HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三価ユウロピウム錯体の励起波長域拡張に関する研究
Author(s)	小飯塚, 徹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13367号
Issue Date	2018-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13367
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71836
Type	doctoral thesis
File Information	Toru_KOIZUKA.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

三価ユウロピウム錯体の
励起波長域拡張に関する研究

平成 30 年　9 月

北海道大学　大学院総合化学院

総合化学専攻　先端材料化学研究室

小飯塚　徹

目次

第 1 章 序論.....1

1-1 はじめに.....1

1-2 LED（Light Emitting Diode）.....1

1-2-1 LED の光学特性評価（光束）.....5

1-2-2 LED の光学特性評価（色度）.....6

1-3 希土類とランタノイド.....10

1-4 希土類発光材料.....12

1-4-1 LED 用無機蛍光体.....12

1-4-2 三価希土類錯体.....14

1-4-3 Eu^{III} 錯体の発光量子収率の算出方法.....19

1-4-4 三価希土類錯体の強発光の指針.....19

1-5 三価希土類錯体の励起波長域拡張の課題.....23

1-6 本研究の目的.....25

1-7 本論文の構成.....25

1-8 引用文献.....26

第 2 章 β-ジケトン配位子の π 共役系を拡張した Eu^{III} 単核錯体の創成.....29

2-1 緒言.....30

2-2 実験.....34

2-2-1 試薬.....34

2-2-2 装置.....34

2-2-3 $[Eu(hfa)_3(H_2O)_2]$と DPEPO の合成.....35

2-2-4 $[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$の合成.....36

2-2-5 $[Eu(ntfa)_3(H_2O)_2]$の合成.....37

2-2-6 [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]の合成.....38
2-2-7 [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]の合成.....39
2-2-8 [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の合成.....40
2-3 光学測定.....41
2-4 DFT 計算.....41
2-5 結果と考察.....42
2-5-1 Eu^{III}錯体の光物理特性.....42
2-5-2 Eu^{III}錯体の DFT 計算.....48
2-5-3 Eu^{III}錯体の高温耐性.....49
2-5-4 半田実装工程での耐熱試験.....50
2-6 結言.....52
2-7 引用文献.....53
第３章 π共役シッフ塩基配位子を組み込んだEu^{III}錯体の創成および照明材料への展開.....55
3-1 緒言.....56
3-2 実験.....58
3-2-1 試薬.....58
3-2-2 装置.....58
3-2-3 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine (salbn)の合成.....59
3-2-4 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine(salhen)の合成.....59
3-2-5 [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]の合成.....60
3-2-6 [Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]の合成.....61
3-2-7 [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ の合成.....62
3-2-8 [Gd(hfa)$_3$(H_2O)$_2$]の合成.....62

3-2-9 [$Gd(hfa)_2(OAc)(salen)_2$]の合成.....63
3-2-10 [$Gd_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]の合成.....63
3-2-11 [$Gd(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の合成.....63
3-3 光学測定.....64
3-4 DFT 計算.....64
3-5 結果と考察.....65
3-5-1 Eu^{III} 錯体の結晶構造.....65
3-5-2 Eu^{III} 錯体の固体中での光物理特性.....71
3-5-3 Eu^{III} 錯体の TD-DFT 計算結果.....76
3-5-4 Eu^{III} 錯体の溶液中での光物理特性.....80
3-5-5 シッフ塩基と Gd^{III} 錯体の燐光発光.....82
3-5-6 Eu^{III} 錯体の高温耐性.....84
3-6 Eu^{III} 錯体の LED 実装評価.....85
3-7 結言.....87
3-8 引用文献.....89
第４章 π 共役拡張 Eu^{III} 錯体の光センシング材料への展開.....92
4-1 緒言.....93
4-2 実験.....94
4-2-1 試薬.....94
4-2-2 装置.....94
4-2-3 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine (salbn)の合成.....94
4-2-4 [$Eu(btfa)_3(H_2O)_2$]の合成.....95
4-2-5 [$Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ の合成.....96
4-3 光学測定.....96

4-4 結果と考察.....97
4-4-1 Eu^{III} 錯体の結晶構造.....97
4-4-2 Eu^{III} 錯体の光物理特性.....102
4-4-3 Eu^{III} 錯体のイオンセンサーへの応用検討.....104
4-4-4 Eu^{III} 錯体の高温耐性.....107
4-5 結言.....108
4-6 引用文献.....109
第 5 章結言.....111
5-1 本論文の総括.....112
5-2 今後の展望.....113
5-3 研究成果.....114
5-4 学会発表.....114
5-5 特許.....115

1-1 はじめに

人類の生活向上に貢献した光は多々あるが、その中の 1 つに照明がある。照明の進化は、発光材料に求められる性能を知るうえで重要な手がかりとなる。近代照明の歴史の始まりは、ガス灯からと考えられる。ガス灯は 1797 年イギリスのマンチェスターに初めて設置された。このガス灯によって工場での夜間作業も可能となり、照明は産業革命に大きく貢献した。日本では文明開化の流れを受けて、1872 年（明治 5 年）に横浜馬車道通りに初めて街灯としてガス灯が用いられている。1879 年の Edison による炭素フィラメントを使用した白熱電球の商業化により光がさらに身近なものになった。[B1] 白熱電球はさらに、Coolidge と Langmuir によるタングステンフィラメントと不活性アルゴンガスを使用する改良を施したことで現在の白熱電球が完成し、その地位を確固たるものにした。その後、高効率な白色光源としてハロリン酸カルシウム蛍光体を利用した白色蛍光灯、希土類を利用した三波長蛍光灯が普及していった。さらに現代においては LED (Light Emitting Diode)を利用した照明が普及しつつある。白色 LED は蛍光体を利用したものが多いく普及しており、同様に蛍光体を利用している白熱電球や蛍光灯と比較しその省電力と長寿命な光源として注目されている。地球温暖化対策 CO_2 削減の手段として、白熱電球から LED 等の高効率照明への切り替えを推奨している。日本政府は「新成長戦略」および「エネルギー基本計画」において、グリーン・イノベーションによる環境・エネルギー大国戦略の柱の 1 つとして、高効率次世代照明である LED 照明、有機 EL 照明を 2020 年までにフローで 100%、2030 年までにストックで 100%普及させる目標を掲げている。白色 LED は最も地球にやさしい光源の 1 つとして注目を集めている。

1-2 LED (Light Emitting Diode)

1962 年に Holonyak, Jr.により赤色 LED が発明され、その後 1989 年に Akasaki らにより GaN 系の青色 LED 発光が初めて観測された。さらに、日亜化学工業は 1993 年に青色 LED、1996 年に青色 LED と YAG (Yttrium Aluminum Garnet) 黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED を上市し、LED と蛍光体を組み合わせた固体光源の幕を開けた。
図 1-1 に 2010 年からの隔年毎の世界の LED の売り上げと数量を示す。[B2-B4] LED 産業は 21 世紀には 1 兆円を超える産業にまで成長したことがわかる。その中でも白色 LED は金額、数量において LED 産業の大きな比率を占めている。特に照明、バックライトディスプレイ、車載用途などの需要は年々増えており人類の

生活に不可欠なものとなっている。しかし、数量と異なり金額で見ると横ばいとなっていることから､白色 LED の単価は年々下がっていることが読み取れる。白色 LED の方式として、青、赤、緑色の LED を組み合わせたもの、紫外 LED に青、赤、緑色の蛍光体を組み合わせたもの、青色 LED に黄色もしくは緑、赤色蛍光体を組み合わせた形式の 3 種類がある（図 1-2)。青、赤、緑色の LED を組み合わせた形式は、それぞれの発光色とそれらの組合せにより白色以外の色も１つの LED で表現できるメリットがある。しかし、各 LED の明るさの調整が難しく、電気回路も複雑になり他の LED 形式と比較して高価になる。紫外 LED に青、赤、緑色の蛍光体を組み合わせた形式は、様々な蛍光体の組合せにより物体色を正確に表現することが容易になる。しかし、紫外光励起による波長変換のストークスシフトが大きいことから発光効率が悪い。さらに、紫外線による構成部品の劣化など課題が多い。[B5] 現在、安価で高い信頼性があり、高効率な白色 LED として青色 LED と蛍光体を組み合わせた方式が主流となっている。安価で高効率な光源として注目される白色 LED の開発は熾烈であり、その中でも LED 用波長変換材料の蛍光体や量子ドットなどの発光材料は重要な研究対象の１つとなっている。

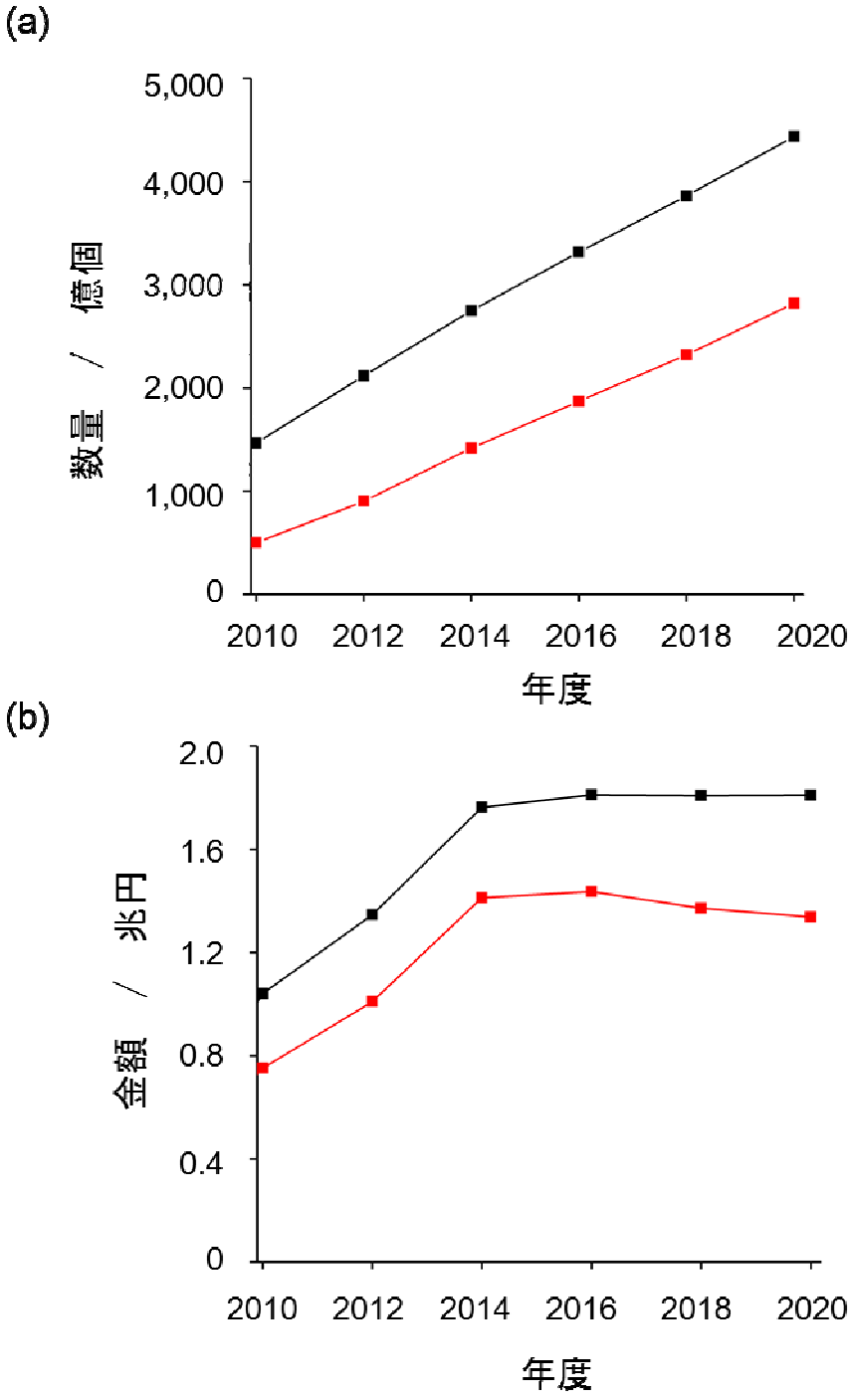


図 1-1 (a) LED の数量、 (b) LED の 売上（LED 全体（黒）、白色 LED（赤））

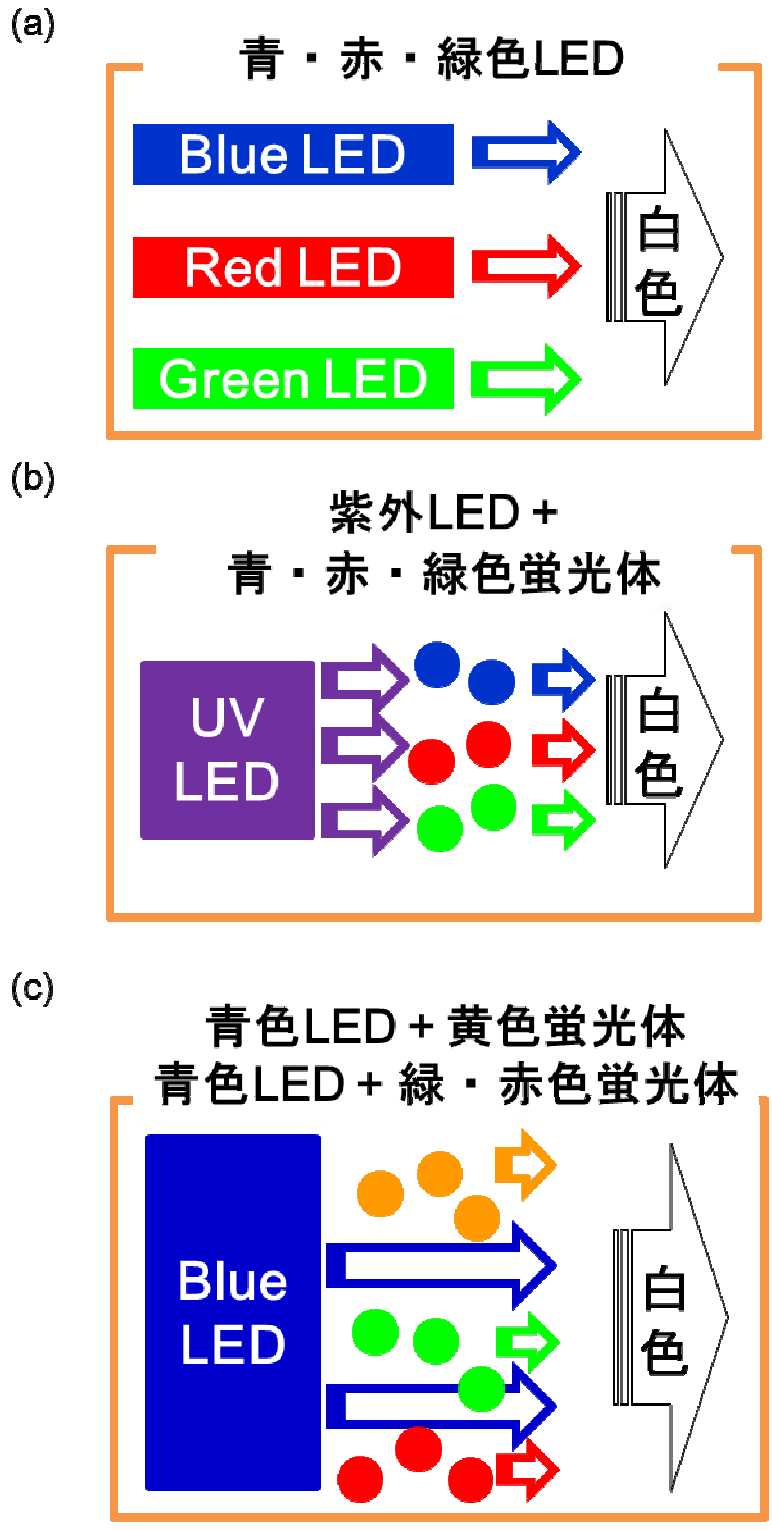


図 1-2 白色 LED の方式(a) 青、赤、緑色の LED, (b) 紫外 LED に青、赤、緑色の蛍光体を組み合わせた形式、(c) 青色 LED に黄色もしくは緑、赤色蛍光体を組み合わせた形式

1-2-1 LED の光学特性評価（光束）

光源として重要な光学特性として発光効率と色度がある。光の強さや明るさを表す方法として、２つの系統があり１つは光をエネルギー（物理量）として示す放射量と、もう１つは放射量に人間の目の感覚（比視感度）を組み合わせた測光量がある。放射量を表す言葉として放射束があり、放射束 Φ_e は単位時間内にある面積を通過する放射エネルギーであり単位はワット (W)となる。そのほかに放射照度 (W m^{-2})、放射強度 (W sr^{-1})、放射輝度 (W sr^{-1} m^{-2})がある。しかしながら、放射量が多くても実際に人間の目で見ることで感じる明るさは異なる。LED などの光源を評価する方法では人間の目で見て明るいかどうかを示す測光量 Φ_v の単位としてルーメン (lm)が用いられる。人間の目の光に対する感度は光の波長により異なり、明所視では 555 nm が最も明るく感じる。その標準分光比視感度曲線を図 1-3 に示す [B6] 。

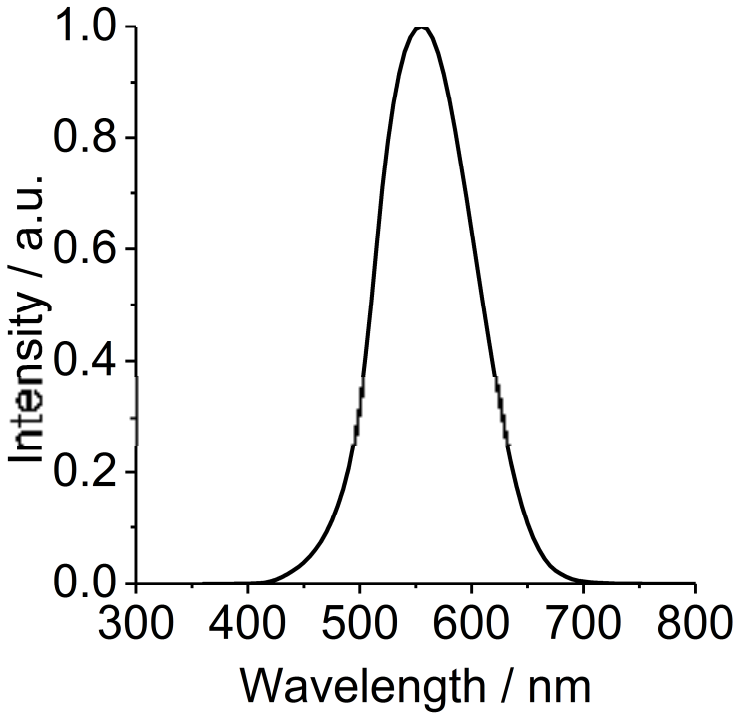


図 1-3　明所視感度曲線

測光量は放射束を標準分光比視感度(明所視感度曲線)V(λ)及び最大視感効果度 K_m = 683 lm W^{-1} を用いて評価した量となり、下式によって表される。

$$\Phi_v = K_m \int_{360\,\mathrm{nm}}^{830\,\mathrm{nm}} \Phi_e(\lambda)\,\bar{x}\,d\lambda \qquad (1\text{-}1)$$

測光量を示す言葉としてその他に、光度 (cd)と照度(lx)がある。光度とは、点光源が発する光の単位立体角 (sr)あたりの光束を示し単位はカンデラ (cd)である。また、照度とは光源から離れた位置にある面に入射する光の単位面積あたりの面積であり、単位はルクス (lx)であり、光源の距離が遠くなるほど照度は小さくなる。実際に光源の発光効率 (lm W^{-1})を求める場合は国家基準もしくは、国際規格の基準とトレーサビリティがとれている積分球を用いてシリコンフォトダイオードで検出した光を電気変換し、光束を求め投入電力量を割ることから算出される。なお、日本の国家基準については産業技術総合研究所計量標準総合センターが開発、供給、維持を担当している。

1-2-2 LED の光学特性評価（色度）

光源の色を数値として表現する方法として色度座標がある。スペクトルが異なる場合においても同じ色に見えるように定義するためにあり、国際照明委員会(CIE: Commission Internationale de l'Eclairage)が 1931 年に定めた XYZ 表色系として CIE1931 表色系がある。[B7] ここでは最も用いられている CIE1931 表色系について説明する。人間の目には、明所で青色、緑色、赤色を感じる 3 種類の錐体細胞と暗所で物の形を感じる桿体細胞がある。図 1-4 に XYZ 表色系での等色関数を示す。[B8] $\bar{x}$ は赤、$\bar{y}$ は緑、$\bar{z}$は青の色覚応答を示す。等色関数を用い分光スペクトルから光源色の三刺激値 X, Y, Z は式 1-2, 1-3, 1-4 になる。観察する人間の差をなくすため、三刺激値については CIE が定めた CIE 測色標準観察者等色関数から求められる。

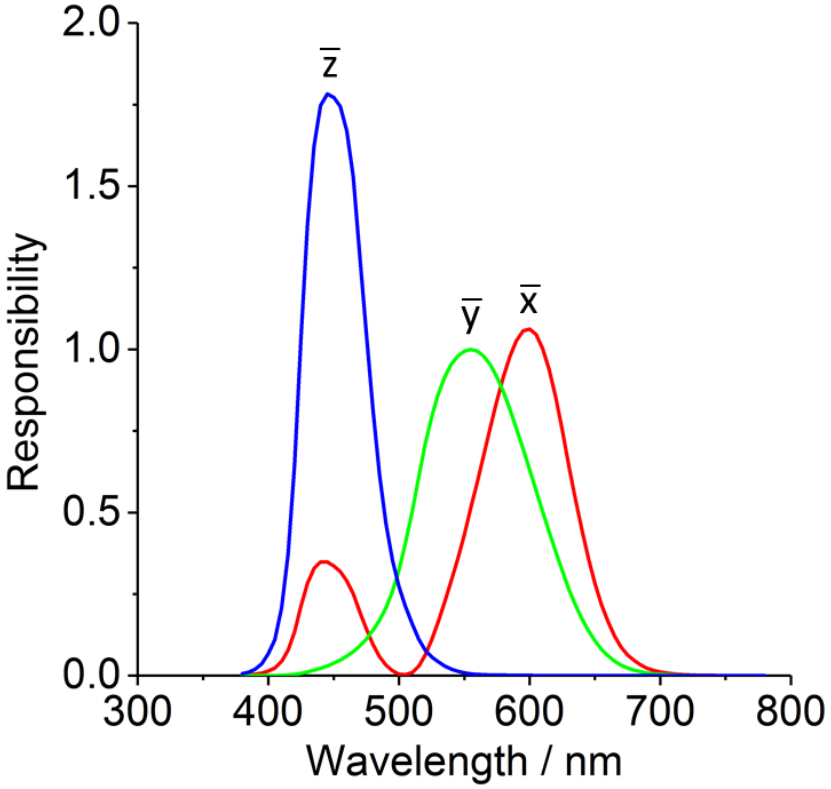


図 1-4　XYZ 表色系での等色関数

$$X = K_m \int_{360\,\mathrm{nm}}^{830\,\mathrm{nm}} S(\lambda)\,\bar{x}\,d\lambda \qquad (1\text{-}2)$$

$$Y = K_m \int_{360\,\mathrm{nm}}^{830\,\mathrm{nm}} S(\lambda)\,\bar{y}\,d\lambda \qquad (1\text{-}3)$$

$$Z = K_m \int_{360\,\mathrm{nm}}^{830\,\mathrm{nm}} S(\lambda)\,\bar{z}\,d\lambda \qquad (1\text{-}4)$$

XYZ 表色系において、*X* は赤色成分、*Y* は緑成分であり、*Y* は同時に明るさ（視感反射率）を表し、*Z* は青色の刺激値となる。*Y* の値が測光量と同じになるように定めるため、最大視感効果度（比例係数）K_m = 683 lm W^{-1} とする。
ここで λ は波長であり、範囲は 360-830 nm である。 $\bar{x}$ 、$\bar{y}$ 、$\bar{z}$は図 1-3 に示した XYZ 表色系での等色関数、$S(\lambda)$ は光源の放射量相対分光分布である。三刺激値 *X*，*Y*，*Z* より色度座標 x，y，z はそれぞれ以下となる。

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad (1\text{-}5)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad (1\text{-}6)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \qquad (1\text{-}7)$$

