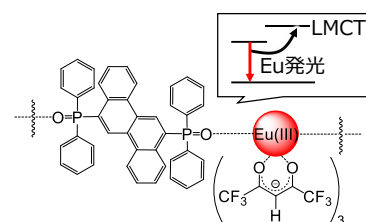


図 4 感温性 Eu 発光体

5. Eu 配位化合物を用いたトリボ励起反応を初めて実証

物質に力学的な力を加えたときにその物質が励起状態を形成し、発光する現象のことをトリボルミネッセンスという。我々の研究グループはトリボルミネッセンスが起こりやすい希土類配位高分子の構造を明らかにしている。私は「化学反応」を起こせるアントラセン骨格を導入した Eu 錯体を合成した。本錯体において力学刺激により形成した Eu(III)励起種からアントラセンの励起三重項準位へのエネルギー移動を利用したトリボ励起反応を実現した(図 5)。さらに、アントラセンが積層した二核錯体を合成した系におけるトリボ励起反応を検討した。その結果、トリボ励起反応の選択性(二量化反応 or 酸化反応)は中心希土類金属の種類に依存することも明らかとなった。

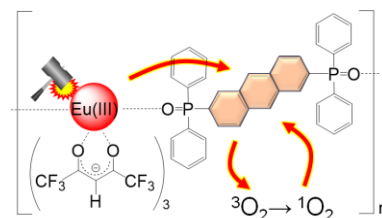


図 5 トリボ励起反応

謝辞

この度は、このような名誉ある賞を頂き大変光栄に存じます。本研究は北海道大学大学院工学研究院で行われたものであり、ご指導・ご協力いただいた長谷川靖哉 教授、伏見公志 准教授、庄司淳 特任助教ならびに実験に尽力してくれた学生諸氏に心より感謝申し上げます。本奨励賞受賞を励みとして、今後も、光化学分野のさらなる発展に向けて研究に邁進する所存です。