



Title	Study on Photo-functional propaties of Lanthanide Coordination Polymers Linked with Metal Ions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山本, 昌紀
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13689号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74119
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Masanori_Yamamoto_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 山本 昌紀

審査担当者	主査	教授	幅崎 浩樹
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	伏見 公志

学 位 論 文 題 名

Study on Photo-functional Properties of Lanthanide Coordination Polymers Linked with Metal Ions

(金属イオンで架橋した希土類配位高分子の光機能に関する研究)

情報通信技術の目覚ましい発展によって、人々の生活に利便性や安全性がもたらされており、その基盤を支える光機能材料の重要性は高まっている。光機能材料として、これまでセラミックスに代表される無機発光体、有機分子やポリマー、金属錯体に代表される有機発光体が提供されてきた。有機発光体は π 共役による高い吸光係数、分子レベルの高い設計自由度、優れた成型加工性という利点が挙げられる。近年では、有機 EL 材料に代表されるように光機能材料の軽量化・薄膜化そして柔軟性が求められ、新規な有機発光体の需要がさらに見込まれている。今回、私は有機発光体の中でも、希土類錯体 (Ln(III) 錯体) に着目した。Ln(III) 錯体は色純度が高く、長寿命な発光を示す優れた光学的特性を示すことから、照明やディスプレイ、バイオセンサーなど次世代の発光材料として利用が期待されている。Ln(III) 錯体の特徴的な発光特性は 4f 軌道間の電子遷移に起因し、これまでに強発光化の分子設計指針の提案や錯体構造を制御することで耐熱性や新たな機能性を付与することに成功してきた。Ln(III) 錯体の光機能特性をさら拡充するために、金属錯体と Ln(III) 錯体のハイブリッド化を検討した。金属錯体は金属イオンに応じて多彩な配位構造を有すること、配位子と金属イオンの組み合わせによって光学特性を制御できることといった特徴が挙げられる。高い拡張性を有する金属錯体と Ln(III) 錯体の特徴を組み合わせることで、新規な光機能材料の創出が行えると考えた。

そこで本研究では、金属錯体と Ln(III) 錯体を組み合わせた新規 Ln(III) 配位高分子を形成するとともに、金属錯体配位子が Ln(III) イオンの光物性に与える効果の検討を目的とした。具体的には、Zn(II)、Pd(II)、Al(III) 錯体を架橋配位子として利用した Eu(III) 配位高分子を合成し、金属錯体による Eu(III) イオンの光物性に与える影響を詳細に検討した。また、アンテナ配位子から Ln(III) イオンへの光増感エネルギー移動過程が錯体構造に影響を受けることに着目し、その詳細を検討するために、様々なホスフィンオキシド配位子を導入した Tb(hfa) 単核錯体と Tb(hfa) 配位高分子の感温特性評価を実施した。

第 1 章では、最先端の研究事例を含めながら、無機・有機発光体材料を紹介し、金属錯体および希土類錯体の基本特性をまとめた。一般的な発光材料の特性および評価方法についても記述した。また、錯体化学の領域で注目を集めている多核錯体や配位高分子についての概説とその複雑なエネルギー移動事象の紹介を行った。

第 2 章では、Ln(III) 配位高分子の新規モデルの提案として、Zn(II) 錯体で架橋した Ln(III) 配位高分子の合成に取り組んだ。Ln(III) イオン周りの強発光設計を維持するために、ピリジン環を導入したホスフィンオキシド配位子 4-pyridyldiphenylphosphine oxide(dppy) を利用した。dppy 配位子のピリジン部位は金属イオン、ホスフィンオキシド部位は Ln(III) イオンと選択的に配位することを想定し設計した。Zn(II) 錯体架橋型 Eu(III) 配位高分子 Eu-Zn と Zn(II) イオンを含まない Eu(hfa)(dppy) 単核錯体をそれぞれ合成し、発光スペクトル、発光寿命および発光量子収率を用いて光物性評価を行った (hexafluoroacetylacetonate (hfa))。前駆体 Eu(III) 錯体と比較して、Eu-Zn および Eu(hfa)(dppy) 錯体はそれぞれ高い発光量子収率を示し、強発光化に成功した。金属錯体で架橋した新規な Ln(III) 配位高分子として初めて Eu-Zn を合成し、構造および光物理特性を報告した。