CIE1931 表色系では、色度座標 x,y を用いて色を表現し、刺激値 *Y* を用いて明るさを示すことになる。図 1-5 に CIE1931 表色系の例を示す。色度座標 x,y において、x = 0.333、y = 0.333 は白色となり、座標域より左下が青色、右上が緑色、左下が赤色となる。
また、色の見え方を数値以外で表現する方法として、減法混色と加法混色がある。図 1-6 に加法混色と減法混色を示す。減法混色は染料やインク等の物体色に使われるもので、白色から始まり、三原色であるシアン（青緑色）、マゼンタ（赤紫色）、イエロー（黄色）の三色を混ぜたときの色の組合せを示すものである。マゼンタ＋イエロー＝赤色、イエロー＋シアン＝緑色、シアン＋マゼンタ＝青色、シアン＋マゼンタ＋イエロー＝黒色となる。発光材料など光源色で使わるのは加法混色であり、緑色＋青色＝シアン、青色＋赤色＝マゼンタ、赤色＋緑色＝イエロー、赤色＋緑色＋青色＝白色となる。

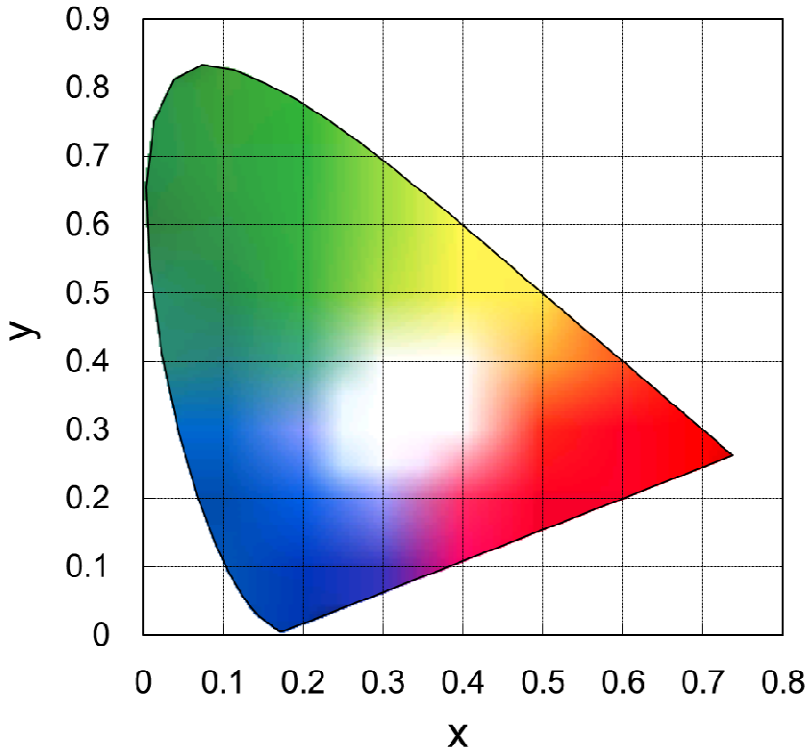


図 1-5 CIE1931 表色系

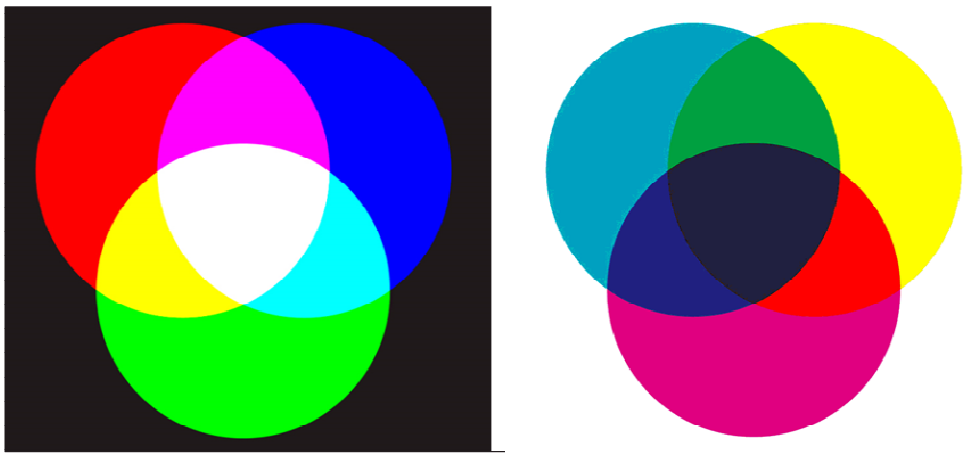


図 1-6 加法混色（左）と減法混色（右）

1-3 希土類とランタノイド

希土類を用いた発光材料に関する研究が現在盛んに行われている。ここでは、希土類とランタニドについて説明する。ランタノイドは原子番号 57 番の La（ランタン）から 71 番の Lu（ルテチウム）までの 15 元素を示し、希土類元素は原子番号 21 番の Sc（スカンジウム）と 39 番の Y（イットリウム）に、ランタノイドを含めた 17 元素を示す。図 1-7 に周期表における希土類とランタノイドの位置を示す。

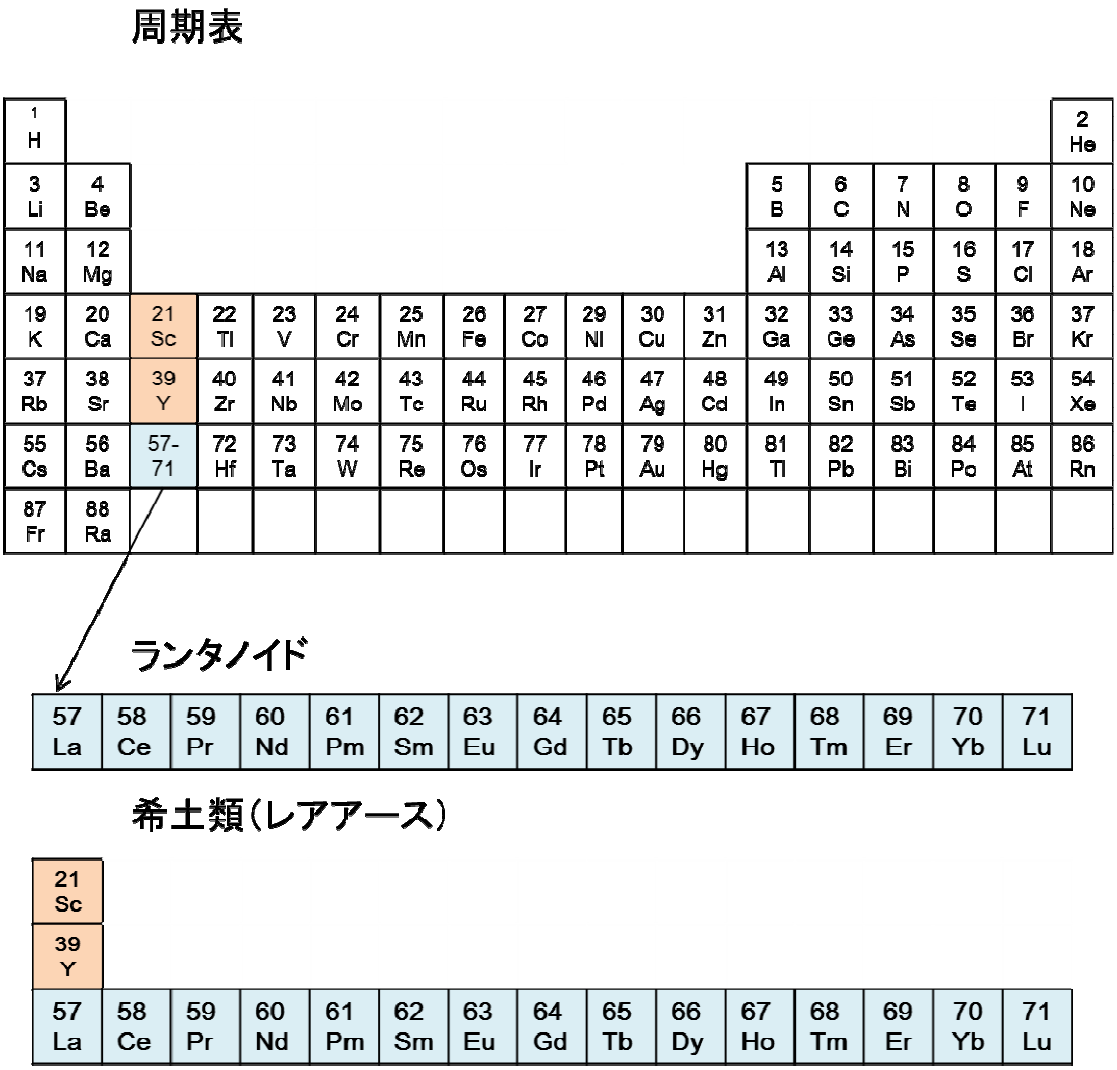


図 1-7 周期表における希土類とランタノイド

表 1-1 に希土類原子とその主要イオンの電子配置を示す。[B9] Ce では[Xe]$4f^1 5d^1$、Pr では[Xe]$4f^3 6s^2$ となり、Nd からは Eu までは 4f 軌道に電子が占有され Eu の 4f 軌道の電子が半閉殻状態となり安定である。その次の Gd では半閉殻状態の安定性から 5d 軌道に電子が入り[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$ となる。しかし、Tb からはこの半閉殻が打ち破られて 4f 軌道に電子が入り[Xe]$4f^9 6s^2$ の電子配置となり、Lu で 4f 軌道が閉殻構造になる。希土類イオンの 4f 遷移を利用した、発光、磁性、触媒機能はその特徴的な電子配置によるものである。4f 軌道は外殻の 5s, 5p 電子に遮蔽されていることから、希土類イオンの 4f 遷移を利用した発光、磁性、触媒機能において電子構造変化の影響が遷移金属イオンより少ない。

表 1-1　希土類原子とその主要イオンの電子配置

原子番号		元素記号	Ln	Ln^{III}	Ln^{II}
57	lanthanum	La	[Xe]$5d^1 6s^2$	[Xe]$6s^2$	
58	cerium	Ce	[Xe]$4f^1 5d^1$	[Xe]$4f^1$	
59	praseodymium	Pr	[Xe]$4f^3 6s^2$	[Xe]$4f^2$	
60	neodymium	Nd	[Xe]$4f^4 6s^2$	[Xe]$4f^3$	[Xe]$4f^4$
61	promethium	Pm	[Xe]$4f^5 6s^2$	[Xe]$4f^4$	
62	samarium	Sm	[Xe]$4f^6 6s^2$	[Xe]$4f^5$	[Xe]$4f^6$
63	europium	Eu	[Xe]$4f^7 6s^2$	[Xe]$4f^6$	[Xe]$4f^7$
64	gadolinium	Gd	[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^7$	
65	terbium	Tb	[Xe]$4f^9 6s^2$	[Xe]$4f^8$	
66	dysprosium	Dy	[Xe]$4f^{10} 6s^2$	[Xe]$4f^9$	[Xe]$4f^{10}$
67	holmium	Ho	[Xe]$4f^{11} 6s^2$	[Xe]$4f^{10}$	
68	erbium	Er	[Xe]$4f^{12} 6s^2$	[Xe]$4f^{11}$	
69	thulium	Tm	[Xe]$4f^{13} 6s^2$	[Xe]$4f^{12}$	[Xe]$4f^{13}$
70	ytterbium	Yb	[Xe]$4f^{14} 6s^2$	[Xe]$4f^{13}$	[Xe]$4f^{14}$
71	lutetium	Lu	[Xe]$4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^{14}$	

[Xe]の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ である。

1-4 希土類発光材料

希土類を用いた発光材料は主に２つに大別される。１つはで無機物を骨格とした蛍光体、もう１つは三価の希土類イオンと有機配位子から構成される三価希土類錯体がある。以下に LED で用いられている無機蛍光体、三価希土類錯体について説明する。

1-4-1 LED 用無機物蛍光体

青色 LED 用蛍光体で実用化されている蛍光体の多くは希土類賦活の蛍光体であり、$Y_3Al_5O_{12}$:Ce (YAG)、$CaAlSiN_3$:Eu (CASN)、$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$:Eu (β -SiAlON)等がある。[B10] これらの蛍光体の発光は 4f-5d 遷移を利用しており、半値幅が約 50 から 100 nm と広い。[1-7] 以下に代表的な青色 LED 用蛍光体とその発光スペクトルを図 1-8 に示す。

CaAlSiN:Eu (CASN)

CASN は窒化物の 650 nm 付近に赤色の発光ピークを持つ蛍光体である。その蛍光は 4f-5d 遷移によるもので半値幅は約 80 nm とブロードである。また、Ca の一部を Sr に置換したものを(Sr,Ca)AlSiN:Eu (SCASN)と表記し、SCASN は CASN よりも短波長側に発光ピークを持つ。CASN は励起波長域が紫外領域から可視光領域まであることから、紫外 LED にも使用できる。

$Y_3Al_5O_{12}$:Ce (YAG)

ガーネット系酸化物 YAG は、4f-5d 遷移を利用した 530-550 nm にピークのある半値幅が約 100 nm の黄色発光を示す蛍光体である。Y の一部を Lu で置換することや、Al の一部を Gd あるいは Ga で置換することで発光波長を変えることができる。

$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$:Eu (β -SiAlON)

酸窒化物のβ -SiAlON は 4f-5d 遷移による半値幅 50 nm の 530-540 nm に発光ピークを有する緑色蛍光体である。

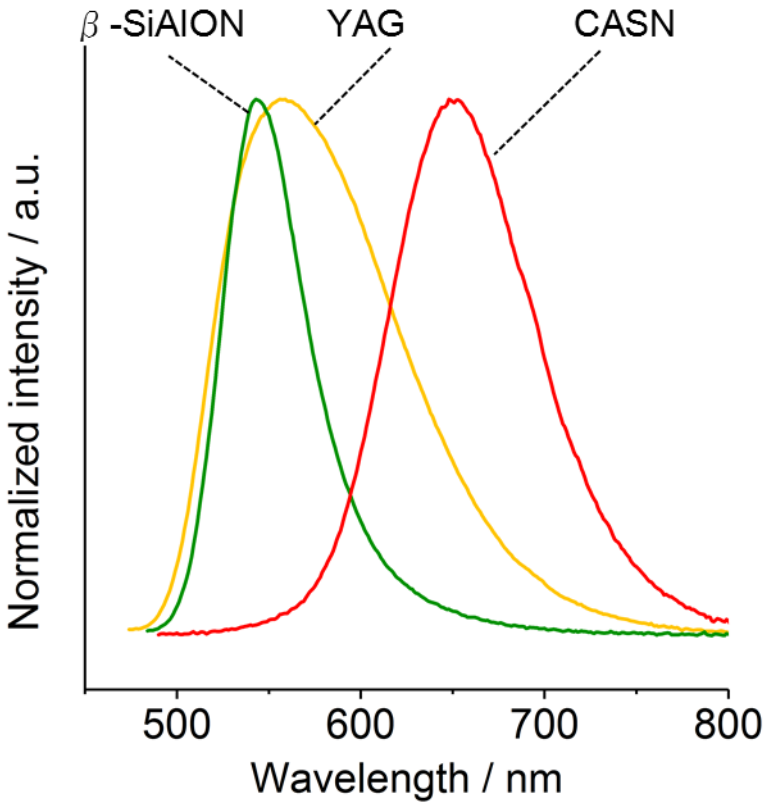


図 1-8 青色 LED 用蛍光体の発光スペクトル

1-4-2 三価希土類錯体

三価希土類錯体は、三価希土類イオンと有機配位子から構成される。三価希土類イオンの 4f-4f 遷移に基づく発光を示す。図 1-9 に三価希土類イオンの発光スペクトルを示す。また、表 1-2 に代表的な三価希土類イオンの 4f-4f 遷移による発光波長を示す。可視光領域の発光を示す三価希土類として、青色の Tm^{III}、緑色 Tb^{III}、黄色の Dy^{III}、赤色の Eu^{III}、深赤色の Sm^{III} がある。

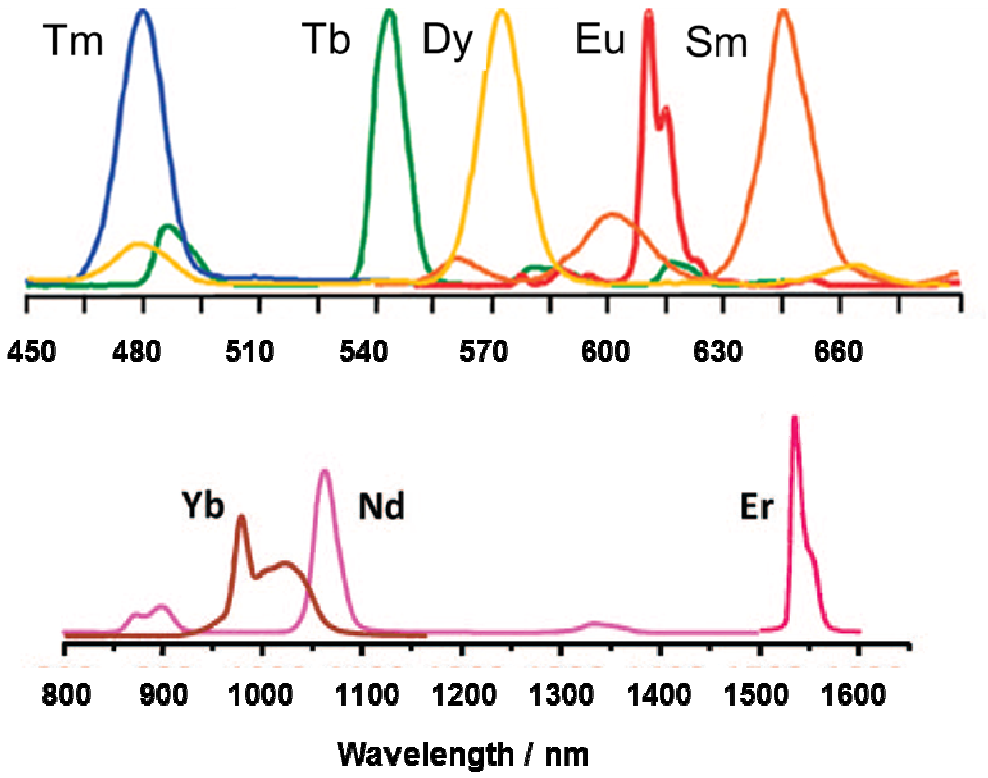


図 1-9 希土類イオンの発光色の例（参考文献 8 より抜粋）

表 1-2　代表的な三価希土類イオンの 4f-4f 遷移による発光

元素記号	遷移	波長 (nm)
Pr	$^1D_2 \rightarrow {}^7F_4$, $^1G_4$, ^3H_J (J = 4,5)	1,000, 1,440, 600, 690
	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_J$ (J = 4-6)	490, 545, 615
	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_J$ (J = 2-4)	640, 700, 725
Nd	$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J = 9/2-13/2)	900, 1060, 1350
Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 5/2-13/2)	560, 595, 640, 700, 775
	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_J$ (J = 1/2-9/2)	870, 887, 926, 1,010, 1,150
Eu	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0-6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Gd	$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	315
Tb	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6-0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
Dy	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 15/2-9/2)	475, 570, 660, 750
	$^4F_{15/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 15/2-9/2)	455, 540, 615, 695
Ho	$^5S_2 \rightarrow {}^5I_J$ (J = 8,7)	545, 750
	$^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$	650
	$^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$	965
Er	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J = 15/2-13/2)	545, 850
	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660
	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	810
	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1,540
Tm	$^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, $^3H_4$, $^3F_3$, $^3F_2$	450, 650, 740, 775
	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, $^1G_4$, ^3H_J	470, 650, 770
	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	800
Yb	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	980

図 1-10 に三価希土類錯体の強発光の概念図を示す。三価希土類イオンの 4f-4f 遷移は禁制遷移であり、かつ可視光での吸光係数が 10 M^{-1} cm^{-1} である [9] ことから三価希土類イオン自体は光を吸収することがほとんどできない。そのため、三価希土類錯体を強発光させるには配位子から三価希土類イオンへ電子エネルギー移動させることで達成される。このエネルギー移動機能を有する配位子はアンテナ配位子と呼ばれている。希土類錯体のアンテナ配位子の研究は 1942 年の Weissean から始まり、現在においても数多くの研究がなされている。[10] 代表的な配位子を図 1-11 に示す。Hasegawa、Bünzli らは、β-diketone と bipridine 配位子の高いエネルギー移動効率を利用した強発光希土類錯体を多数報告している。[11-14] Ana de Battencort-Dias らは水溶性 Pybox 配位子を用い、強発光 Eu^{III}、Tb^{III} 錯体の強発光を実現し、メタノロポリマーにすることで Tm^{III} の青色発光を確認した。[15, 16] Kawai、Yuasa らは Pybox 配位子にキラル部位を導入した Eu^{III} 錯体を合成し円偏向発光に成功している。[17] Muller ら camphor 誘導体配位子を用い Eu^{III}、Sm^{III} 錯体を合成し円偏向発光の高い非対称要素（g 値）を実現した。[18] Jones らは様々な三価希土類イオンと salen 配位子を組み合わせた配位高分子錯体を報告している。[19] Parker らは Eu^{III} と Tb^{III}DOTA 錯体を生体プローブとして利用する研究を行っている。[20, 21]

アンテナ配位子による光エネルギーの吸収と三価希土類イオンへのエネルギー移動の模式図を図 1-12 に示す。配位子から酸化希土類イオンへエネルギー移動する条件として配位子の T_1 準位を三価希土類イオンの励起準位より高くする必要がある。[22-25] さらに、配位子の T_1 準位が三価希土類イオンの最低励起準位と近い場合には、三価希土類イオンから配位子へと逆エネルギー移動を起こすことが知られており、発光量子収率の低下を引き起こす。アンテナ配位子の T_1 準位を高くするため、アンテナ配位子は紫外光領域に高い吸光係数を有したものが多く、可視光発光を示す Eu^{III} と Tb^{III} の三価希土類錯体は紫外線励起で強発光を示すものが多い。三価希土類イオンのエネルギー準位を体系的にまとめたのが Diek ダイアグラム（図 1-13）である。[26, 27]

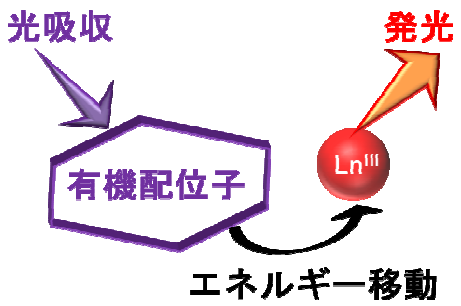


図 1-10 アンテナ配位子による希土類錯体の強発光の概念図

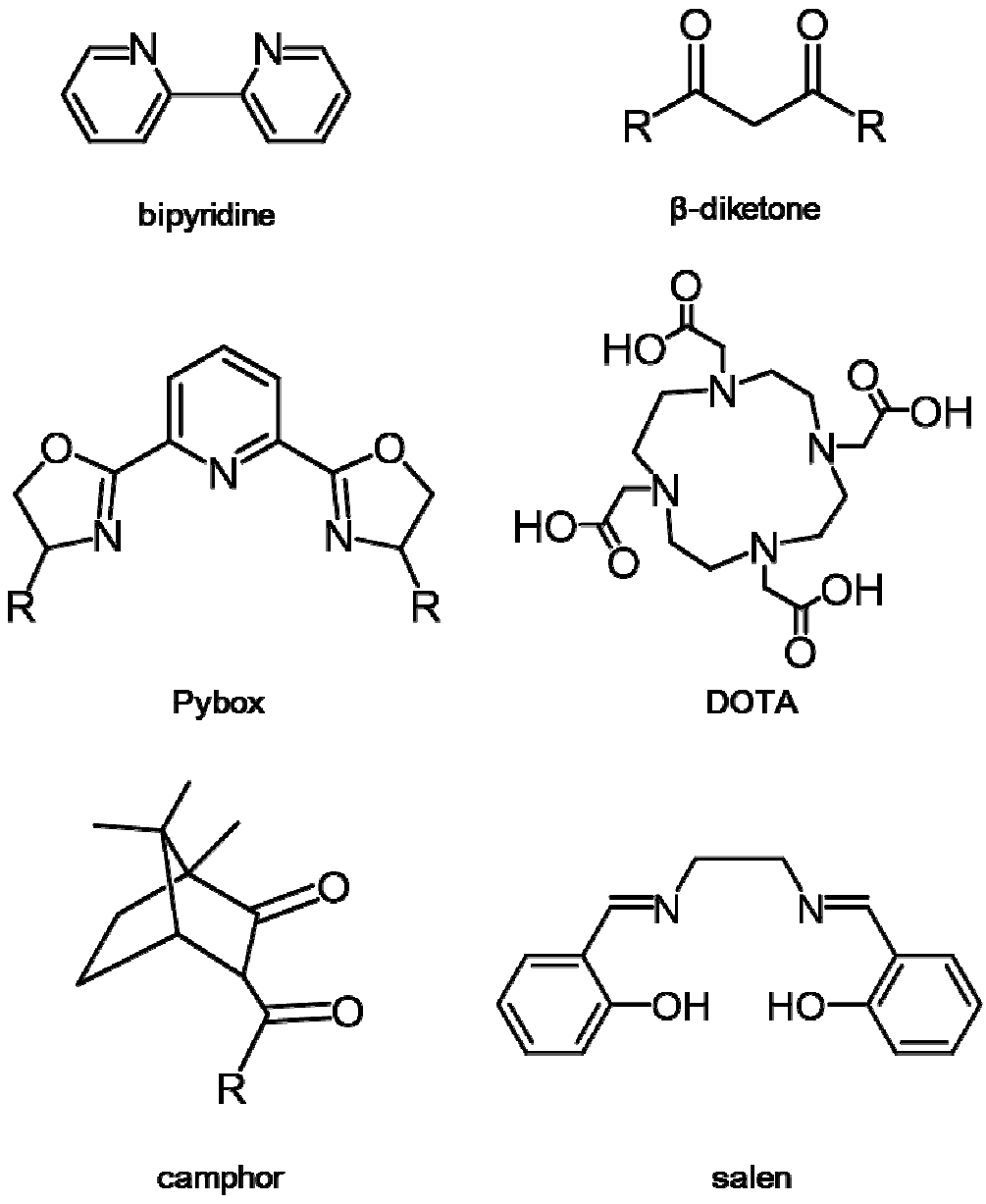


図 1-11 希土類錯体での代表的な配位子

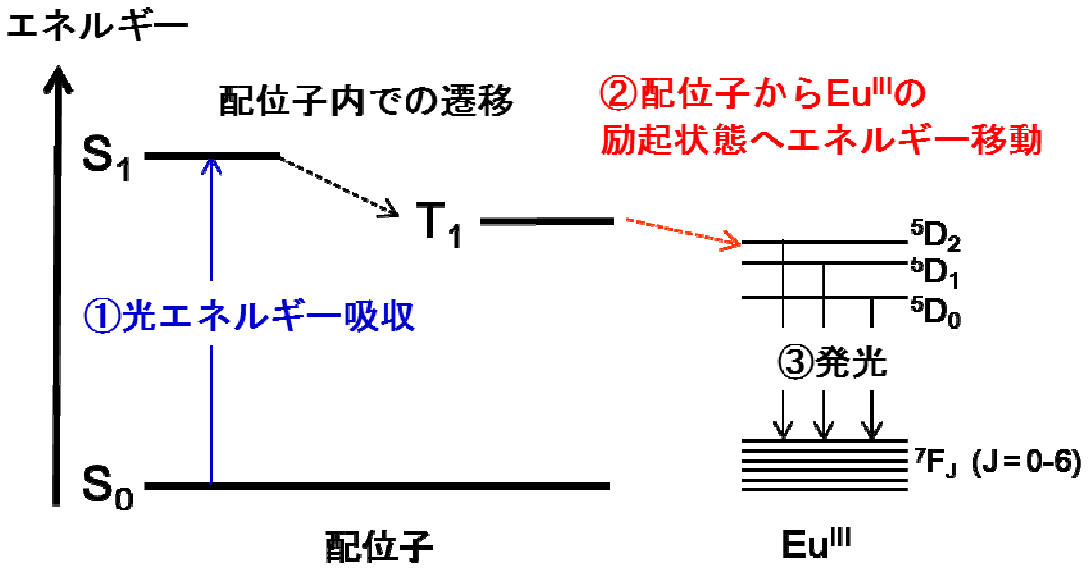


図 1-12 配位子から Eu^{III} イオンへのエネルギー移動

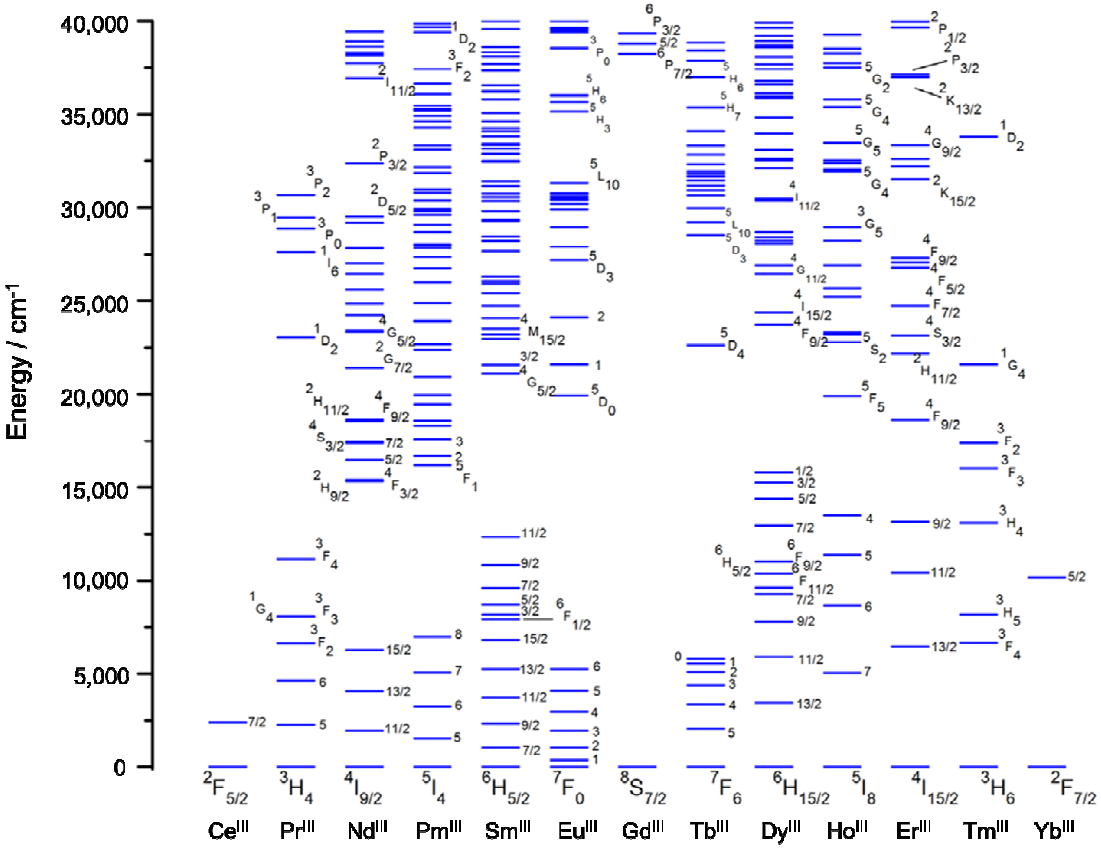


図 1-13 Dieke ダイアグラム（参考文献 27 を一部加工して転載）

1-4-3 Eu^{III}錯体の発光量子収率の算出方法

Eu^{III}錯体の放射速度定数 (k_r)、無放射速度定数 (k_{nr})、発光寿命 (τ_{obs})、希土類励起発光量子収率 ($\Phi_{4f\text{-}4f}$)、配位子励起発光量子収率 ($\Phi_{\pi\text{-}\pi^*}$)、エネルギー移動効率 (η_{sens})は下記の計算により算出される。[28]

$$k_r = A_{MD,0} n^3 \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right) \qquad (1\text{-}8)$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_{obs}} - k_r \qquad (1\text{-}9)$$

$$\Phi_{4f-4f} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \qquad (1\text{-}10)$$

$$\eta_{sens} = \frac{\Phi_{\pi-\pi^*}}{\Phi_{4f-4f}} \qquad (1\text{-}11)$$

式 1-8 において、$A_{MD,0}$は定数であり $A_{MD,0}$ = 14.65 s^{-1}、n は屈折率である。(I_{tot} / I_{MD})は Eu^{III}錯体の発光スペクトルにおける磁気双極子遷移 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ の発光バンドの積分強度に対する $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$(J = 0-4)遷移における発光全体の積分強度の比である。

1-4-4 三価希土類錯体の強発光の指針

強発光性三価希土類錯体を得るには 2 つの方法がある。1 つは放射速度定数 (k_r)を大きくすることであり、もう 1 つは無放射速度定数 (k_{nr})を小さくすることである。放射速度定数を高くするには対称性の低い配位幾何学構造を形成することが重要である。対称性の低い配位幾何学構造を形成することが重要性について Judd ら、Offelt らはそれぞれ同時期に配位子場により禁制遷移である f-f 遷移が許容化されることを提唱した。[29, 30] この理論は Judd-Offelt 理論と呼ばれ、配位子場の非対称性が大きいほど電子遷移確率が大きくなることを示しており式 1-12 で表される。[B11]

$$f(LSJM_L \rightarrow L'S'J'M_L') \propto \left| \left\langle LSJM_L \right| -eD_q \left| L'S'J'M_L' \right\rangle \right| \qquad (1\text{-}12)$$

ここで、*f* は希土類錯体の電子遷移確率、*L*、*S*、*J*、M_L はそれぞれ、全軌道角運動量、スピン多重度、全角運動量、一電子系の方位量子数 *l* に対する多電子系の磁気量子数、eD_q は遷移多極子モーメントである。式 1-12 は希土類錯体のある電子状態 $f(LSJM_L)$から別の電子状態 $f(L'S'J'M'_L)$への電子遷移確率である。これらの記号で表される状態を Russel-Saunders 状態という。式 1-12 を展開することにより許容化される割合を算出できる。この Judd-Offelt 理論から配位構造が非対称化する希土類錯体の配位子は電気双極子遷移を一部許容化し、放射速度定数を大きくし強発光することが示されている。

一方、希土類錯体の構造から非対称性を見積もる方法としてシェイプファクター (*S*)[31]、もしくはコンティニュアスシェイプファクター (S_{CShM})[32] 計算がある。*S* および、S_{CShM} 値はそれぞれ、式 1-13、式 1-14 により求められる。

$$S = \min \sqrt{\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}(\theta_i - \delta_i)^2} \qquad (1\text{-}13)$$

m は多面体構造における辺の数、θ は理想的な多面体構造の二面角、δ は結晶構造解析から得られた多面体の二面角である。S は理想的な多面体構造と検討する多面体構造における角度の差の平均値となり、S が小さいほど実測構造が理想構造に近いことを示している。

$$S_{CShM} = \min \frac{\sum_{k=1}^{N}\left|Q_k - P_k\right|^2}{\sum_{k=1}^{N}\left|Q_k - Q_0\right|^2} \times 100 \qquad (1\text{-}14)$$

ここで、 原点は理想的な多面体構造と、結晶構造から得られた多面体構造の重心であり、*N* は 頂点ベクトルの数、 Q_k 検討する多面体構造での頂点の位置ベクトル、Q_0 は検討する多面体構造での重心の位置ベクトル、P_k は理想的な多面体構造での頂点の位置ベクトルである。シェイプファクターと同様に検討する多面体構造と理想的な多面体構造との重心の差を示すのが S_{CShM} であることから、最も低い数値がその理想的な幾何学構造に近いことになる。第 3 章、4 章での錯体の配位幾何学構造の非対称性は結晶構造解析から得られた構造を基に式 1-14 を用いて評価した。

k_r 増加を促すために、Miyata、Hasegawa らは、ホスフィンオキシド配位子の種類を、8 配位 Eu^{III} 錯体をスクエアアンチプリズム構造（対称性は D_{4d}）と、より非対称なトリゴナルドデカヘドロン構造（対称性は D_{2d}）を合成した。[33] また、Yanagisawa、Hasegawa らは、立体障害の大きい β-ジケトン配位子を用いることで、8 配位構造からより非対称な 7 配位構造のモノキャップドオクタヘドロン（対称性は C_{3V}）の希土類錯体の合成に成功した。この Eu^{III} 錯体は大きな放射速度定数を達成した（図 1-14）。[34]

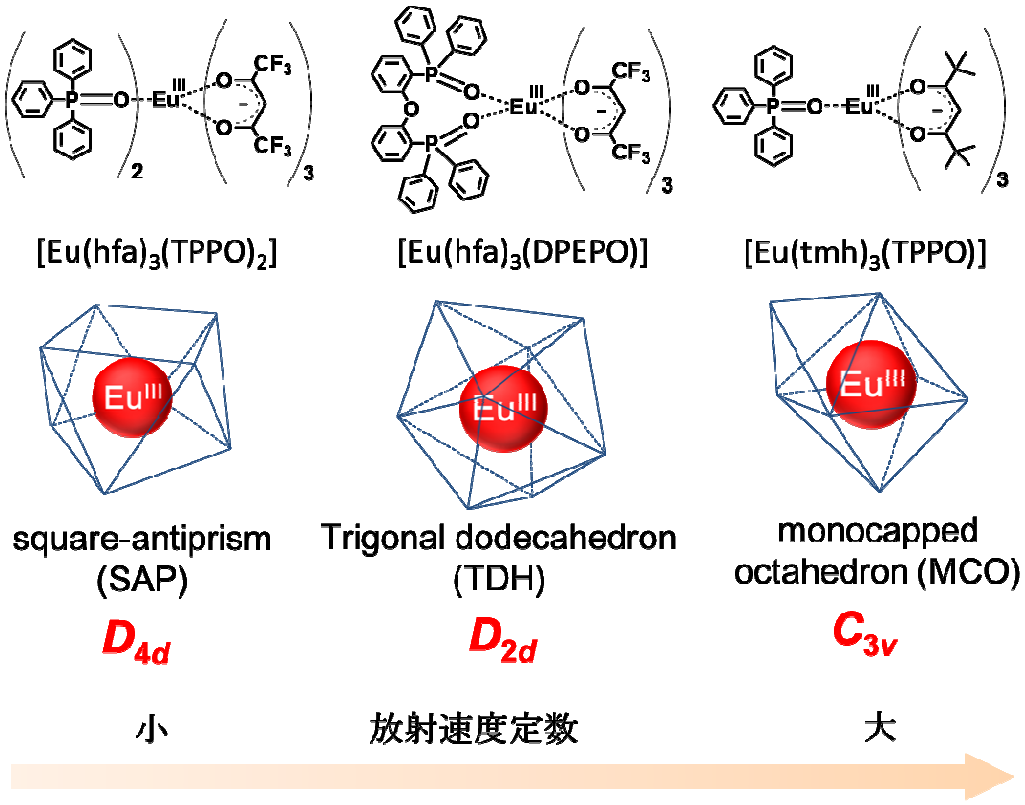


図 1-14　配位子による Eu^{III} 錯体の対称性の違い

また、無放射速度定数を小さくするには、有機配位子の振動による無輻射失活の抑制が有効である。希土類錯体の振動失活速度 W は式 1-15 で表され、式 1-16 に示す Franck–Condon 因子 F に比例する。F は振動量子数 v の階乗に反比例し、この v は希土類イオンにおける励起準位と基底準位のエネルギーギャップにマッチングする配位子振動の倍音に相当する。[35]

$$W = \left(\frac{2\pi\rho}{\hbar}\right) J^2 F \qquad (1\text{-}15)$$

$$F = \frac{\gamma^v \exp(-\gamma)}{v!} \qquad (1\text{-}16)$$

ここで、γ は任意の数値、ρ は錯体の密度である。希土類イオンのエネルギーギャップはイオン種により異なる固有値ある。一方、振動量子数 v は結合種の振動数に負に相関するため、それを小さくすることで振動失活の抑制につながる。図 1-15 に Eu^{III} 錯体の C-F と C-H 結合による振動量子数 v の算出の一例を示す。結合種の振動の抑制は、C-H (2,950 cm^{-1})よりも低振動である C-F (1,200 cm^{-1}) 結合種が望ましいことがわかる。[36-38]

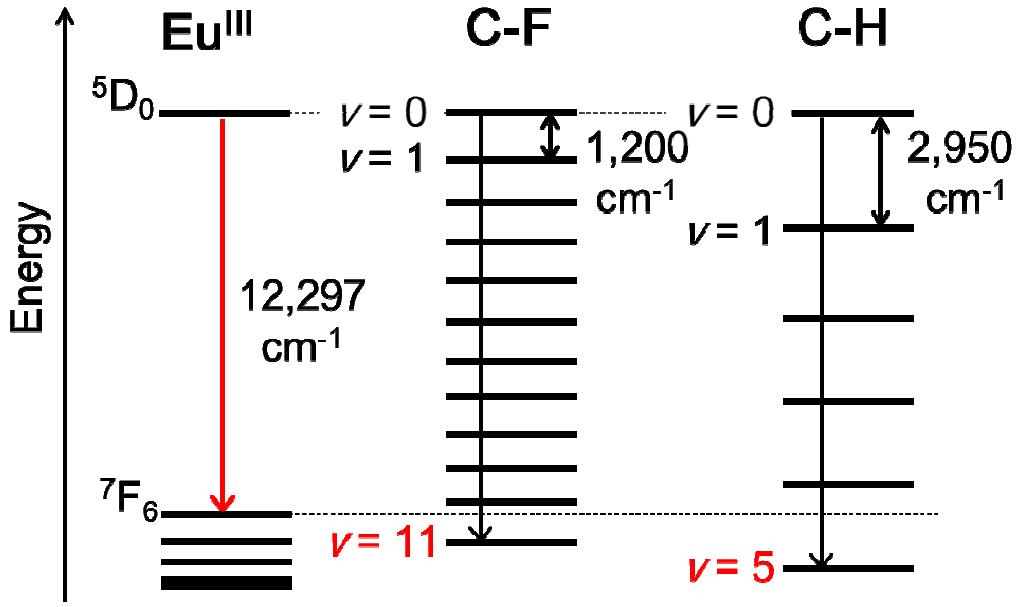


図 1-15　Eu^{III} 錯体での C-F 結合、C-H 結合での振動量子数 v の違い

無放射速度定数を小さくするには結合種による振動の抑制の他に配位高分子による立体的な制約による抑制手法がある。Hirai、Hasegawa らは多座のホスフィン配位子を用い配位高分子錯体を形成させ分子間での H/F、CH/π 相互作用を利用することで振動を抑制した希土類ポリマーが強発光性を示したことを報告している。[39]

1-5 三価希土類錯体の励起波長域拡張の課題

三価希土類錯体の励起波長域を拡張するためには、アンテナ配位子の吸収波長の長波長化と T_1 エネルギー準位の制御が必要となる。
吸収波長の長波長化にはπ共役系の拡張が有効である。拡張されたπ共役系として単結合で結合する biphenyl や縮合多環炭化水素である naphthalene などがある。
図 1-16 に励起波長域を拡張するときの配位子と希土類イオンのエネルギー準位の関係を示す。強発光を示す三価希土類錯体を得るには、アンテナ配位子の T_1 準位を希土類イオンの励起準位より高くし、光吸収したエネルギーを希土類イオンに効率的に移動させる必要がある。Latva らは、Tb^{III} イオンを強発光させるにはアンテナ配位子の T_1 エネルギー準位を Tb^{III} イオンの励起準位 $^5D_4$ (20,500 cm^{-1}) より 1,850 cm^{-1} 高い 22,350 cm^{-1} にする必要があると報告している。[40] アンテナ配位子を利用し、Tb^{III} イオンを青色光 (460 nm = 21,739 cm^{-1})で強発光させることは難しい。また、Eu^{III} イオンの最低励起準位 $^5D_0$ は 17,277 cm^{-1} であり、青色光より約 4,500 cm^{-1} 低いことから、青色光励起による強発光化は可能と考えられる。しかし、吸収波長の長波長化のために benzene、naphthalene、anthracene とπ共役系を拡張すると、T_1 準位はそれぞれ 29,470、21,250、14,920 cm^{-1} となる。[41] Eu^{III} の励起準位である $^5D_0$ の 17,277 cm^{-1} と比較すると、anthracene ではエネルギー移動できない。Gong らが図 1-17 に示す Eu^{III} 錯体を青色 LED に搭載して発光させたことを報告している。[42] その Eu^{III} 錯体の配位子励起の発光量子収率は 16%である。その他に、Reddy らが、440 nm での発光量子収率が 32%と比較的高い発光特性を示す Eu^{III} 錯体を報告している。[43] 従来の無機蛍光体は青色励起による Eu^{III} の発光は困難であった。このことから、Eu^{III} 錯体の発光は波長変換材料として、極めて重要である。その他に、紫外光励起でしか使用できない従来の希土類錯体のセキュリティインク、生体用の蛍光指示薬、イオンセンサーと差別化でき、間接的に青色光を利用した発光材料の用途にもつながると考えられる。[44-46]

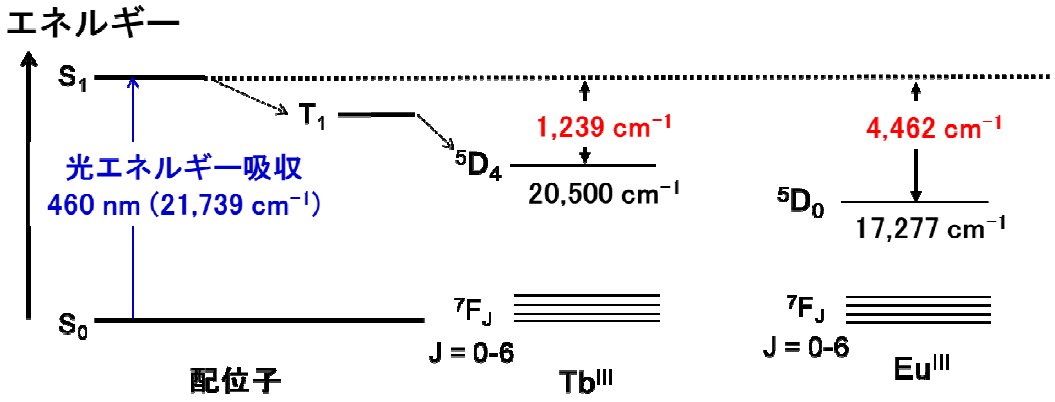


図 1-16 アンテナ配位子と Tb^{III}, Eu^{III} イオンのエネルギー準位

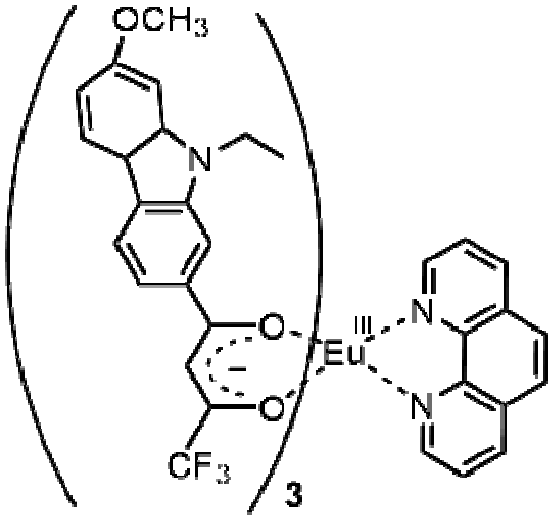


図 1-17 青色 LED で発光させた Eu^{III} 錯体の構造式 [42]

1-6 本研究の目的

Eu^{III} 錯体の励起波長域を拡張するため、アンテナ配位子の設計を行う。得られたπ共役系 Eu^{III} 錯体の構造および光物性を評価する。さらに、青色 LED 用の波長変換材料として励起波長域を拡張した Eu^{III} 錯体を青色 LED に実装する。また、青色光励起で発光するπ共役系 Eu^{III} 錯体のセンシング材料としての可能性を検討する。

1-7　本論文の構成

本論文は全五章から構成しており、各章の概要を以下に記載する。
第一章は、白色 LED の発光形式の種類、LED 産業の現状、LED で使用されている色と明るさに関する表現方法を示した。また、希土類の構成から白色 LED で実用されている発光材料の種類、希土類錯体の例を挙げ、励起波長域拡張における配位子と三価希土類イオンのエネルギー移動の関係と課題および研究意義を説明した。
第 2 章は、青色 LED に Eu^{III} 錯体を使用する上で求められる機能として吸収波長を従来の紫外線領域より可視光領域へ長波長化を狙い共役系を拡張した配位子を導入した Eu^{III} 錯体の合成を行った。同時に希土類錯体の特徴である有機媒体への溶解性を保持し、LED の製造工程に必要な高温耐性の付与についても検討を行った。
第三章では、第 2 章で検討した Eu^{III} 錯体の配位子とは異なる配位子の組合せを検討し、新しい配位子の組合せによる励起波長域の拡張を検討した。新規構造を有する Eu^{III} 錯体を 3 種類合成し、それらの発光特性を調べ、最も効率の高い Eu^{III} 錯体について実際に青色 LED に実装し、発光色と明るさを調べた。
第四章は第 2 章で得られた共役系を導入した配位子を第三章で得られた配位子の組合せへ展開した。さらに、Eu^{III} 錯体の検討として金属イオンセンサーの検討を行った。
第五章は本論文の内容の総括を行った。

1-8 引用文献

1. Y. Narukawa; I. Niki; K. Izuno; M. Yamada; Y. Murazaki; M, Takashi. *Jpn. J. Appl. Physics,* **2002**, *41*, L371.
2. Z. Xia, A. Meijerink, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 275.
3. Kim, D.; Kim, S.-C.; Bae, J.-S.; Kim, S.; Kim, S.-J.; Park, J.-C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8359.
4. Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel, J. W. H.; Botty, G.; Delsing, A. C. A.; DiSalvo, F. J.; de With, G.; Hintzen, H. T. *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 273.
5. K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, H22.
6. R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y. Q. Li, M. Mitomo, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, J314.
7. C. C. Lin, A. Meijerink, R.-S. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 495.
8. J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
9. K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett*. **1995**, *235*, 163.
10. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
11. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem*. *A* **2003**, *107*, 1697.
12. S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli and N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9300.
13. S. V. Eliseeva, O. V. Kotova, S. N. Semenov, V. G. Kessler, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3614.
14. S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New. J .Chem*. **2011**, *35,* 1165.
15. A. De Bettencourt-Dias, J. S. K. Rossini, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9954.
16. A. De Bettencourt-Dias, P. S. Barber, S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6987.
17. T. Y. Bing, T. Kawai, J. Yuasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3683.
18. J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12724.
19. X. Yang, R. A. Jones, J. H. Riversa, W.-K. Wong, Dalt. Trans. **2009**, 10505.
20. D. G. Smith, R. Pal, D. Parker, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 11604.
21. D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.* **2002,** *102,* 1977.
22. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743.
23. G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2493.