第2章より、Zn(II) イオンの導入前後で Eu(III) イオン周りの配位環境がほぼ同じであるのにも関わらず、光物性が大きく異なることが明らかとなった。特にアンテナ配位子 hfa から Eu(III) イオンへの光増感エネルギー移動効率にて顕著な違いが現れた。そこで第3章では、ホスフィンオキシド配位子が hfa から Ln(III) イオンへの光増感エネルギー移動過程に与える影響を評価するために、Tb(hfa) 錯体および Tb(hfa) 配位高分子の感温特性評価を実施した。hfa 配位子が導入された Tb(hfa) 錯体では逆エネルギー移動過程 (Back Energy Transfer (BEnT)) を示し、温度に依存して光物性が変化することが知られている。様々なホスフィンオキシド配位子を導入した Tb(hfa) 錯体と Tb(hfa) 配位高分子の感温特性を評価することで、光増感エネルギー移動過程におけるホスフィンオキシド配位子の影響を検討できると考えた。発光寿命温度依存性の結果より、BEnT にかかる活性化障壁 ΔE_a と頻度因子 A を算出した。Arrhenius 解析から、Tb(hfa) 配位高分子は単核 Tb(hfa) 錯体よりも ΔE_a および A の値が低くなることが明らかとなった。この ΔE_a と A はアンテナ配位子と Ln(III) イオン間の活性化障壁の大きさを反映する。今回の結果より、単核錯体では励起状態が配位子と Tb(III) イオン周りに局在化しているため高い ΔE_a と A を示し、配位高分子は励起状態が架橋配位子を介して非局在化が生じて、 ΔE_a と A が低下したと考察した。アンテナ配位子と Ln(III) イオンをより密に集積することで光増感エネルギー移動効率の増大を導くことができると考えられる。

第4章では、錯体架橋配位子として重金属イオンの Pd(II) イオン、軽金属イオンの Al(III) イオンを導入した Eu(III) 配位高分子を合成し、導入する金属イオン種によって Eu(III) イオンの発光特性に与える影響を評価した。錯体配位子として Pd(II) 錯体と Al(III) 錯体を用意し前駆体 Eu(III) 錯体と錯形成させることで、目的の Pd(II) 錯体架橋型 Eu(III) 配位高分子 Eu-Pd と Al(III) 錯体架橋型 Eu(III) 配位高分子 Eu-Al をそれぞれ合成した。単結晶 X 線構造解析および質量分析の結果から、Eu-Pd も Eu-Al も一次元状に連なった配位高分子が形成していることが明らかとなった。光物性測定から、Eu-Al は Eu-Zn よりも高い発光量子収率を示した。これは、Eu(III) イオンの配位子場の対称性が低くなることで放射過程が促進し、ランダムなネットワーク構造を形成によって錯体構造全体で無放射過程が抑制されたためだと考察した。また、密なネットワーク構造の形成に伴い、Eu-Al は効率的な光増感エネルギー移動効率を示したと考えられる。一方、Eu-Pd は Eu-Zn よりも著しく低い発光量子収率を示した。これは Pd(II) 架橋配位子の発光準位が Eu(III) イオンの発光準位よりも低いことから、Eu(III) イオンから Pd(II) 架橋配位子へのエネルギー移動失活に起因していると考えた。以上の結果から、架橋配位子に用いた金属イオンによって Eu(III) イオンの光物理特性に影響を及ぼすことを明らかとした。

最後に第5章では本論文の総括を行なった。

これを要するに、著者は金属錯体と Ln(III) 錯体を組み合わせた新規 Ln(III) 配位高分子を形成するとともに、金属錯体配位子が Ln(III) イオンの光物性に与える効果を検討した。本研究は、希土類錯体の発光特性の効率化や新たな温度センシング材料の開発に対して新しい可能性を提供し、光科学技術への貢献が期待される。よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。