24. R. E. Whan, G. A. Crosby, *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 315.
25. G. A. Crosby, *Mol. Cryst.* **1966**, *1*, 37.
26. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *App. Opt.* **1963**, 2, 675.
27. C. -G. Ma, M. G. Brik, D. -X. Liu, B. Feng, Y. Tian, A. Suchocki, *J. Lumin*. **2016**, *170*, 369.
28. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.
29. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
30. B.R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750.
31. J. Xu, E. Radkov, M. Ziegler, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4156.
32. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1479.
33. K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 521.
34. K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, T. Akama, M. Kobayashi, T. Taketsugu, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4769.
35. W. Siebrand, *J. Chem. Phys*. **1967**, *46***,** 440.
36. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys*. **1968**, *49*, 4412.
37. Y. Hasegawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, J. H. Kim, N. Nakashima, T. Yamanaka*, Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 8.
38. Y. Hasegawa, Y. Kimura, K. Murakoshi, Y. Wada, J. H. Kim, N. Nakashima, T. Yamanaka, S. Yanagida, *J. Phys. Chem*. **1996**, *100*, 10201.
39. Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2016**, *55*, 12059.
40. M. Latva, H. Takalo, V. Mukkala, C. Matachescuc, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
41. N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1997**, *53*, 1813.
42. P. He, H. H.Wang, H. G. Yan, W. Hu, J. X. Shi, M. L. Gong, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 8919.
43. V. Divya, S. Biju, R. Luxmi Varma, M. L. P. Reddy, *J. Mater. Chem. C,* **2010,** *20*, 5220.
44. J.-C. G. Bünzli, S. V Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939.
45. C. Liu, R. Zhang, C. Lin, L. Zhou, L. Cai, J. Kong, S. Yang, K. Han, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.

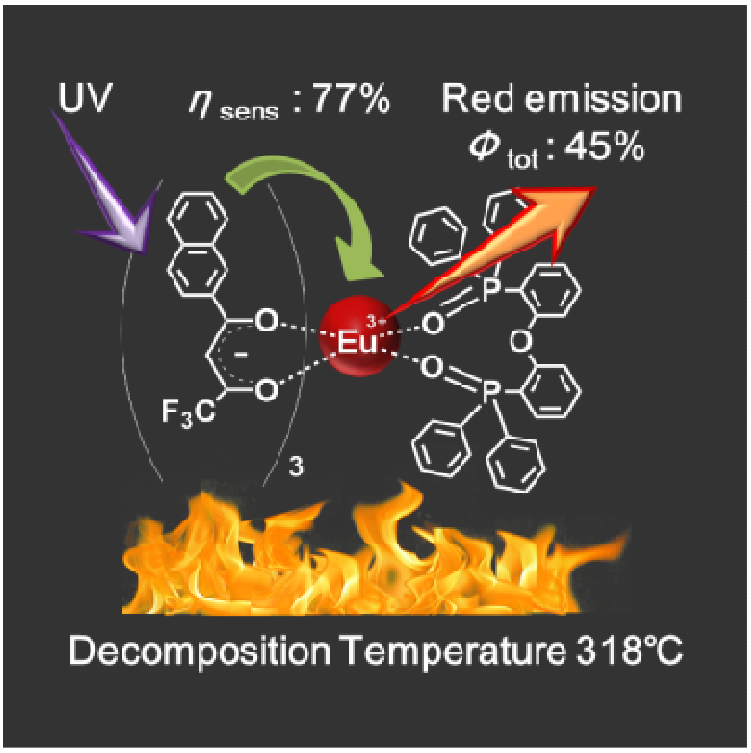
46. B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2789.

その他参考文献

B1. 宮原諄二, 白い光のイノベーション, 2005.
B2. 富士キメラ総研, 2010 LED 関連市場総調査, 2010.
B3. 富士キメラ総研, 2013 LED 関連市場総調査, 2013.
B4. 富士キメラ総研, 2016 LED 関連市場総調査, 2016.
B5. LED 照明推進協議会　編,　LED 照明ハンドブック改訂版,　2011.
B6. 経済産業省令第 189 号別表第八（第四次改正）.
B7. JIS Z 8781-1:2012.
B8. JIS Z 8701:1999.
B9. 足立吟也, 希土類とアクチノイドの化学, 2008.
B10. 山本 明, 磯部徹彦 波長変換用蛍光体材料, 2012.
B11. 長谷川靖哉, 伊藤肇, 錯体化学　基礎から応用まで, 2014.

第 2 章

β-ジケトン配位子のπ共役系を拡張した Eu^{III} 単核錯体の創成



2-1 緒言

希土類錯体はアンテナ配位子を利用した高効率かつ狭幅な色純度の高い発光材料として、照明、ディスプレイ、レーザー、LED などへの応用の研究が行われている。[1-19] 現在普及している白色 LED は LED に波長変換材料である無機物の蛍光体を組み合わせたものが主流である。図 2-1 に波長変換材料を LED へ組み込む製造工程を示す。希土類錯体を LED の波長変換材料として評価するには少なくとも 150℃の高温に耐える必要があり、デバイスにするためには、300℃の高温耐性が求められる。[B1] また、現在の蛍光体を波長変換材料として使用している LED の製造工程では樹脂の量や、蛍光体と樹脂の比重の違いによる蛍光体の沈降が生じ蛍光体濃度の偏りから、白色 LED の発光色が製造途中で変化する課題がある[20, 21] これらのことから、理想的には樹脂や有機溶剤などに溶解し均一分散する高耐熱性の波長変換材料が理想と言える。Moudam、Miyata らは、PMMA (polymethyl methacrylate)樹脂に均一分散する単核 Eu^{III} 錯体の $[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$ (図 2-2)とアセトン溶媒中で強発光を示す Sm^{III} 錯体 $[Sm(hfa)_3(DPEPO)]$ (hfa: hexafluoroacetylacetonate, DPEPO: bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide)を報告しているが、$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$の分解温度は 230℃程度であった。[6,7] また、Hasegawa らは希土類配位高分子で 300℃を超える分解温度を達成したが、有機溶媒への溶解性が乏しいため、無機蛍光体と同様に色の偏りの問題が生じる。[21] 高い耐熱性と有機媒体への溶解性を有する希土類錯体は、理想的な LED 用波長変換材料の 1 つとなると考えられる。

本章では、励起波長域の拡張に必要な吸収波長の長波長シフトとさらなる高温耐性を付与するため、分子量が大きく沸点が高いπ共役系のベンジル基またはナフチル基を有するβ-ジケトン配位子を溶解性の高い単核錯体に導入することに着目した。図 2-3 にβ-ジケトンの沸点を示す。π共役系のベンジル基を導入することにより、芳香族のない hfa とベンジル基を有する btfa (benzoyltrifluoroacetone)では沸点が hfa の 70℃と比較し 150 deg 高い 224℃になる。また、本浄らはβ-ジケトン錯体の安定性を様々な pH で調べ、トリフルオロメチル基とπ共役系をβ-ジケトン配位子に導入することで結合定数が増すと報告しており、π共役系導入により高い安定性が期待される。[22] さらに、ホスフィンオキシド配位子を組み合わせることにより P=O 結合の低振動 (1,150 cm^{-1})と配位結合の幾何学対称性を非対称化し、希土類錯体の高い発光量子収率が期待される。[7] 有機配位子より吸収されたエネルギーが S_1 準位から T_1 準位へ項間交差を経て、さらに希土類イオンへとエネルギー移動することで強発光性を示す。励起波長域の拡張には光増感配位子の吸収波長を長波長にする必要があり、さらに配位子の

T_1 準位が希土類イオンの励起準位よりも高いことが必要条件となる。吸収波長を長波長シフトさせるには benzene、naphthalene、anthracene などπ共役系を利用すること最も簡便な手法の 1 つである。しかしながら、benzene、naphthalene、anthracene の T_1 準位はそれぞれ、29,470、21,250、14,920 cm^{-1} であり、Eu^{III} の励起準位である $^5D_0$ の 17,277 cm^{-1} と比較すると、anthracene ではエネルギー移動できない。[23] これらのことから、希土類錯体の[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]を基準として、β-ジケトン部位にベンジル基、ナフチル基を導入したπ拡張β-ジケトンを有する希土類錯体[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]と[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)] (ntfa: 3-(2-naphthoyl)-1,1,1-trifluoroacetone)を合成した。図 2-4 に [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]および[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の構造式を示す。それら合成した錯体の高温耐性、および発光特性を評価した。錯体の分解温度は熱重量分析 (TGA)、発光特性は、希土類励起発光量子収率、配位子励起発光量子収率、発光寿命、放射速度定数、無放射速度定数により定義した。励起波長域の拡張に関しては、紫外可視吸収スペクトル測定により検討した。本研究での高温耐性の評価は熱重量分析での錯体の分解温度で行った。錯体の分解温度は接線法により算出した。[24, B3,B4] 接線法は熱重量測定で得られた重量減少と温度の曲線において、重量減少前の水平線部の延長線と重量減少部分（右下がりの曲線部）の接線との交点の温度である。本測定では水平線部の接線は 100℃からの水平線における接線とし、重量減少部分の曲線として 5%重量減少した曲線での接線を引き交点を算出することで分解温度とした。本研究における接線の引き方の例を図 2-5 に示す。第三章、四章についても同様の手法で算出した。

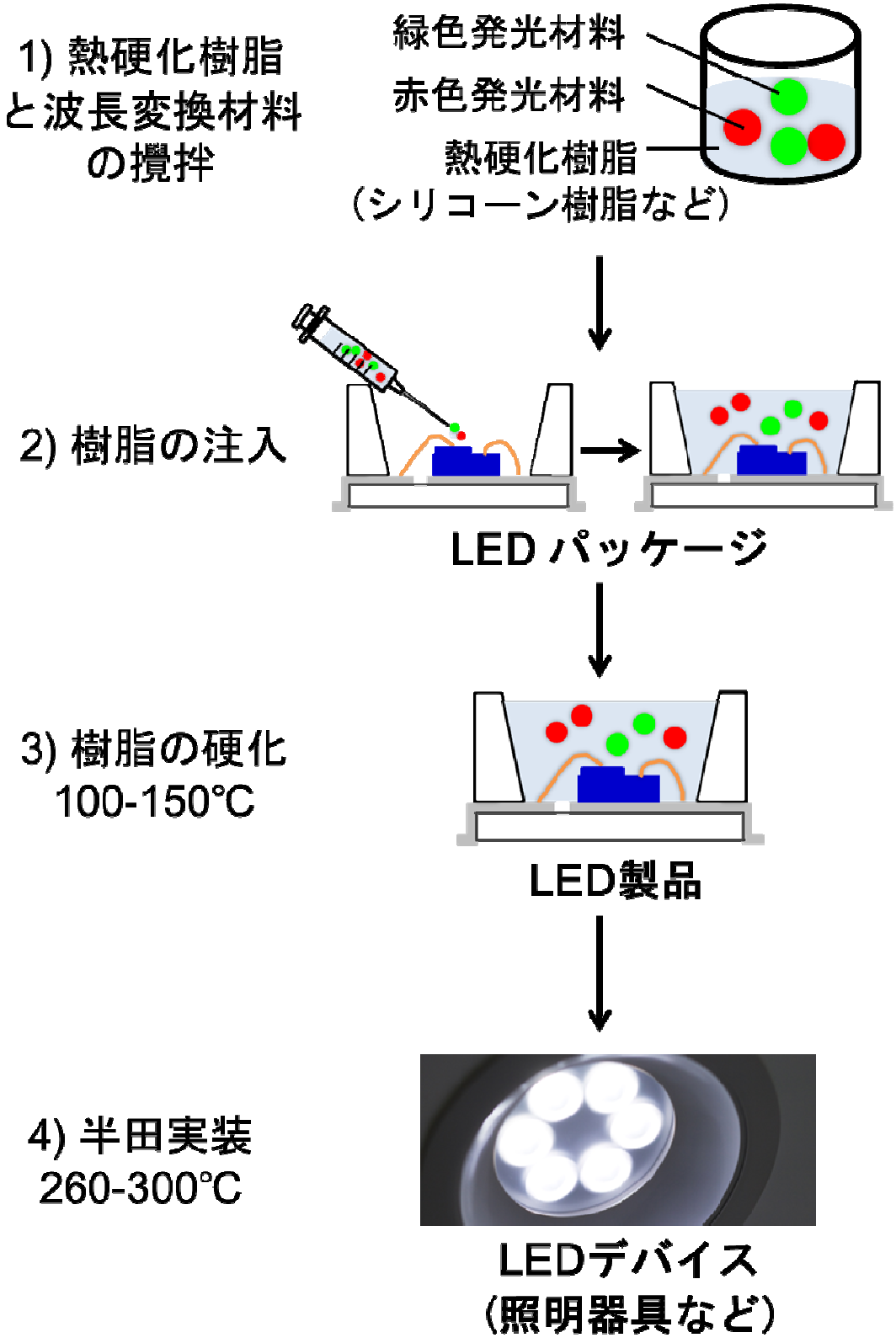


図 2-1 LED 製造工程で波長変換材料に求められる高温耐性

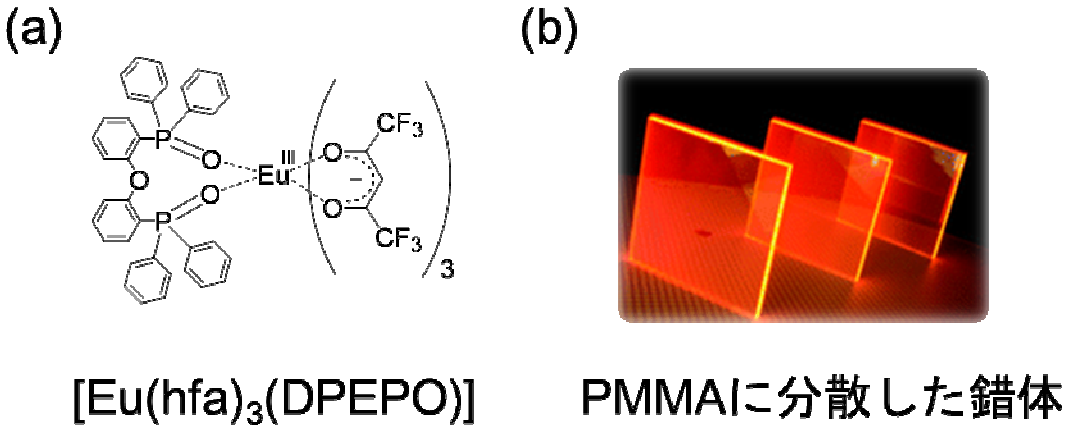


図 2-2 (a) [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]の構造式、(b) PMMA に分散した錯体の発光

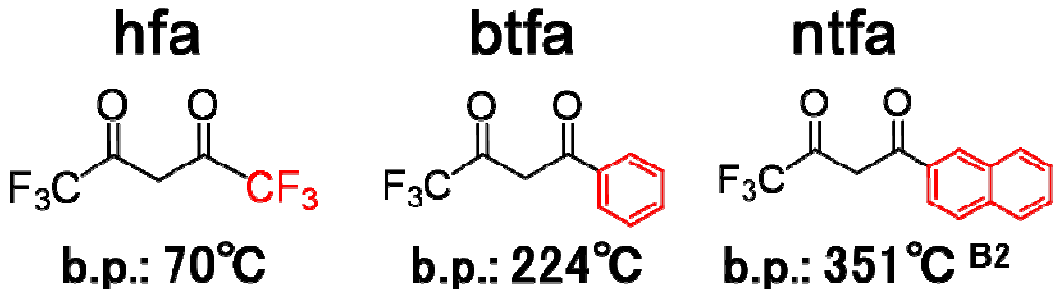


図 2-3 β-ジケトン配位子の沸点

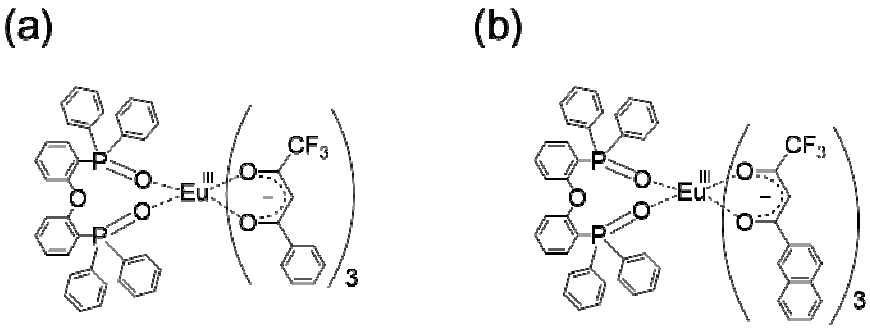


図 2-4 (a) [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、(b) [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)] の構造式

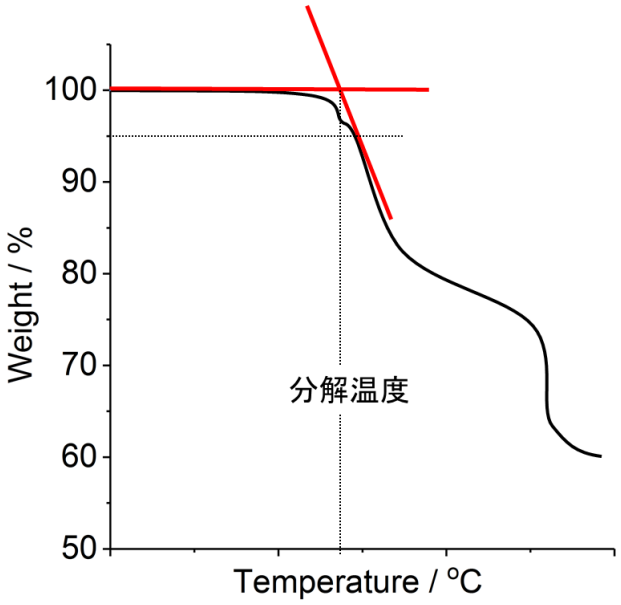


図 2-5 熱重量分析での熱分解温度の求め方の例

2-2 実験

2-2-1 試薬

bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether、hexafluoroacetylacetone、3-(2-naphthoyl) -1,1,1-trifluoroacetone は東京化成工業株式会社より購入した。europium(III) chloride hexahydrate は関東化学株式会社より購入した。benzoyl trifluoroacetone はシグマ アルドリッチ ジャパン合同会社より購入した。europium(III) acetate n-hydrate、H_2O_2 aqueous solution (30%)、ammonia aqueous solution (28%) は和光純薬株式会社より購入した。その他のすべての化学物質および溶媒は試薬グレードであり、さらに精製することなく使用した。europium(III) acetate n-hydrate の n は 1 として取り扱う。

2-2-2 装置

FT-IR は JASCO FTIR-4600 spectrometer を用いた。^{1}H-NMR は JEOL ECS400 を用いて測定した。元素分析は J-Science Lab JM 10 Micro Corder と Exeter Analytical CE440 で測定した。熱重量分析（TGA）は Seiko Instruments Inc. EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 を用いた。

2-2-3　[Eu(hfa)$_3$(H$_2$O)$_2$]と DPEPO の合成

[Eu(hfa)$_3$(H$_2$O)$_2$] と DPEPO は既報の合成法に基づき合成した。[7]

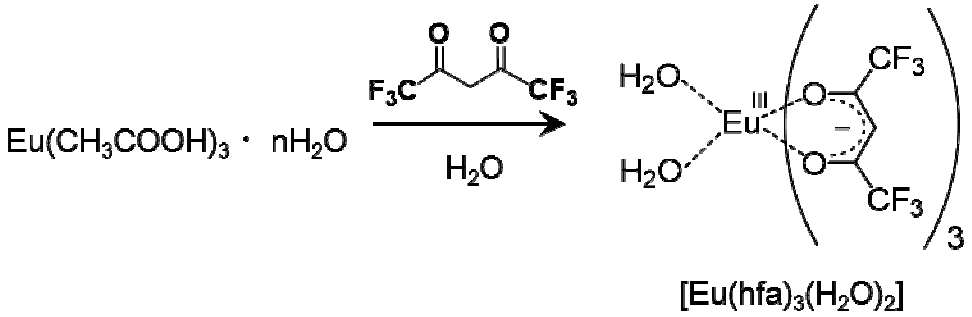


図 2-6 [Eu(hfa)$_3$(H$_2$O)$_2$]の合成スキーム

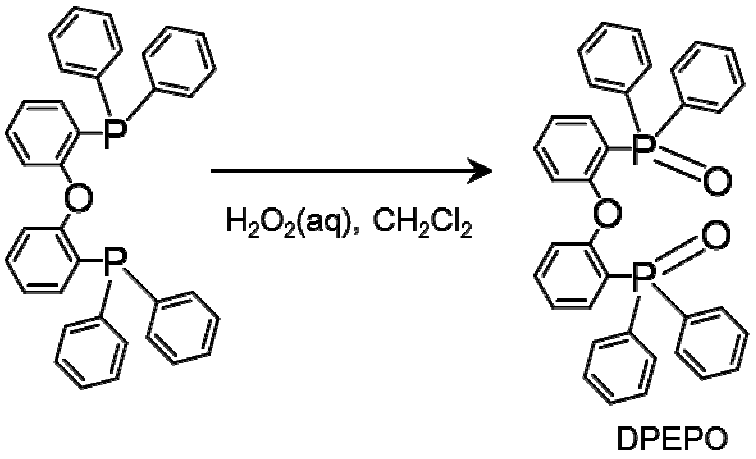


図 2-7 DPEPO の合成スキーム

2-2-4　[Eu(btfa)$_3$(H$_2$O)$_2$]の合成

europium(III) chloride hexahydrate (2.2 g, 6.0 mmol) を蒸留水 5 mL とメタノール 40 mL に溶解させた。その溶液に benzoyltrifluoroacetone (4.0 g, 19 mmol) を加え、ammonia aqueous solution (28%)を滴下し pH 7 にした。 4 時間室温で攪拌させ、 反応溶液を純水へ入れた。さらに 1 日攪拌させることにより、白色の沈殿が得られた。得られた沈殿物を濾過し、ヘキサンで数回洗浄し真空乾燥することにより、目的物を得た。

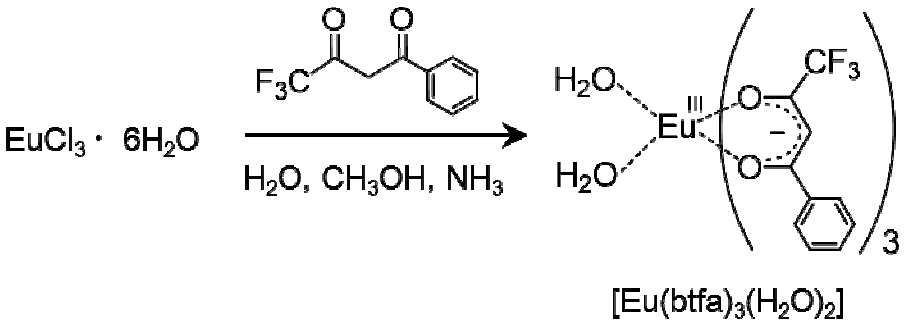


図 2-8 [Eu(btfa)$_3$(H$_2$O)$_2$]の合成スキーム

[Eu(btfa)$_3$(H$_2$O)$_2$]. Yield: 4.7 g (94%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD, 20^{o}C): δ = 7.02-6.98 (t, 9H; Ar), 6.60-6.50 ppm (d, 6H; Ar). IR (KBr): 3652 (st, O-H), 1608 (st, C=O), 1283 (st, C−F) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{30}H_{22}EuF_9O_8$: C, 43.23; H, 2.66. Found: C, 43.18; H, 2.50.

2-2-5　[Eu(ntfa)$_3$(H_2O)$_2$]の合成

europium(III) chloride hexahydrate (1.7 g, 4.5 mmol) を蒸留水 5 mL とメタノール 40 mL に溶解させた。その溶液に 3-(2-naphthoyl) -1,1,1-trifluoroacetone (3.6 g, 13.5 mmol) を加え、ammonia aqueous solution (28%)を滴下し pH 7 にした。 4 時間室温で撹拌させ、 反応溶液を純水へ滴下した。さらに 1 日撹拌させることにより、褐色の沈殿が得られた。得られた沈殿物を濾過し、ヘキサンで数回洗浄し真空乾燥することで、薄黄色の目的物を得た。

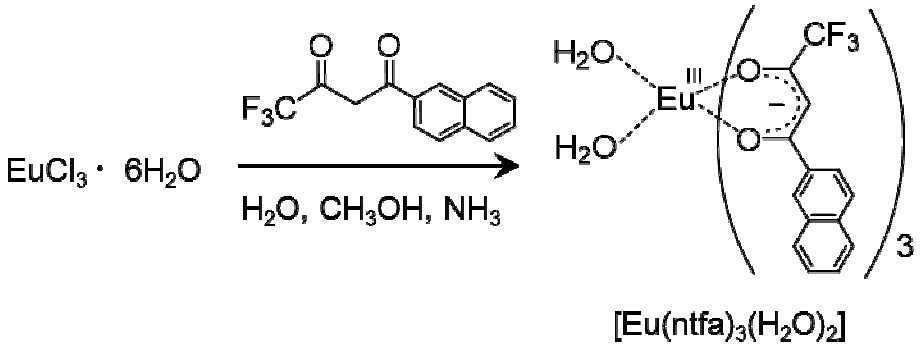


図 2-9 [Eu(ntfa)$_3$(H_2O)$_2$]の合成スキーム

[Eu(ntfa)$_3$(H_2O)$_2$]. Yield: 3.4 g (77%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD, 20^{o}C): δ=7.88-7.82 (m, 3H; Ar), 7.67-7.60 (d, 3H; Ar), 7.52-7.30 (m, 15H; Ar) ppm. IR (KBr): 3648 (st, O-H), 1607 (st, C=O), 1288 (st, C−F) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{42}H_{28}EuF_9O_8$: C, 51.29; H, 2.87. Found: C, 51.73; H, 2.96.

2-2-6　[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]の合成

合成した DPEPO (1.4 g, 2.8 mmol)と[Eu(hfa)$_3$(H_2O)$_2$] (2.4 g, 3.0 mmol) を含むメタノール溶液 (40 mL)を攪拌条件下で 7 時間加熱還流させ、その後室温まで冷却した。残渣をクロロホルム溶液で数回洗浄し、溶解しないものを濾過して分離した。濾液をロータリエバポレーターで濃縮した。 得られた粗製結晶をメタノール(50°C)に溶解させ再結晶した。再結晶によりブロック状の無色の結晶が得られた。

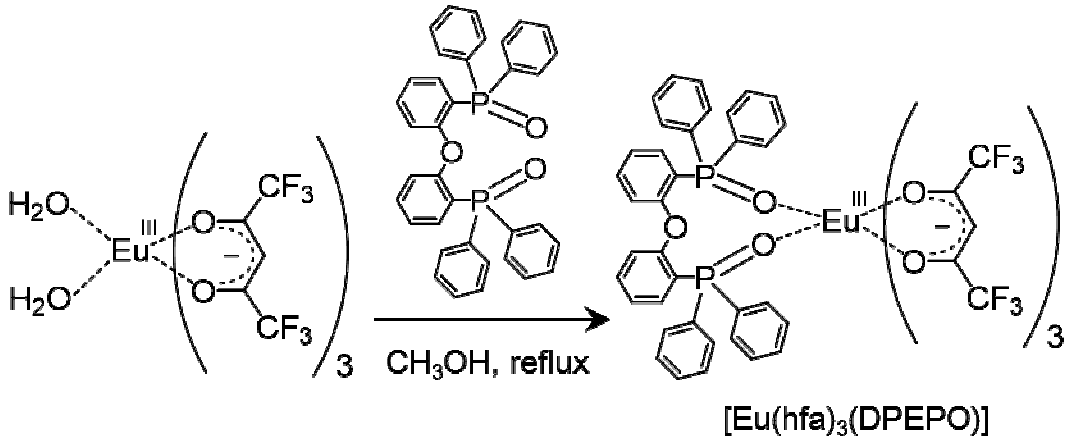


図 2-10 [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]の合成スキーム

[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]. Yield: 2.0g (50%); ^{1}H NMR (400 MHz, C_3D_6O, 20°C): δ = 8.65 (dd, 4H; Ar), 8.4 (dd, 4H; Ar), 7.9 (t, 2H; Ar), 7.75 (s, 4H; Ar), 7.6 (t, 2H; Ar), 7.4-7.5 (m, 6H; Ar), 7.1 (m, 4H; Ar), 6.85 (m, 2H; Ar), 5.2 ppm (s, 3H; β-diketone-H). IR (KBr): 1655 (st, C=O), 1255 (st, C−F), 1242 (st, P=O) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{51}H_{31}EuF_{18}O_9P_2$: C, 45.59; H, 2.33. Found: C, 45.61; H, 2.59.

2-2-7　[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]の合成

合成した DPEPO (0.57 g, 1.0 mmol) と [Eu(btfa)$_3$ (H_2O)$_2$] (0.83 g, 1.0 mmol) を 30 mL のメタノール溶液に溶解させた。その溶液を攪拌条件下で 8 時間加熱還流させ、室温まで冷却させた。 生成した沈殿物を濾過し、冷メタノールで洗浄した。得られた粉末を真空乾燥させ白色の目的物を得た。

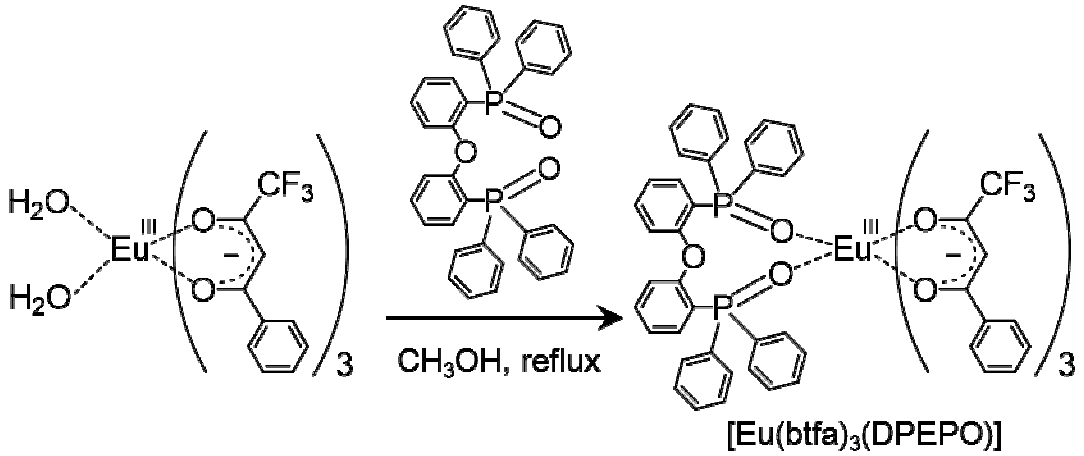


図 2-11 [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]の合成スキーム

[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]. Yield: 1.1 g (83%); ^{1}H NMR (400 MHz, C_3D_6O, 20^{o}C): δ = 8.95 (dd, 4H; Ar), 8.45 (dd, 4H; Ar), 7.75 (m, 8H; Ar), 7.55 (s, 4H; Ar), 7.45 (t, 2H; Ar), 7.3 (t, 2H; Ar), 7.05 (s, 4H; Ar), 7.0 (t, 3H; Ar), 6.9 (t, 6H; Ar), 6.85 (d, 6H; Ar), 4.83 ppm (s, 3H; β-diketone-H). IR (KBr): 1616 (st, C=O), 1290 (st, C−F), 1171 (st, P=O) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{66}H_{46}EuF_9O_9P_2$: C, 57.95; H, 3.39. Found: C, 57.98; H, 3.28.

2-2-8　[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の合成

合成した DPEPO (0.57 g, 1.0 mmol) と [Eu(ntfa)$_3$ (H_2O)$_2$] (0.98 g 1.0 mmol) を 30 mL のメタノール溶液に溶解させた。 溶解液を攪拌条件下で 8 時間加熱還流させ、室温まで冷却させた。 生成した沈殿物を濾過し、冷メタノールで洗浄した。得られた粉末を真空乾燥させ褐色の目的物を得た。

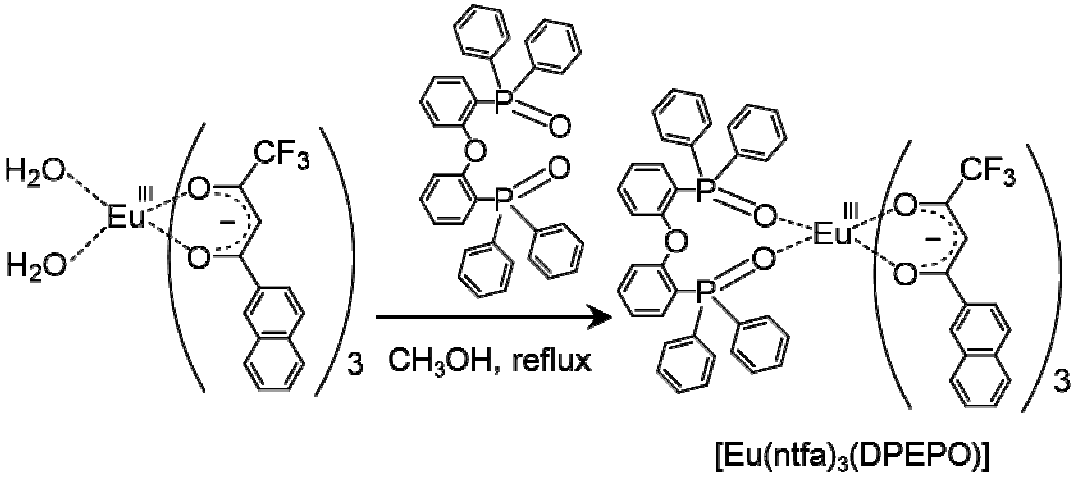


図 2-12 [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の合成スキーム

[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]. Yield: 0.89 g (59%); ^{1}H NMR (400 MHz, C_3D_6O, 20^{o}C): δ=9.05 (t, 4H; Ar), 8.6 (t, 4H; Ar), 7.8 (m, 3H; Ar), 7.65 (m, 8H; Ar), 7.55 (t, 7H; Ar), 7.32-7.44 (m, 14H; Ar), 7.25 (t, 2H; Ar), 7.1-7.2 (m, 7H; Ar), 5.27 ppm (s, 3H; β-diketone-H). IR (KBr): 1617 (st, C=O), 1294 (st, C−F), 1133 (st, P=O) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{78}H_{52}EuF_9O_9P_2$: C, 61.71; H, 3.45. Found: C, 61.69; H, 3.34.

2-3 光学測定

紫外可視吸収スペクトルは JASCO-V670 spectrometer を用いて測定した。発光スペクトル、励起スペクトルは Horiba FluoroLog-3 spectrofluorometer を用いて測定した。発光寿命測定には third harmonic (355 nm)の Q-switched Nd:YAG laser を用いた。配位子励起の発光量子収率は JASCO-F6300H spectrometer と校正検出システムも用いた。発光スペクトル、発光寿命、配位子励起の発光量子収率測定では、アルゴン脱気した分光分析用アセトン溶液を用いて測定した。紫外可視吸収スペクトルは、分光分析用アセトン溶液を脱気せずそのまま測定した。

2-4 DFT 計算

Eu^{III}錯体の構造最適化と分子軌道計算はソフトェア Gaussian 09, revision D.01、汎関数 B3LYP、基底関数 6-31G(d)で行った。[25, 26]　計算を簡略化するため、使用した構造は Li イオンに β-ジケトン配位子が 1 つ配位した錯体に変更した。

2-5 結果と考察

2-5-1 Eu^{III}錯体の光物理特性

Eu^{III}錯体はすべてアセトンに溶解したことから、アセトン溶液中で評価を行った。 [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の紫外可視吸収スペクトルを図 2-13 に示す。、各錯体[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)] 、[Eu(ntfa)$_3$ (DPEPO)] の吸収端はそれぞれ、361、380、394 nm と見積もられた。π 共役系を拡張することにより、吸収波長が長波長側にシフトしていることがわかる。しかし、最も長波長シフトした[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の吸収波長でも、青色光 (460 nm)までは到達しておらず、青色 LED としての実装試験は行わなかった。

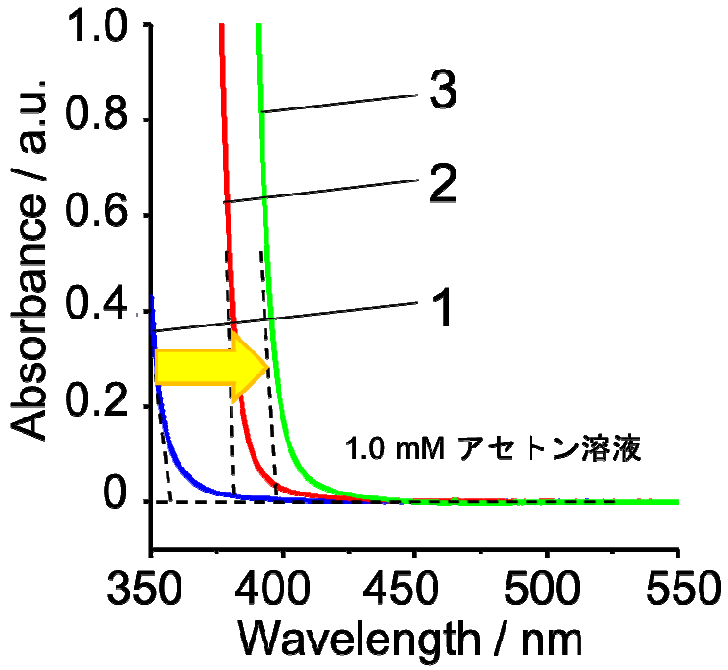


図 2-13 室温における 1.0 mM [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]アセトン溶液の紫外可視吸収スペクトル
(1. [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)] 、2. [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、3. [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)])

[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の発光スペクトルを図 2-14 に示す。各錯体で観測された発光バンド 578、592、613、 650、698 nm はそれぞれ、Eu^{III} イオンの 4f−4f 遷移 ($^5D_0$−^7F_J: J = 0、1、2、3、4)に帰属される。なお、発光スペクトルは Eu^{III} イオンの周辺環境に影響を受けない 592 nm ($^5D_0$−$^7F_1$)の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用いて規格化した。613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)と 698 nm($^5D_0$−$^7F_4$)の発光バンドは Eu^{III} イオンの配位幾何学構造に依存する電気双極子遷移に帰属される。β-ジケトンのπ拡張の順序である[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)] 、 [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、 [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の順に 613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)の発光強度が強くなることがわかる。これは、β-ジケトンのπ共役拡張により Eu^{III} イオンの配位幾何学構造が非対称化することを示唆している。

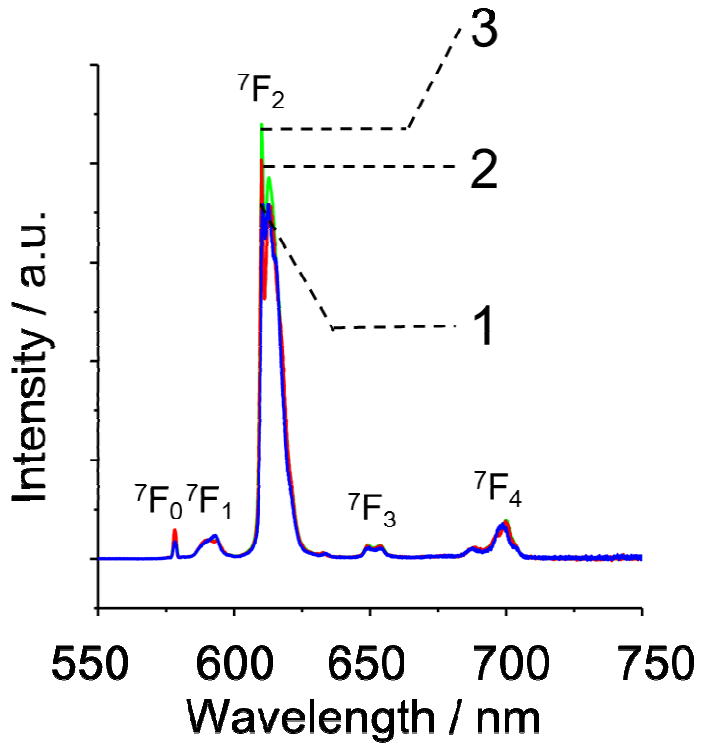


図 2-14　室温における 5.0 mM [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、1.0 mM [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、0.1 mM[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]アセトン溶液の発光スペクトル
(1. [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)] 、2. [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、3. [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)])

[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の発光減衰寿命曲線を図 2-15 に示す。発光寿命はどの錯体でもミリ秒スケールの寿命を持ち、対数表示の傾きより算出される。[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の発光寿命はそれぞれ、1.0、0.91、0.71 ms である。β-ジケトンのπ拡張により発光寿命が短い。一般的に発光寿命の減少は熱振動緩和の増加、すなわち無放射失活速度定数の増加によるものであり、π共役系の拡張も無放射速度定数の増大に寄与するものと考えられる。

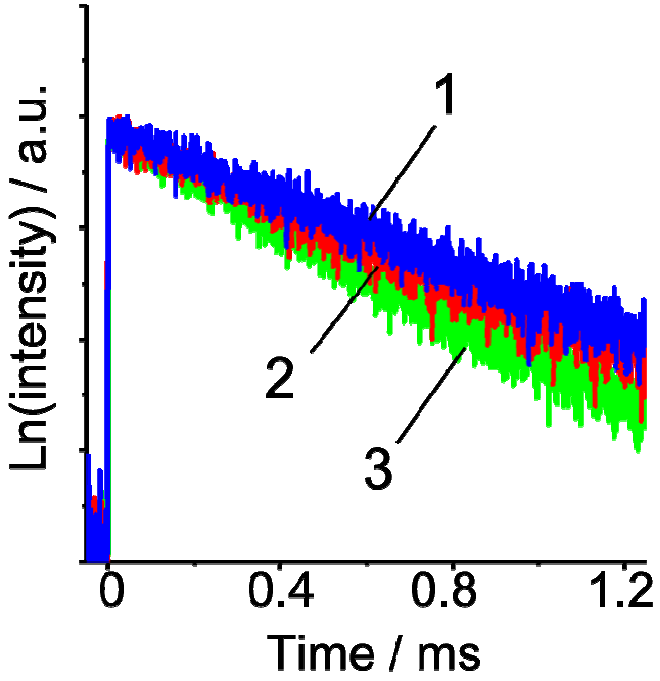


図 2-15　室温における 5.0 mM [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、1.0 mM [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、0.1 mM[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]アセトン溶液の発光寿命測定結果
(1. [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)] 、2. [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、3. [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)])

[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の配位子励起での発光量子収率($\Phi_{\pi\text{-}\pi^*}$)、希土類励起での発光量子収率($\Phi_{4f\text{-}4f}$)、エネルギー移動効率 (η_{sens})、発光寿命 (τ_{obs})、放射速度定数 (k_r)、無放射速度定数 (k_{nr})を表 2-1 に示す。希土類励起発光量子収率は式 1-8, 1-9, 1-10, 1-11 を用いて算出した。[27] なお、$A_{MD,0}$ = 14.65 s^{-1}、アセトンの屈折率 n = 1.365 を用いた。β-ジケトン配位子のπ共役系を拡張することにより、無放射速度定数が増大し、発光寿命が短くなり、希土類励起の発光量子収率が低下することがわかる。また、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]の配位子励起での発光量子収率は、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]のそれより高く、発光寿命および、無放射速度定数と異なる傾向が見られた。

表 2-1. Eu^{III} 錯体の光物理特性

錯体	$\Phi_{\pi\text{-}\pi^*}$ (%)	$\Phi_{4f\text{-}4f}$ (%)	η_{sens} (%)	τ_{obs} (ms)	k_r (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})
[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]	57	71	79	1.0	7.0×10^2	2.8×10^2
[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]	38	69	55	0.91	7.6×10^2	3.4×10^2
[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]	45	58	77	0.71	8.2×10^2	5.9×10^2

[Eu (hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の量子効率の配位子 T_1 エネルギー準位依存性を図 2-16 に示す。Eu^{III} 錯体錯体の配位幾何学構造を非対称化する DPEPO 配位子を用いた Eu^{III} 錯体は Latva らが報告した Eu^{III} 錯体よりも相対的に高い発光量子収率となった。Latva らは配位子励起の発光量子収率について、様々な Eu^{III} 錯体での発光量子収率と配位子の T_1 準位の関係を報告しており、図 2-16 に併記する。[28] Latva らの報告では $^5D_1$ と $^5D_2$ の準位より約数百から 1,000 cm^{-1} 高いエネルギー準位で発光量子収率の極値が見られ、$^5D_1$ と $^5D_2$ の間では効率が下がる。この傾向に、今回合成した錯体での発光量子収率の傾向も一致している。高い発光量子収率の実現には図 2-17 に示すように、$^5D_1$ と $^5D_2$ の軌道よりエネルギー順位が高く、さらに $^5D_1$ と $^5D_2$ の軌道とのマッチングが重要であると考えられる。[29-32]

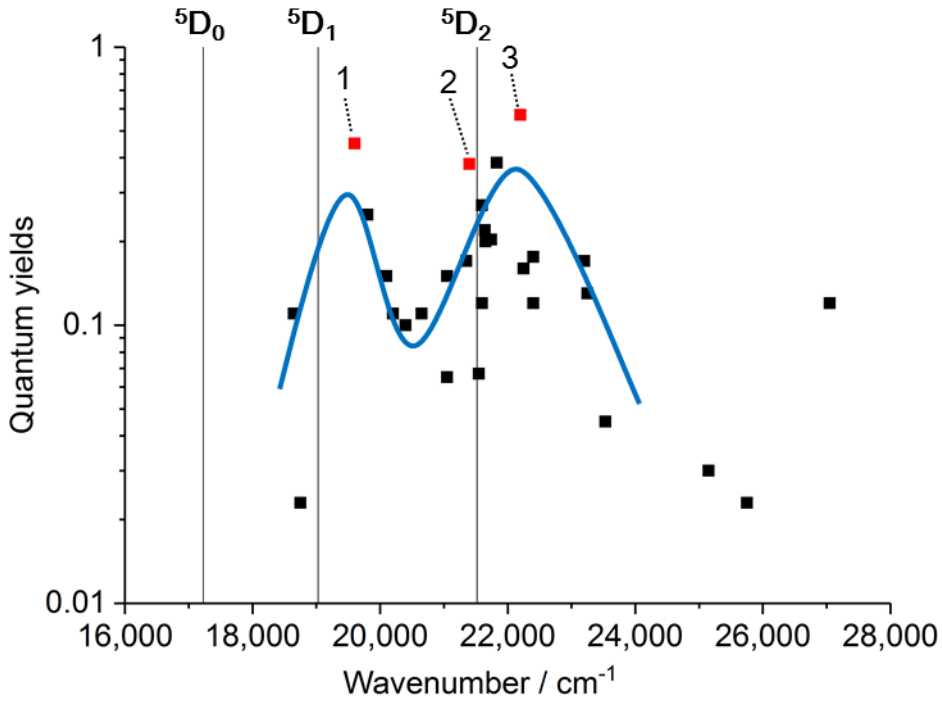


図 2-16　配位子のエネルギー準位と Eu^{III} 錯体の発光量子収率の関係
(1. [Eu(hfa)$_3$(DPEPO)] 、2. [Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、3. [Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)])

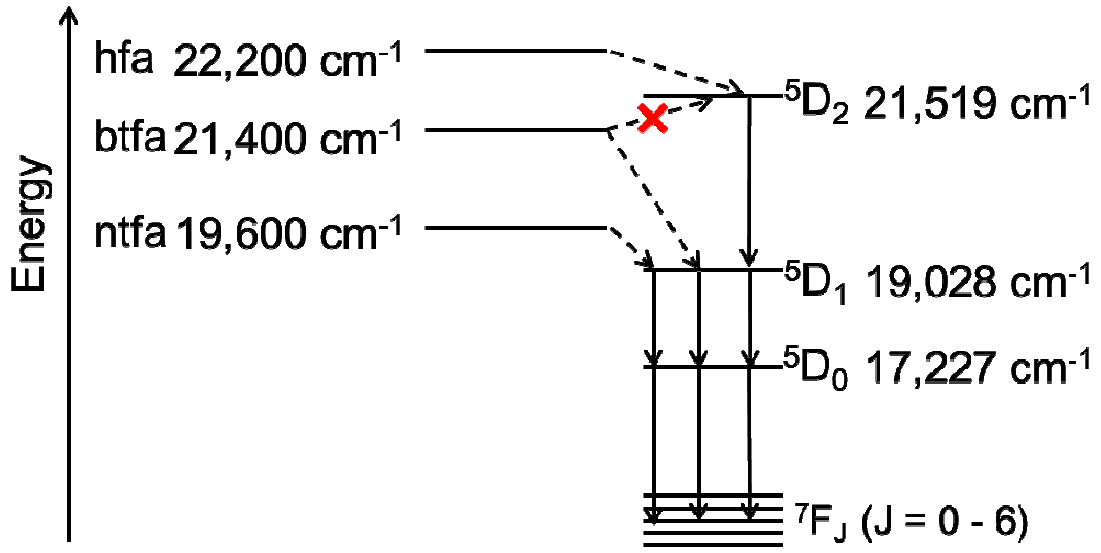


図 2-17　β-ジケトン配位子と Eu^{III} イオンのエネルギー準位の関係

無放射速度定数の増大はアンテナ配位子であるβ-ジケトンにπ共役系であるベンゼン環を拡張したことによるものと考えられる。図 2-18 に各β-ジケトン配位子での C-H 結合の数を示す。π拡張によりベンゼン環部位にある C-H の数が増えており、無放射過程（熱振動過程）として発光効率の低下を引き起こす。耐熱性の付与にはπ拡張は有用であるが、発光効率に関しては負の効果をもたらしたと言える。

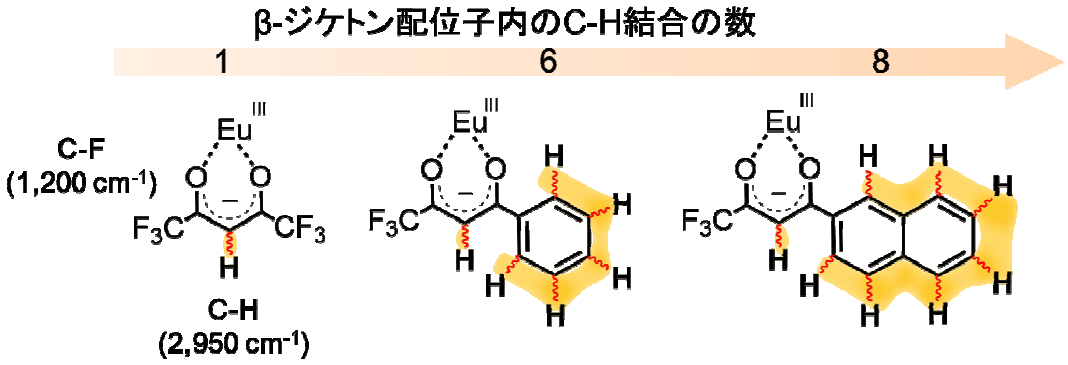


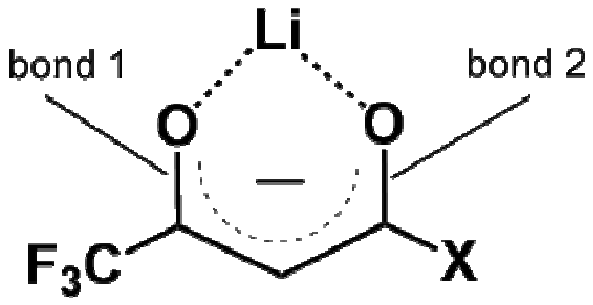
図 2-18　　Eu^{III} 錯体での錯体の C-H 結合の数

2-5-2 Eu^{III} 錯体の DFT 計算

表 2-2 に図 2-19 の構造式を用いて DFT 計算(B3LYP/6-31G (d))によって見積もられたカルボニル結合の距離を示す。π 共役系の拡張によりカルボニル部位の結合距離が長くなっている。さらに、芳香族基側のカルボニル部位の結合距離が CF_3 側の距離より長くなることで、２つの結合距離の差が増えることがわかる。π 共役系の拡張により Eu^{III} イオンの配位幾何学構造が非対称化することを示唆するものであり、図 2-14 に示した発光スペクトルにおける発光強度の結果を支持する。

表 2-2. β-ジケトン配位子のカルボニル結合距離

	Mulliken Charge	カルボニル結合距離（Å）		
	X side	bond 1	bond 2	bond 2- bond 1
$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$	-0.6015	1.2632	1.2632	0
$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$	-0.6395	1.2704	1.2734	0.0030
$[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$	-0.6363	1.2704	1.2739	0.0035



X = CF_3: $[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$
X = C_6H_5 : $[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$
X = $C_{10}H_7$: $[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$

図 2-19 DFT 計算で使用した Li 錯体の構造

2-5-3 Eu^{III} 錯体の高温耐性

Eu^{III} 錯体の熱重量分析 (TGA)を図 2-20 に示す。$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$、$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$、$[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$錯体の分解温度は接線法により 228、318、320℃と見積もられた。$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$の 230℃付近における減少は hfa 配位子の脱離によるものである。Hasegawa らは$[Eu(hfa)_3(H_2O)_2]$の TGA において、100℃での水の重量減少と、220℃での hfa 配位子の脱離による重量減少を報告している。$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$での 230℃の重量減少の開始と Hasegawa らが報告した hfa の脱離温度と近く、この重量減少は hfa 由来であり、β-ジケトンのπ共役系を拡張することで分解温度が向上できたと考えられる。[21]

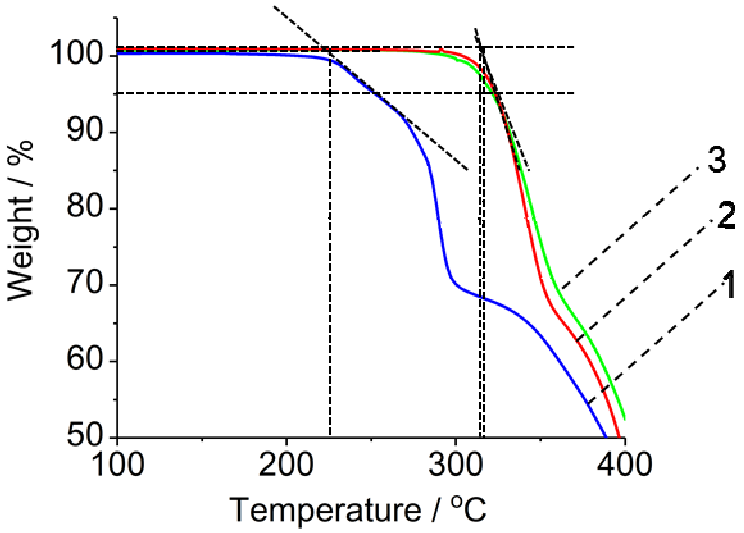


図 2-20 Eu^{III} 錯体の熱重量分析 (昇温レート 5 deg / min.、アルゴン雰囲気、1. $[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$、2. $[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$、3. $[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$)

2-5-4 半田実装工程での耐熱試験

TGA による耐熱性評価から、[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]は半田実装工程温度 (260℃)で分解し、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]および[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]は分解しない可能性が示唆された。そこで、[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]と[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]をシリコーン樹脂に 1 wt%分散させ 150℃で熱硬化させた樹脂板を、大気下で半田実装工程試験を行った。半田実装工程の温度条件を図 2-21 に示す。[B5] 錯体粉末および半田実装工程前後での試料板の写真を図 2-22 に示す。150℃の樹脂硬化後では透明であったが、半田工程を模した高温にさらすことで変色していることがわかる。変色の度合は、[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]の方が大きい。これは分解温度が約 230℃であるため、いくらかの熱による分解が起こったためと考えられる。実際の半田実装工程については実装設備ごとに条件が異なると考えられるが、分解温度以上になる時間が短い今回の模擬条件では[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]と[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]で半田実装工程後も発光が確認できたといえる。

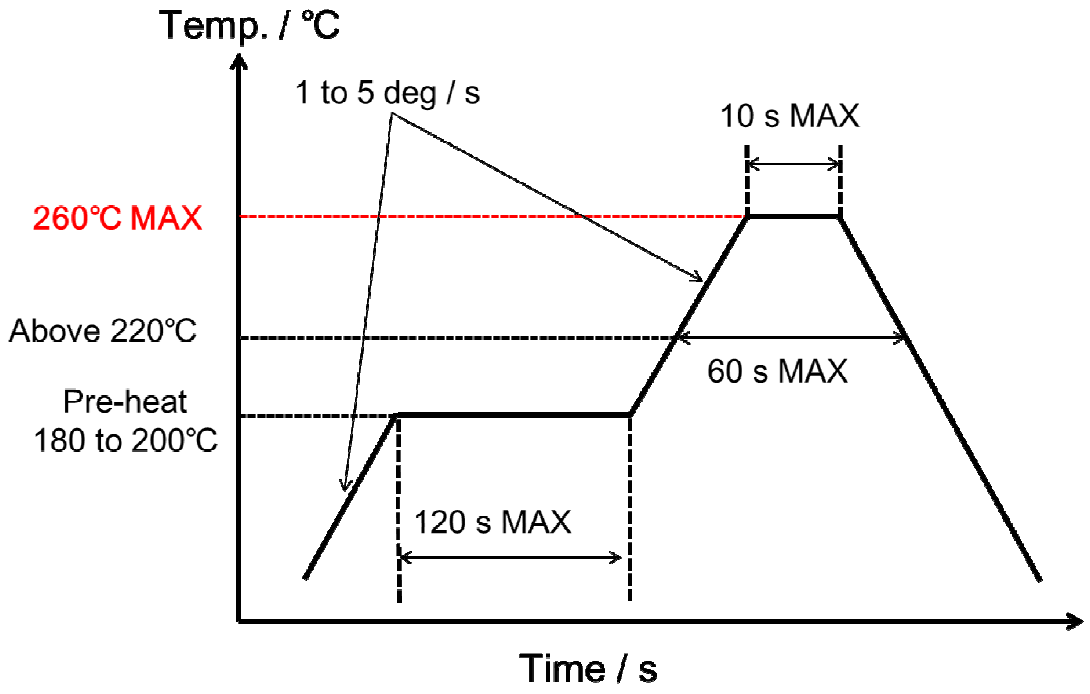


図 2-21　半田実装工程の温度条件（Pb フリー半田用）[B3]

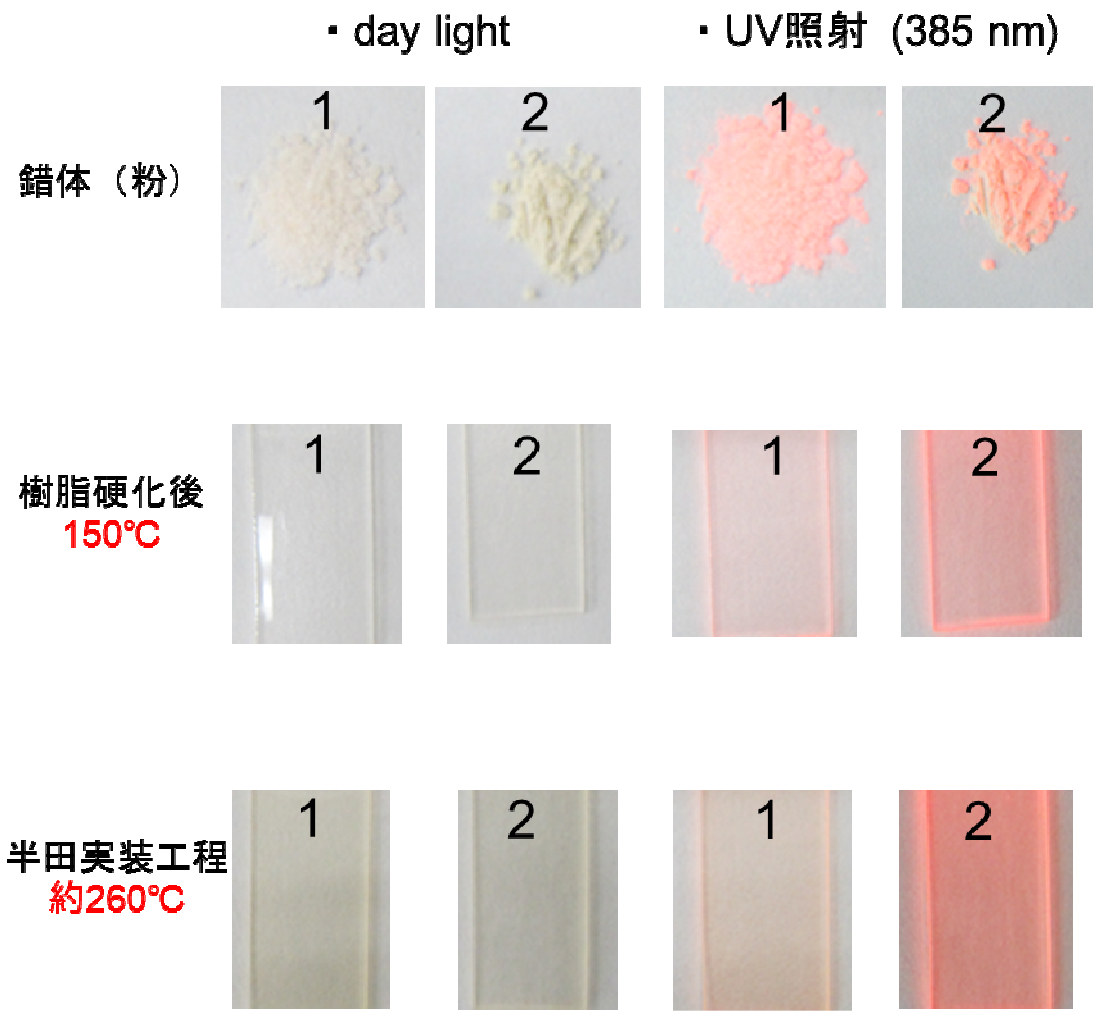


図 2-22 シリコーン樹脂に分散した Eu^{III} 錯体の変色と発光の様子
(1. $[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$ 、2. $[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$)

2-6 結言

Eu^{III}錯体の吸収波長拡張を目的として、アンテナ配位子として用いられるβ-ジケトンにπ共役系のベンジル基、ナフチル基を導入したEu^{III}錯体の検討を行った。Eu^{III}錯体の配位子の組合せはアンテナ配位子のβ-ジケトンと低振動化、希土類イオンの配位幾何学構造の非対称性を高めるホスフィンオキシド配位子である DPEPO を用いた。β-ジケトン配位子と耐熱性の高いホスフィンオキシド配位子を有する配位高分子Eu^{III}錯体は、有機溶剤やポリマーに溶解しないことが報告されているため、本章では単核のπ共役系が拡張されたβ-ジケトン配位子を有する単核の[$Eu(btfa)_3$(DPEPO)]、[$Eu(ntfa)_3$(DPEPO)]を合成した。両錯体ともアセトン溶媒に溶解し、[$Eu(hfa)_3$(DPEPO)]と比較し吸収波長が約 30 nm 長波長シフトし 394 nm に達したことがわかった。

一方、熱安定性についても 300℃を超える分解温度となり、優れた高温耐性を有するEu^{III}錯体となった。実際にシリコーン樹脂に分散させた[$Eu(hfa)_3$(DPEPO)]と[$Eu(ntfa)_3$(DPEPO)]を半田実装工程でかかる高温にさらす実験を行った。両者とも半田実装後でも発光が確認されたが、[$Eu(hfa)_3$(DPEPO)]の方が変色は大きく、茶色に変色した。しかしながら、β-ジケトン配位子に芳香族分子を導入したことにより、希土類励起の発光量子収率と発光寿命の低下が見られた。これはエネルギー移動効率の高いβ-ジケトン配位子においてベンゼン環に含まれる振動数の高い C-H 結合が増えたことにより、無放射速度定数が大きくなったことに起因する。また、[$Eu(btfa)_3$(DPEPO)]より[$Eu(ntfa)_3$(DPEPO)]の方が配位子励起の発光量子収率が小さくなったことについては、Eu^{III}イオンと配位子のT_1準位の関係に起因することを説明した。配位子が吸収したエネルギーは配位子のT_1準位を経由し、Eu^{III}イオンの励起準位($^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$)へエネルギー移動するが、T_1準位は励起準位より高くかつ近いエネルギー準位であることが望ましい。また、T_1準位がEu^{III}イオンの励起準位($^5D_0$)に近い場合はEu^{III}イオンか配位子へ逆エネルギー移動を起こすことが知られており、配位子のエネルギー準位は希土類錯体の励起波長域の拡張、および発光効率において重要な条件である。発光効率を低下させずに吸収波長をより長波長へシフトさせる配位子の探索は今後の検討課題である。

2-7 引用文献

1. Z. Ahmed, K. Iftikhar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11209.
2. Y. Lu, B. Yan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15443
3. Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kawai, N.Yasuda, T. Nagamura, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3599.
4. J.-C. G. Bünzli, S. V Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939.
5. J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
6. O. Moudam, B. C. Rowan, M. Alamiry, P. Richardson, B. S. Richards, A. C. Jones, N. Robertson, *Chem. Commun.* **2009**, 6649.
7. K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 521.
8. S. Omagari, T. Nakanishi, T. Seki, Y. Kitagawa, Y. Takahata, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1943.
9. A. De Bettencourt-Dias, J. S. K. Rossini, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9954.
10. M. Hasegawa, H. Ohtsu, D. Kodama, T. Kasai, S. Sakurai, A. Ishii, K. Suzuki, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1225.
11. L. Aboshyan-Sorgho, H. Nozary, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, P. Y. Morgantini, K. R. Kittilstved, A. Hauser, S. V. Eliseeva, S. Petoud, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12675.
12. S. Katsube, T. Harada, T. Umecky, T. Takamuku, T. Kaji, M. Hiramoto, Y. Katsumoto, K. Nishiyama, *Chem. Lett.* **2014**, 1861.
13. D. G. Smith, R. Pal, D. Parker, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 11604.
14. J. Yuasa, R. Mukai, Y. Hasegawa, T. Kawai, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7937.
15. H. Ito, S. Shinoda, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3808.
16. J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19.
17. Y. Lu, B. Yan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15443.
18. M. Pan, B. Bin Du, Y. X. Zhu, M. Q. Yue, Z. W. Wei, C. Y. Su, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 2440.
19. G. Shao, H. Yu, N. Zhang, Y. He, K. Feng, X. Yang, R. Cao, M. Gong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 695.
20. X. Lei, H. Zheng, S. Liu, X. Luo, *IEEE PHOTONICS Technol. Lett.* **2015**, *27*, 1060.
21. A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24458.

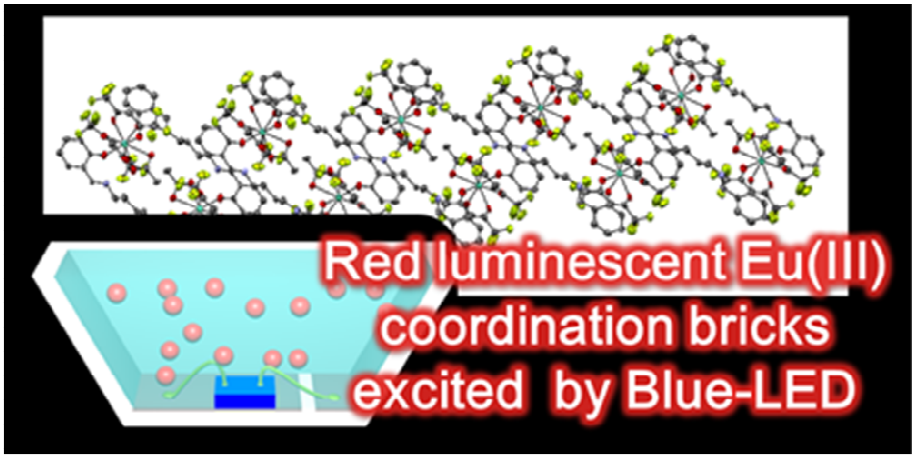
22. Takaharu Honjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 995.
23. N. Nijegorodov, V. Ramachandran and D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta. Part A* **1997**, *53*, 1813.
24. J. Nizioł, J. Fiedor, J. Pagacz, E. Hebda, M. Marzec, E. Gondek, I. V. Kityk, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 259.
25. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
26. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
27. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.
28. M. Latva, H. Takalo, V. Mukkala, C. Matachescuc, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149.
29. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys*. **1968**, *49*, 4412.
30. S. Katagiri, Y. Tsukahara, Y. Hasegawa, Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1492.
31. S. Sato, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955.
32. S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, P. G. B. Oude Alink, F. C. J. M. Van Veggel, M. H. V. Werts, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3681.

その他の引用文献

B1. LED 照明推進協議会　編，LED 照明ハンドブック改訂版，2011.
B2. SciFinder.
B3. 特許公開番号 2017-084502.
B4. 特許公開番号 2016-006001.
B5. 日亜化学工業テクニカルデータ　LED 機械実装について
(http://www.nichia.co.jp/jp/product/led_technicaldata.html).

第 3 章

π 共役シッフ塩基配位子を組み込んだ Eu^{III} 錯体の創成および照明材料への展開



3-1 緒言

21 世紀の生態系にやさしい省電力かつ高効率な光源として白色 LED は照明、バックライトディスプレイ等に使用される重要な固体光源の 1 つである。[1,2] 波長変換材料を用いた白色 LED は図 1-2 に示す 2 種類に大別される。1 つは青色 LED に赤色、緑色、黄色等の蛍光体を組み合わせたもの、もう 1 つは紫外 LED に赤、緑、青色の蛍光体を組み合わせたものがある。[3-9] 現行の課題として、安価に LED を製造するために使用される封止樹脂やパッケージ樹脂として用いられているシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂が光によって劣化してしまうことが懸念されている。特に紫外光による劣化は早く起こり、図 3-1 のように樹脂が光によって変色する。Qiu らは紫外線照射によりシリコーンモールディングコンパウンドとエポキシモールディングコンパウンドが劣化することを報告し、また Lin らは紫外 LED でビスフェノール系樹脂の光劣化を改善する重要性を指摘した。[10-12] これらのことから、実用的な光源として青色 LED と蛍光体を組み合わせた白色光源が主に市販されている。青色 LED で励起し強発光を示す黄色、緑色、赤色の発光材料の開発は安価で高効率な白色 LED デバイスの製造に必要である。

狭幅な 4f-4f 遷移の Eu^{III} イオン($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: 615 nm, FWHM = 15 nm)はバックライトディスプレイ用白色 LED の赤色発光材料の候補の 1 つである。ブロードな 4f-5d 遷移の Eu^{II} イオン（$CaAlSiN_3$:Eu 蛍光体など）は演色性の観点から照明用途に適している。しかし Eu^{III} イオンは 465 nm での吸光係数が 1 M^{-1} cm^{-1} 以下であるため、β-ジケトンやピリジン系配位子のような様々な発色団となる有機配位子を有する Eu^{III} 錯体の研究がなされている。[13-21] これらの有機化合物は光増感アンテナ配位子と呼ばれる。

Gong らは、カルバゾールが付いた β-ジケトン配位子を有する Eu^{III} 錯体が青色 LED 励起によって発光量子収率が 16%になることを報告した。[22] しかし、β-ジケトン配位子の π 共役系を拡張することで T_1 準位は下がり、Eu^{III} イオンの励起準位から逆エネルギー移動が起こる。また、無放射速度定数の増大を引き起こし発光量子収率は低下する。[23,24] カルバゾールが付いた β-ジケトン配位子の T_1 準位は 18,800 cm^{-1} であり Eu^{III} イオンの $^5D_0$ 準位 (17,277 cm^{-1})に近い。[25] 光増感配位子の T_1 準位は逆エネルギー移動を抑制するために、$^5D_0$ 準位より高くすることが望ましい。Hasegawa らは T_1 準位が 22,400 cm^{-1} であり、低振動の C-F 結合を持つ光増感配位子となる hfa (hexafluoroacetylacetone)を配位子させた Eu^{III} 錯体が高い発光効率を示すことを報告した。[26,27] しかし、hfa 配位子では紫外光領域 (400 nm 以下)にしか吸収をもたず、青色光 (450-470 nm)では励起することができない。高い T_1 準位と青色光を吸収できる π 共役光増感配位子

を有する Eu^{III} 錯体は青色 LED 用の発光材料として期待される。
salen (salen: *N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediamine)系のシッフ塩基配位子は黄色で青色光を吸収することができ、さらに T_1 準位が 20,000 cm^{-1} 以上あることから、青色 LED 用 Eu^{III} 錯体の光増感配位子として期待される。[28-32] また、Hirai らは hfa 配位子とチオフェンベースのブリッジ型ホスフィンオキシド配位子を用いて、ILCT (intra or inter ligand charge transfer)バンドを形成させ、高いエネルギー移動効率と発光効率を有するジグザグ構造の配位高分子錯体を報告している。ILCT バンドは吸収波長が長波長シフトすることが知られており、シッフ塩基と hfa 配位子を組み合わせにおいても ILCT バンドが形成されることで、シッフ塩基よりも吸収波長が長波長シフトし、効率よく青色光を吸収することが期待される。

本章では、3 種類のシッフ塩基 salen、salbn、salhen (salbn: *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine、salhen: *N,N'*-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine) を用いて、図 3-2 に示す 3 種類の Eu^{III} 錯体 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ (OAc: acetate anion) を合成した。それらの合成した配位子の同定は、IR、NMR を行い、Eu^{III} 錯体の同定には、IR、元素分析、単結晶 X 線構造解析を行った。発光特性の評価は、希土類励起発光量子収率、配位子励起発光量子収率、発光寿命、放射速度定数、無放射速度定数により定義した。励起波長域の拡張に関しては、固体反射率測定、および励起波長スペクトル測定により検討した。また、TD-DFT 計算と配位子と錯体の紫外可視吸収スペクトル測定により配位子間の相互作用を調べた。

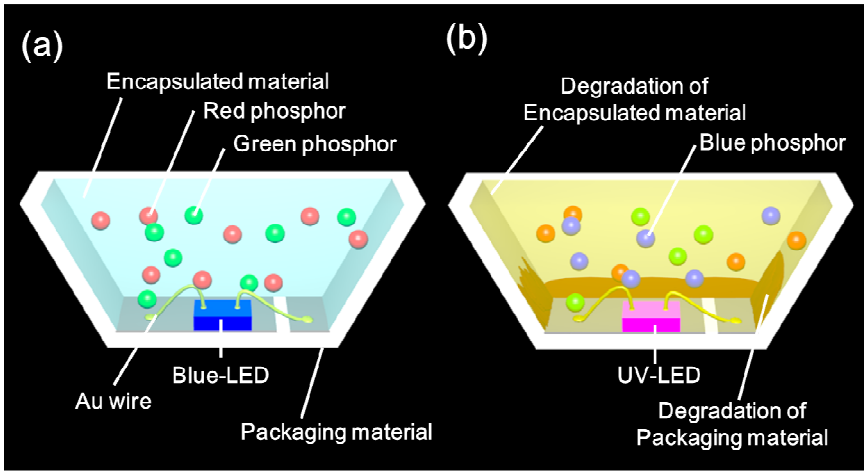


図 3-1 (a)青色 LED と(b)紫外 LED の劣化模式図

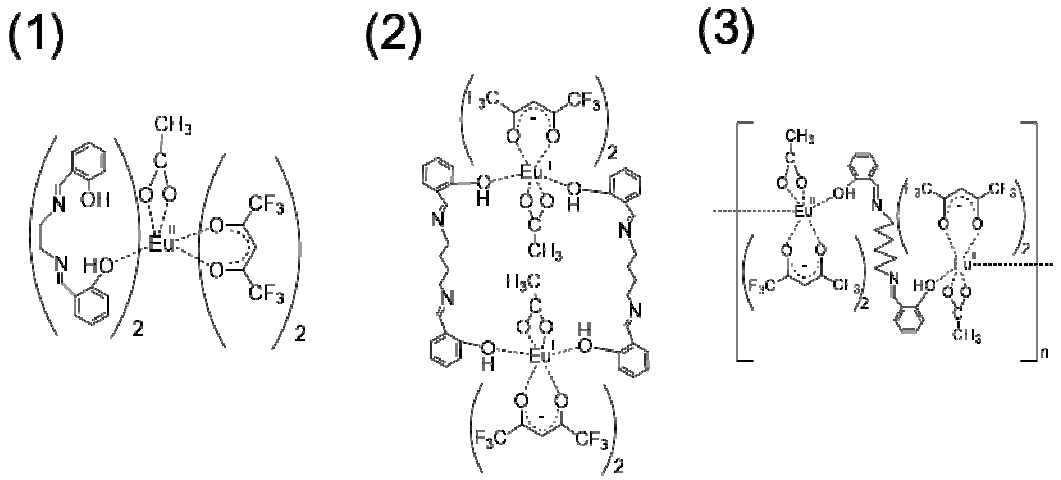


図 3-2　本章で評価した Eu^{III} 錯体の構造式
(1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、
3. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$)

3-2 実験

3-2-1 試薬

europium(III) acetate n-hydrate と gadolinium(III) acetate tetrahydrate は和光純薬株式会社より購入した。 hexafluoroacetylacetone、1,4-butanediamine、1,6-diaminohexane、salicylaldehyde、*N,N*'-bis(salicylidene)ethylenediamine は東京化成工業株式会社より購入した。その他のすべての化学物質および溶媒は試薬グレードであり、さらに精製することなく使用した。europium(III) acetate n-hydrate の n は 1 として取り扱う。

3-2-2 装置

FT-IR は JASCO FTIR-4600 spectrometer を用いた。^{1}H-NMR は JEOL ECS400 を用いて測定した。元素分析は J-Science Lab JM 10 Micro Corder と Exeter Analytical CE440 で測定した。単結晶 X 線構造解析は、R-AXIS RAPID を用いた。熱重量分析 (TGA)は Seiko Instruments Inc. EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 を用いた。Eu^{III} 錯体の 100-350 K での発光寿命は Thermal Block Company. SA-SB245T を用いて測定した。配位子の燐光スペクトル測定では、Oxford Instruments OptistatDN cryostat ptistatDN を用い液体窒素で 100 K で測定した。

3-2-3 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine (salbn)の合成

salicylaldehyde (2.4 g, 20.0 mmol) と 1,4-diaminobutane (0.88 g, 10.0 mmol) をエタノール 40 mL に溶解させた。溶解液を攪拌条件下で 2 時間加熱還流した。反応後に 0℃に冷やし沈殿物を濾過し、冷エタノールで洗浄した。真空乾燥し黄色の目的物を得た。

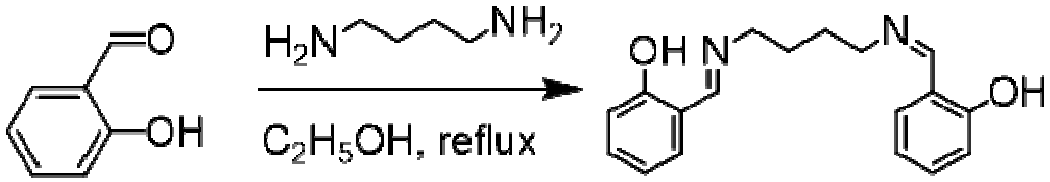


図 3-3 salbn 配位子の合成スキーム

Yield: 2.6 g (88%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 20°C): δ=13.47 (broad, OH), 8.37 (s, 2H; imine-H), 7.31-7.26 (m, 4H; Ar), 6.91-6.87 (m, 4H; Ar), 3.64 (t, 4H; N-CH_2), 1.80 (m, 4H; -CH_2) ppm. IR (KBr): 2946-2849, 1634, 1284 cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{18}H_{20}N_2O_2$: C, 72.95; H, 6.80; N, 9.45. Found: C, 73.11; H, 6.80; N, 9.46.

3-2-4 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine(salhen)の合成

salicylaldehyde (4.9 g, 40.0 mmol)と 1,6-diaminohexane (2.3 g, 20.0 mmol)をエタノール 60 mL に溶解させた。溶解液を攪拌条件下で 2 時間加熱還流した。反応後に 0℃に冷やし沈殿物を濾過し、冷エタノールで洗浄した。真空乾燥し黄色の目的物を得た。

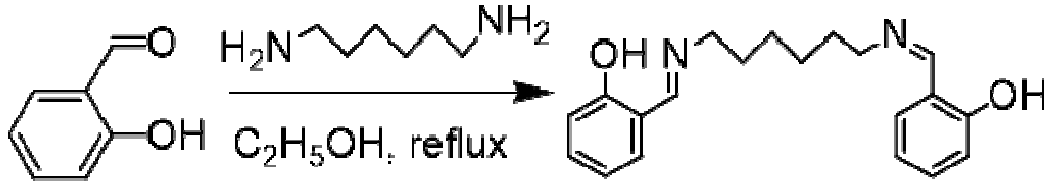


図 3-4 salhen 配位子の合成スキーム

Yield: 6.0 g (92%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 20°C): δ=13.57 (broad, OH), 8.35 (s, 2H; imine-H), 7.31-7.25 (m, 4H; Ar), 6.91 -6.86 (m, 4H; Ar), 3.59 (t, 4H; N-CH_2), 1.71 (m, 4H; -CH_2), 1.44 (m, 4H; -CH_2) ppm. IR (KBr): 2934-2859, 1634, 1281 cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{20}H_{24}N_2O_2$: C, 74.05; H, 7.48; N, 8.63. Found: C, 74.14; H, 7.50; N, 8.62.

3-2-5 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$の合成

エタノール 40 mL に europium(III) acetate n-hydrate (0.50 g, 1.4 mmol) を入れ、次に hfa (0.90 g, 4.3 mmol) を入れた。 その溶液に salen (0.77 g, 2.9 mmol) を入れ溶解するまで攪拌した。24 時間室温で攪拌させ 沈殿物を蒸留水で洗浄し真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。単結晶はエタノールとジクロロメタンの混合溶液で行い針状の黄色結晶を得た。

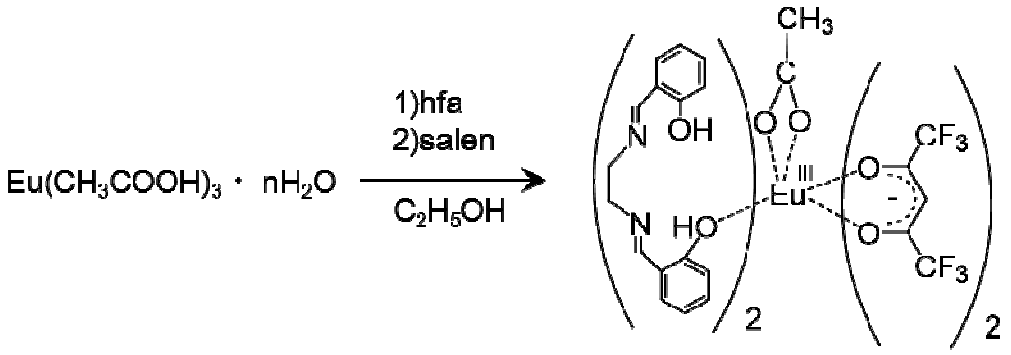


図 3-5 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$錯体の合成スキーム

$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$. Yield: 0.93 g (56%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{44}H_{37}EuF_{12}N_4O_{10}$: C, 45.49; H, 3.21; N, 4.82. Found: C, 45.70; H, 3.17; N, 4.79. IR (KBr): 2954-2852, 1653, 1630, 1610, 1538, 1280, 1256, 1218-1202, 1146 cm^{-1}.

3-2-6 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$の合成

エタノール 60 mL に europium(III) acetate n-hydrate (1.0 g, 2.9 mmol) を入れ、次に hfa hfa (1.2 g, 5.8 mmol)を入れた。1 時間室温で攪拌し、その溶液に salbn (0.58 g 2.9 mmol) を入れた。24 時間室温で攪拌させ 沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。単結晶はテトラヒドロフランとヘキサンで行い、ブロック状の黄色結晶を得た。

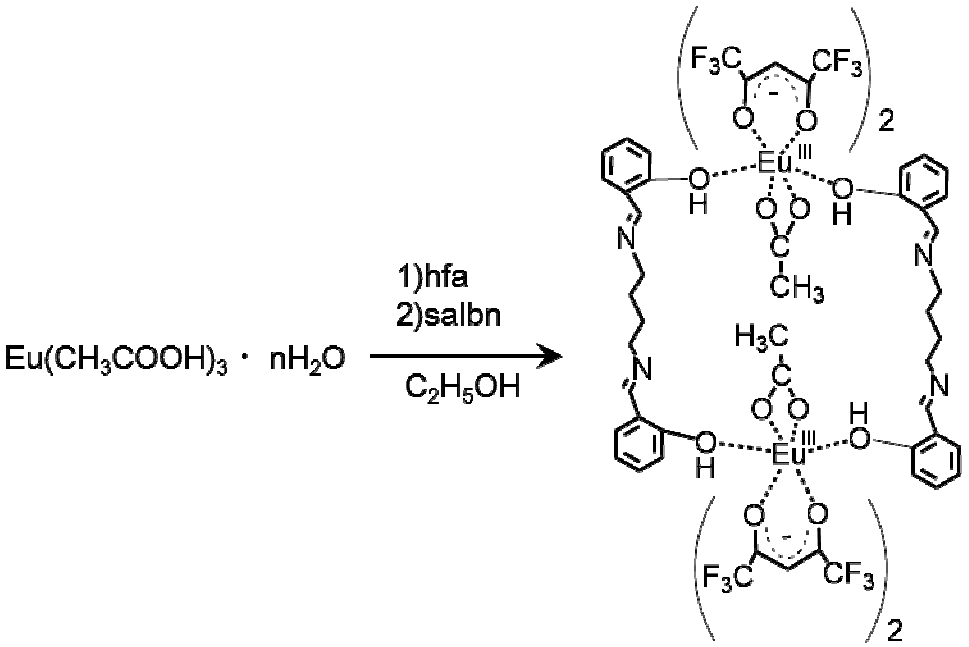


図 3-6 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$錯体の合成スキーム

$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$. Yield: 1.8 g (34%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{60}H_{50}Eu_2F_{24}N_4O_{16}$: C, 39.10; H, 2.73; N, 3.04. Found: C, 39.25; H, 2.62; IR (KBr): 2980-2863, 1654, 1610, 1550, 1478, 1255, 1211, 1146 cm^{-1}.

3-2-7 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の合成

蒸留水 40 mL に europium(III) acetate n-hydrate (5.0 g, 14 mmol) を入れ hfa (9.0 g, 43 mmol) を滴下した。室温で 4 時間攪拌させ、白色沈殿物を濾過した。乾燥させた白色固体(0.8 g) をジエチルエーテル 40 mL に入れ、salhen (0.65 g, 1.0 mmol) を加えた。２４時間室温で攪拌させ 沈殿物を真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。単結晶はエタノールとジクロロメタンの混合溶液で行い、板状の黄色結晶を得た。

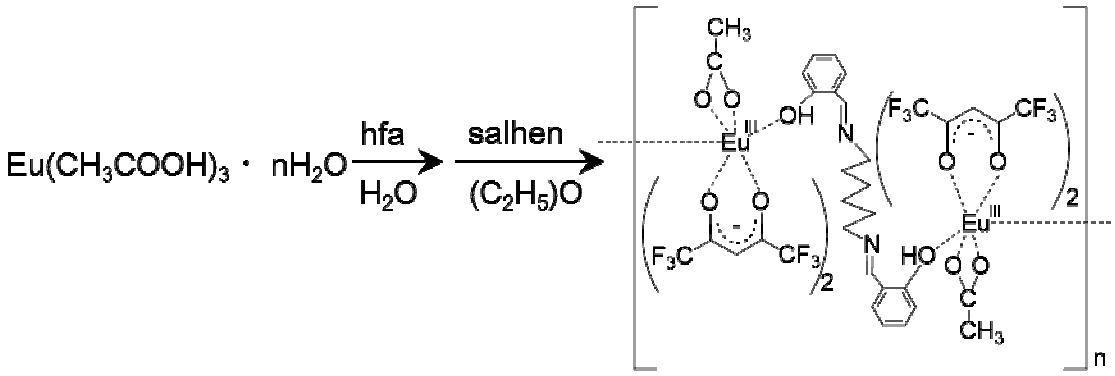


図 3-7 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体の合成スキーム

$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ Yield: 0.90 g (95%, n =1); Elemental analysis calcd (%) for $C_{32}H_{29}EuF_{12}N_2O_8$: C, 40.48; H, 3.08; N, 2.95. Found: C, 40.34; H, 2.96; N, 2.88. IR (KBr): 2950-2860, 1653, 1610, 1539, 1479, 1254, 1202, 1143 cm^{-1}.

3-2-8 $[Gd(hfa)_2(H_2O)_2]$の合成

蒸留水 50 mL に gadolinium(III) acetate tetrahydrate (4.1 g, 10 mmol) を入れ、hfa (6.3 g, 30 mmol) を滴下した。室温で 4 時間攪拌させ、白色沈殿物を濾過した。クロロホルムで洗浄し、温めた水メタノール 1 対 1 溶液で再結晶し乾燥させ目的物を得た。

$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$. Yield: 4.1g (51%); ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD, 20°C): δ=4.89 (hfa-H) ppm. IR (KBr): 3630, 3454, 1663, 1648, 1564-1540, 1469, 1280, 1254, 1236, 1207, 1140 cm^{-1}.

3-2-9 $[Gd(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$の合成

蒸留水 60 mL に gadolinium(III) acetate tetrahydrate (4.9 g, 14 mmol)を入れ、hfa (7.6 g, 36 mmol)を滴下した。室温で 4 時間攪拌させ、白色沈殿物を濾過し乾燥させた。ジエチルエーテル 60 mL に白色個体 (1.6 g, 2.0 mmol) を入れ、その溶液に salen (1.1 g, 4.0 mmol)を入れ 24 時間室温で攪拌させた。沈殿物を濾過し真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。

$[Gd(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$. Yield: 1.6 g (69%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{44}H_{37}GdF_{12}N_4O_{10}$: C, 45.28; H, 3.20; N, 4.80. Found: C, 45.33; H, 3.16; N, 4.71. IR (KBr): 2987-2848, 1654, 1630, 1609, 1538, 1280, 1256, 1215-1200, 1146 cm^{-1}.

3-2-10 $[Gd_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$の合成

蒸留水 60 mL に gadolinium(III) acetate tetrahydrate (4.9 g, 14 mmol)を入れ、hfa (7.6 g, 36 mmol)を滴下した。室温で 4 時間攪拌させ、白色沈殿物を濾過し乾燥させた。ジエチルエーテル 50 mL に白色個体(1.6 g, 2.0 mmol) を入れ、その溶液に salbn (0.59 g, 2.0 mmol)を入れ 24 時間室温で攪拌させた。沈殿物を濾過し真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。

$[Gd_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$. Yield: 1.6 g (43%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{60}H_{50}Gd_2F_{24}N_4O_{16}$: C, 38.88; H, 2.72; N, 3.02. Found: C, 38.89; H, 2.68; N, 3.02. IR (KBr): 2987-2848, 1653, 1611, 1540, 1480, 1355, 1211, 1146 cm^{-1}.

3-2-11 $[Gd(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の合成

蒸留水 60 mL に gadolinium(III) acetate tetrahydrate (4.9 g, 14 mmol)を入れ、hfa (7.6 g, 36 mmol)を滴下した。室温で 4 時間攪拌させ、白色沈殿物を濾過し乾燥させた。ジエチルエーテル 70 mL に白色個体(1.6 g, 2.0 mmol) を入れ、その溶液に salhen (0.65 g, 2.0 mmol)を入れ 24 時間室温で攪拌させた。沈殿物を濾過し真空乾燥させ黄色の粉体が得られた。

$[Gd(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ Yield: 1.6 g (85%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{32}H_{31}GdF_{12}N_2O_9$ (水 1 分子 H_2O 配位して計算): C, 39.51; H, 3.21; N, 2.88. Found: C, 39.40; H, 2.83; N, 2.93. IR (KBr): 2945, 1652, 1608, 1539, 1479, 1254, 1202, 1143 cm^{-1}.

3-3 光学測定

固体反射スペクトルは積分球ユニット付き JASCO-V670 spectrometer を用いて硫酸バリウムを基準として測定し Kubelka-Munk(KM)変換した。発光スペクトル、励起スペクトルは Horiba FluoroLog-3 spectrofluorometer を用いて測定した。発光寿命測定には third harmonic (355 nm)の Q-switched Nd:YAG laser を用いた。配位子励起の発光量子収率は JASCO-F6300H spectrometer と校正検出システムも用いた。Eu^{III} 錯体はすべて粉体(固体)で評価した。

3-4 DFT 計算

TD-DFT 計算 (CAM-B3LYP/6-31G+ (d, p))を行った。[34-37] TD-DFT 計算は hfa 配位子 1 つとシッフ塩基配位子 1 つで行っており、価数の調整のため、水素原子を配位子に付けることで中性にしている。配位子の構造と位置座標は単結晶構造解析で得られたデータを使用した。

3-5 結果と考察

3-5-1 Eu^{III}錯体の結晶構造

合成した 3 種類の $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体の単結晶構造を図 3-8 に示す。また、結晶学データを表 3- 1 に示す。錯体はすべてシッフ塩基配位子が２つ、酢酸イオン配位子が１つ、β-ジケトン配位子が２つ配位した 8 配位構造であった。さらに、シッフ塩基の原料であるジアミンのアルキル鎖長の違いから、salen (ジアミンのアルキル鎖長 2)配位子を有する$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$は単核錯体、salbn (ジアミンのアルキル鎖長 4) 配位子の$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$は二核錯体、salhen (ジアミンのアルキル鎖長 6)配位子の$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ は配位高分子錯体と異なる核数の結晶を得ることに成功した。また、配位高分子錯体 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ では結晶溶媒であるジクロロメタン分子を取りこんでいることがわかった。図 3-9 は各錯体での H/F 相互作用、CH/π相互作用、π-π相互作用を示したものである。3 種類すべて錯体で H/F 相互作用、CH/π相互作用が確認されたが、二核錯体$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$でのみ$\pi$-$\pi$相互作用が確認された。

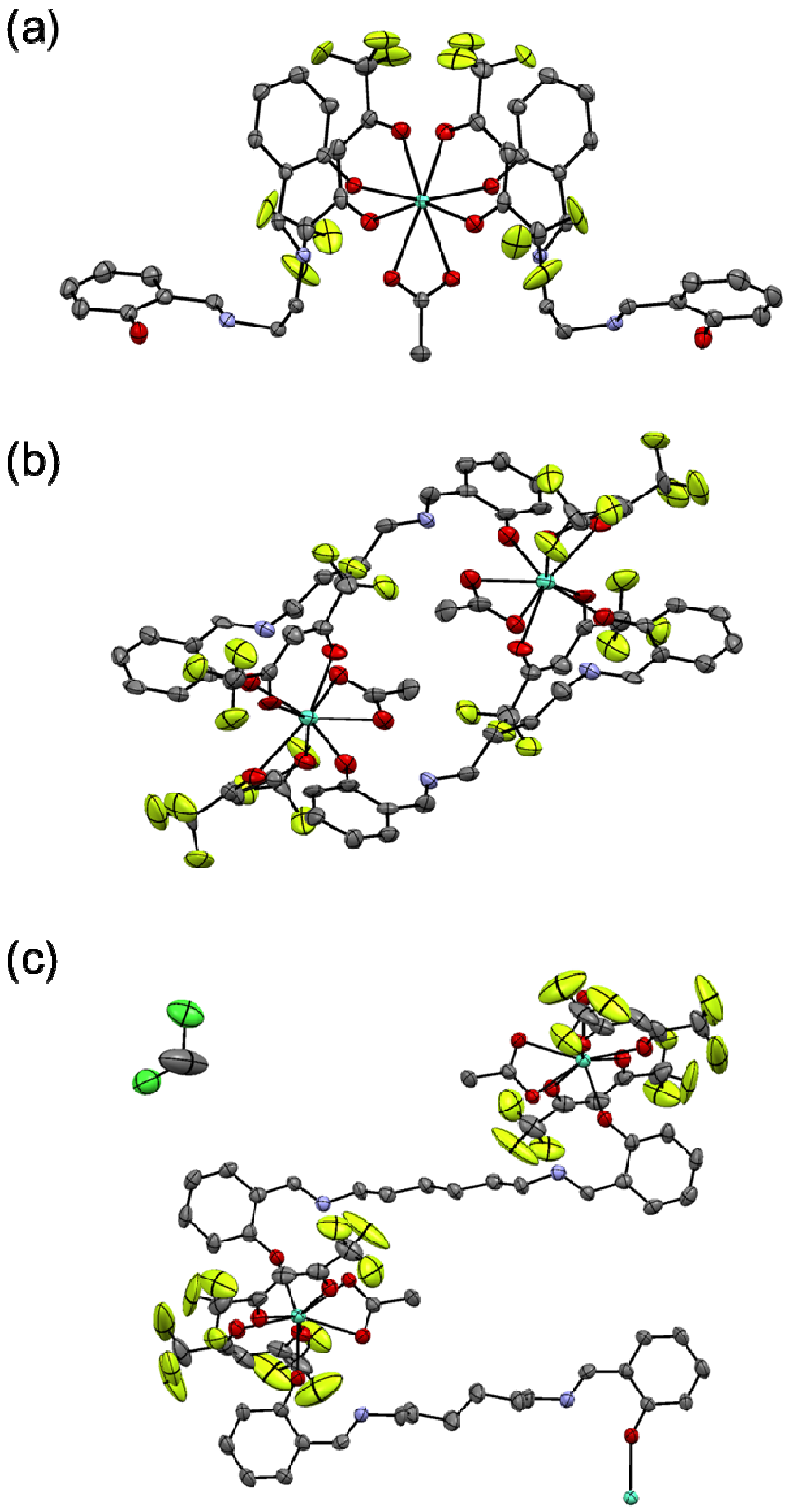


図 3-8 (a) $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、(b) $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、
(c) $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の ORTEP 図

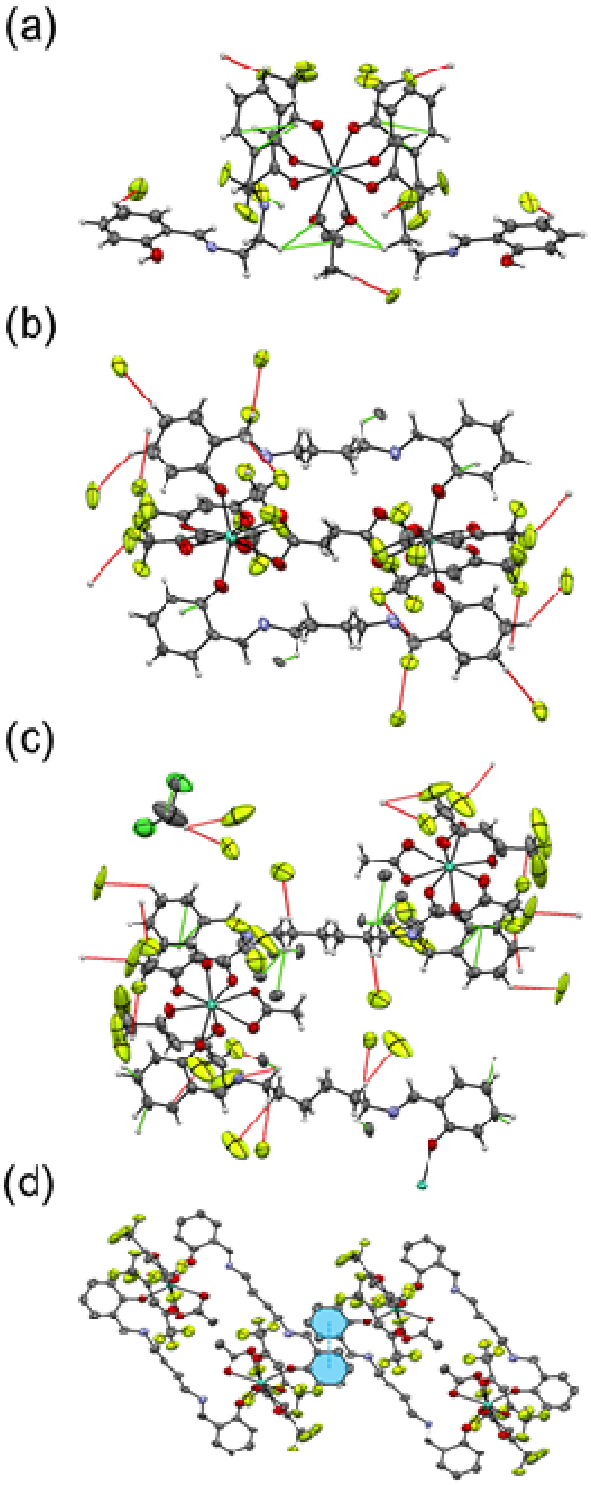


図 3-9 (a) $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、(b) $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、
(c) $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ (赤線: H/F 相互作用、緑線: CH/π 相互作用)
(d) $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$の π - π 相互作用 (水色)

表 3- 1 結晶学データ

	$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$
[a]Chemical formula	$C_{44}H_{35}EuF_{12}N_4O_{10}$	$C_{60}H_{46}Eu_2F_{24}N_4O_{16}$	$C_{33}H_{29}Cl_2EuF_{12}N_2O_8$
[a]fw	1159.72	1838.92	1032.45
crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
space group	*C2/c* (no. 15)	$P\bar{1}$ (no. 2)	$P\bar{1}$ (no. 2)
a (Å)	14.2110(6)	9.6240(10)	11.6734(13)
b (Å)	18.9927(7)	12.0100(13)	11.8904(12)
c (Å)	17.5868(6)	15.7047(14)	16.1379(13)
α (deg)	90	92.329(3)	77.038(3)
β (deg)	96.9667(14)	108.307(3)	82.438(3)
γ (deg)	90	91.863(3)	66.691(3)
vol. ($Å^3$)	4711.7(3)	1720.0(3)	2002.4(3)
Z	4	1	2
d_{calcd} ($g\ cm^{-3}$)	1.635	1.775	1.712
temp (°C)	-150	-150	-150
$\mu_{Mo\ K\alpha}$ (cm^{-1})	14.39	19.39	18.01
max 2θ (deg)	54.9	55.0	55.0
no. of reflns collected	22516	17011	19453
no. of independent reflns	5380	7810	9070
R_1	0.0234	0.1020	0.0902
wR_2	0.0589	0.2673	0.2656

[a] シッフ塩基の水酸基にある水素原子はこの表には記載していない。

$R_1 = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$. $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2}$.

表 3-2 に各錯体での Eu-O の 結合距離を示す。Eu-Schiff の結合(2.281 Å)はその他の Eu-hfa の結合(2.427 Å)、および Eu-OAC の結合(2.452 Å)よりも短い。表 3-2 の詳細データを表 3-3 に示す。Eu-O1,Eu-O2 が Eu-シッフ塩基の結合距離、Eu-O3 から Eu-O6 が Eu-β-ジケトン配位子の結合距離、Eu-O7、Eu-O8 が Eu-酢酸の結合距離となっている。それぞれの結合距離が異なっていることから、合成した錯体は非対称構造となっていることがわかる。

表 3-2 Eu-O 平均結合距離

	Eu-Schiff (Å)	Eu-hfa (Å)	Eu-OAc (Å)
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	2.296	2.426	2.436
$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	2.281	2.431	2.473
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	2.267	2.425	2.447
Average	2.281	2.427	2.452

表 3-3 Eu-O 結合長の詳細

	$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$ (Å)	**$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$** (Å)	**$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$** (Å)
Eu-O1	2.296	2.288	2.270
Eu-O2	2.296	2.273	2.264
Eu-O3	2.442	2.418	2.425
Eu-O4	2.409	2.402	2.456
Eu-O5	2.442 (Eu-O3)	2.463	2.402
Eu-O6	2.409 (Eu-O4)	2.438	2.418
Eu-O7	2.439	2.496	2.456
Eu-O8	2.439	2.450	2.438

結晶構造から Eu^{III} イオンの配位幾何学構造の非対称性を見積もるため式 1-14 のコンティニュアスシェイプファクター計算を行った。[38, 39] 8 配位構造の希土類錯体は一般的に対称性が D_{2d} のトリゴナルドデカヘドロン構造(TDH)、対称性が D_{4d} のスクエアアンチプリズム構造 (SAP)、および対称性が C_{2v} のバイアーギュメントトリゴナルプリズム構造 (BTP) を示す。計算結果より、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$ と $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$ は TDH 構造が最も小さく、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ は BTP 構造が最も小さくなった。しかし、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$ と $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の *S* 値の差が小さく、どの構造からも近いと考えられる。非対称性の関係は後述の表 3-5 に示す放射速度定数 (k_r) に影響するが、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体の放射速度定数はそれぞれ 8.4×10^2、8.7×10^2、8.8×10^2 と同様となり、同じ TDH の差が TDH と BTP の差より大きい。表 3-3 に示した Eu-O 結合長の方が放射速度定数 (k_r) と相関が得られていると考えられる。

表 3-4 Eu^{III} イオンのシェイプメジャーファクター *S* の計算結果

	S_{SAP}	S_{TDH}	S_{BTP}
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	2.571	2.144	2.491
$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	3.653	1.609	2.196
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	2.112	2.141	1.861

3-5-2 Eu^{III} 錯体の固体中での光物理特性

$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体の拡散反射スペクトルを図 3-10 に示す（縦軸は底上げした）。どの錯体においても 460 nm より長波長側に吸収端があり、青色光を吸収できることがわかる。第 2 章で検討したホスフィンオキシド配位子と β ジケトン配位子を組み合わせた Eu^{III} 錯体アセトン溶液中で 400 nm 程度までしか吸収端が伸びなかったことを考慮すると、シッフ塩基を導入することにより大幅に吸収波長がシフトできたことがわかる。

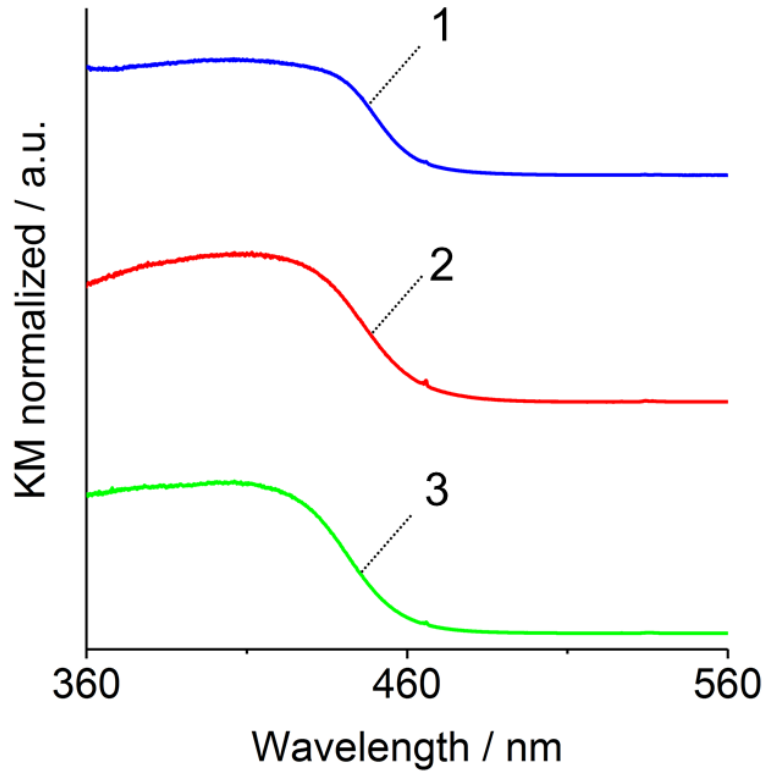


図 3-10　$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の拡散反射スペクトル（1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、3. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$）

$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体の発光励起スペクトルを図 3-11 に示す。発光スペクトルは Eu^{III} イオンの周辺環境に影響を受けない 592 nm ($^5D_0$–$^7F_1$)の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用いて規格化した。励起スペクトルはピークトップの位置を 100 に規格化した。青色光 (460 nm)励起により合成した 3 種類の Eu^{III} 錯体すべてにおいて Eu^{III} イオンに特徴的な発光が確認できた。励起スペクトルを見ると Eu^{III} イオン由来の $^7F_0$-$^5D_1$ 遷移の 534 nm と 500 nm 付近まで配位子由来の励起波長域が拡張されていることがわかる。$^7F_0$-$^5D_2$ 遷移の 465 nm のユウロピウム由来のピークは、配位子由来のブロードなピークでわずかに見える程度となっている。シッフ塩基と β-ジケトン配位子の組合せにより Eu^{III} イオンを青色光励起で強発光させることに成功した。

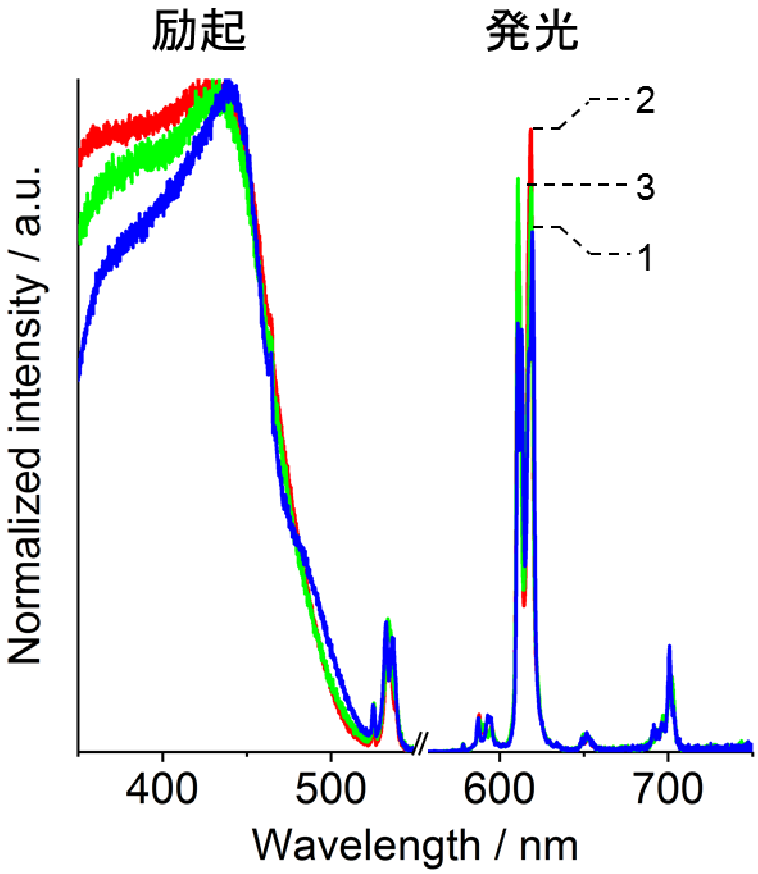


図 3-11 粉体の$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の発光および励起スペクトル
（室温、励起波長 460 nm、1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、3. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$）

[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ 錯体の発光減衰寿命曲線を対数表示にしたスペクトルを図 3-12 に示す。[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ 錯体の発光寿命はそれぞれ、0.44、0.56、0.34 ms となり二核錯体の[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]が最も発光寿命が長い。第 2 章で検討したホスフィンオキシド配位子と β ジケトン配位子を有する[Eu(hfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]、[Eu(ntfa)$_3$(DPEPO)]錯体の Eu^{III} 錯体の 1.0、0.91、0.71 ms と比較し、発光寿命は短い。なお、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]で立ち上がりが遅くなっているのはライズの可能性があるため、解析に含めていない。

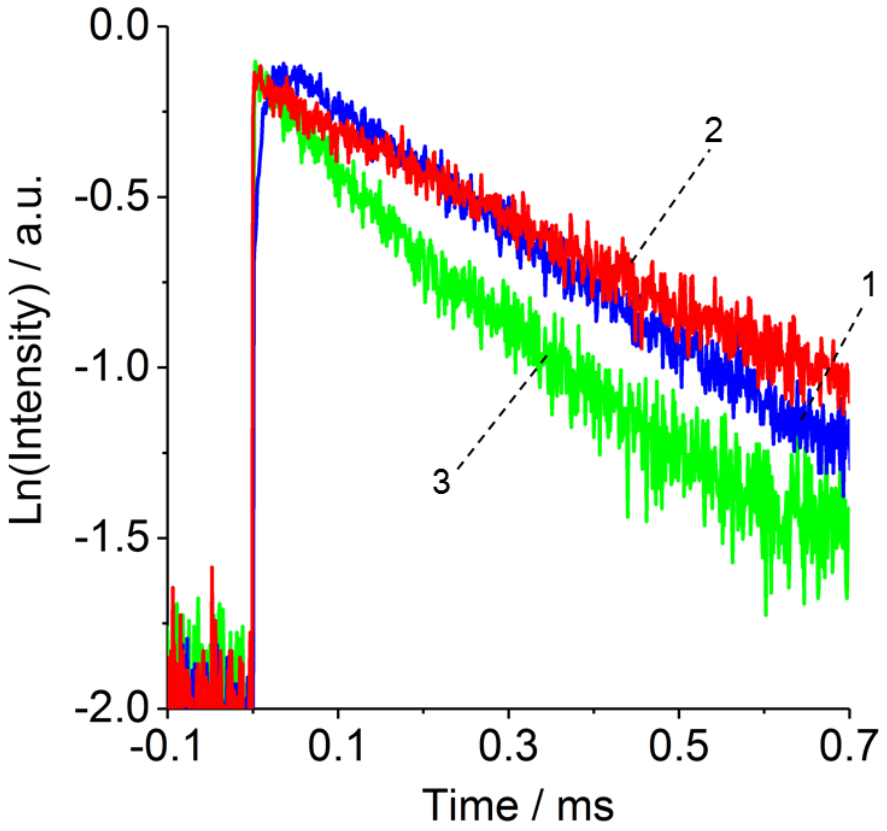


図 3-12　粉体の[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ の発光寿命スペクトル（室温、励起波長 355 nm、1. [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、2. [Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、3. [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$)

[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ 錯体の発光寿命の温度依存性を図 3-13 に示す。どの錯体も 273 K 付近から発光寿命が短くなっていることがわかる。さらに 350 K 付近の発光寿命は 0.2 ms である。高温での発光は難しく今後の課題であることを示す。Carlos らは、salen 配位子誘導体の Eu^{III} 錯体を合成し、その錯体の発光寿命は 300 K で 0.077 ms、18 K で 0.713 ms であった。さらに、その錯体が 18 K でのみ青色励起で発光したことを報告している。[40] この理由について、Carlos らは 300 K での無放射速度定数が大きく、18 K の低温で振動を抑制し発光が見られたと考察している。β-ジケトン配位子を導入することにより、シッフ塩基のみと比較し振動失活が大きく抑えら青色光励起が達成されたと示唆される。

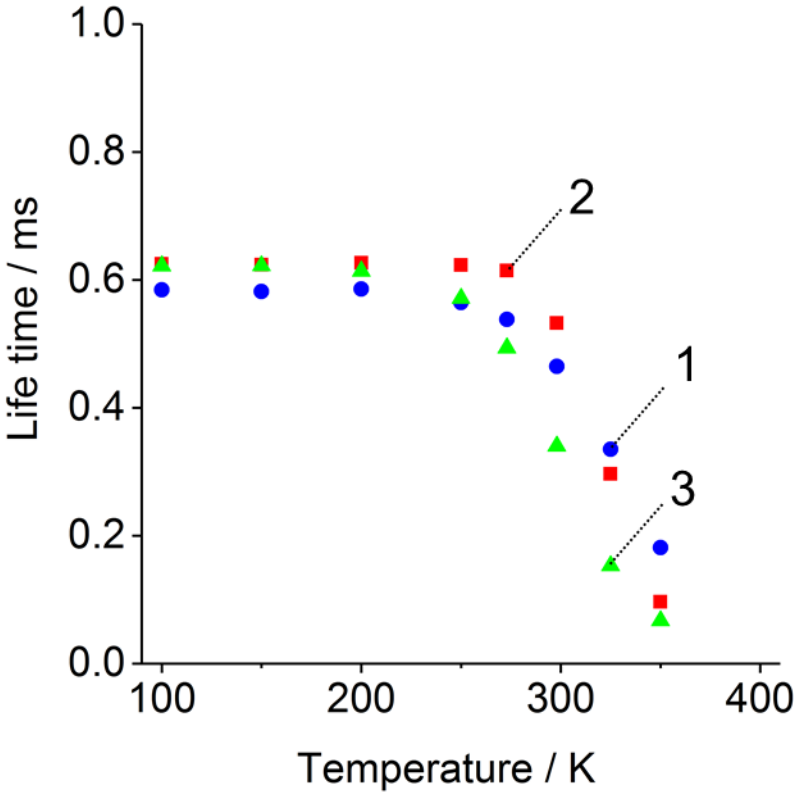


図 3-13　粉体の[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、[Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、[Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$ 錯体の発光寿命の温度依存性測定（励起波長 356 nm）
(1. [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salen)$_2$]、2. [Eu$_2$(hfa)$_4$(OAc)$_2$(salbn)$_2$]、
3. [Eu(hfa)$_2$(OAc)(salhen)]$_n$)

配位子励起での発光量子収率（$\Phi_{\pi\text{-}\pi^*}$)、希土類励起での発光量子収率($\Phi_{4f\text{-}4f}$)、エネルギー移動効率（η_{sens})、発光寿命（τ_{obs})、放射速度定数（k_r)、無放射速度定数（k_{nr})を表 3-5 に示す。

放射速度定数には大きな差は見られないが、無放射速度定数の違いが発光量子収率に影響している。無放射速度定数が二核錯体で抑えられたのは非共有結合によるものと考えられる。3 種類すべて錯体で H/F 相互作用と CH/π相互作用が見られたが、二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]でのみπ-π相互作用が見られ、これらの相互作用により強固な構造となることで振動失活が抑えられたと考えられる。

また、配位子励起の発光量子収率は二核錯体である[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]が最も高く、次に[$Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2$]、[$Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の順になった。二核錯体の配位子励起の発光量子収率が高い理由のとして、無放射速度定数の抑制、高いエネルギー移動効率（η_{sens})が挙げられる。

表 3-5 合成した Eu^{III} 錯体の光物理特性

	$\Phi_{\pi\text{-}\pi^*}$ (%)	$\Phi_{4f\text{-}4f}$ (%)	η_{sens} (%)	k_r (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})	τ_{obs} (ms)
[$Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2$]	27	37	75	8.4×10^2	1.4×10^3	0.44
[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]	47	49	96	8.7×10^2	9.3×10^2	0.56
[$Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	16	30	55	8.8×10^2	2.1×10^3	0.34

希土類励起発光量子収率は式 1-8, 1-9, 1-10, 1-11 を用いて算出した。[41] なお、$A_{MD,0}$ = 14.65 s^{-1}、シリコーン樹脂の屈折率 n = 1.50 を用いた。

3-5-3 Eu^{III} 錯体の TD-DFT 計算結果

hfa 配位子とシッフ塩基配位子について配位子間に相互作用があるかを調べるため、単結晶構造解析より得られた構造を元に TD-DFT 計算 (CAM-B3LYP/6-31G+ (d, p))を行った。計算では hfa 配位子 1 つとシッフ塩基配位子 1 つを用い、価数の調整のため水素原子を加え中性条件で行った。計算によって得られた T_1 準位の分子軌道を図 3-14 に示す。また、T_1 準位と S_1 準位の寄与率（5%以上）と吸収波長を表 3-6、3-7 にそれぞれ示す。さらに、T_2 準位が T_1 準位に近い場合は T_2 準位からの遷移も起こり得るため、T_2 準位と T_1 準位の差が 1,000 cm^{-1} 以内の T_2 準位の分子軌道図を図 3-15 に示し、寄与率（5%以上）と吸収波長について表 3-8 に示す。

T_1 準位での分子軌道において、すべての Eu^{III} 錯体で明確な ILCT バンドは確認されなかった。唯一、二核錯体$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$で hfa 配位子とシッフ塩基配位子の両方に分子軌道が確認され、配位子間での相互作用が見られた。また、T_1 準位に近い T_2 準位の分子軌道では、単核錯体$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$で分子間での相互作用が見られ、配位子間の相互作用によりエネルギー移動効率が高くなると示唆される。配位高分子錯体$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ では、T_1、T_2 準位両方とも配位子間の相互作用は見られなかった。

表 3-6 Eu^{III} 錯体の T_1 準位計算結果 (Main configuration > 5 %).

	T_1	
	Main configuration (%)	**Wavelength (nm)**
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	61.9 (HOMO→LUMO+1) 12.2 (HOMO-2→LUMO+1)	466.7
$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	88.3 (HOMO-11→LUMO) 8.7 (HOMO-8→LUMO)	515.4
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	95.9 (HOMO-6→LUMO)	491.0

表 3-7 Eu^{III} 錯体の S_1 準位計算結果 (Main configuration > 5 %).

	S_1	
	Main configuration (%)	**Wavelength (nm)**
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	83.5 (HOMO-1→LUMO+1)	339.3
$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	9.2 (HOMO-2→LUMO) 85.8 (HOMO→LUMO)	398.9
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	86.8 (HOMO-7→LUMO) 7.8 (HOMO-6→LUMO)	344.6

表 3-8 Eu^{III} 錯体の T_2 準位計算結果 (Main configuration > 5 %).

	T_2	
	Main configuration (%)	**Wavelength (nm)**
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$	99.3 (HOMO-6→LUMO)	462.3
$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$	7.2 (HOMO-11→LUMO) 10.0 (HOMO→LUMO+2) 57.3 (HOMO→LUMO+3)	497.3
$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$	9.1 (HOMO-5→LUMO+1) 24.5(HOMO-2→LUMO+1) 47.1(HOMO-1→LUMO+1)	475.1

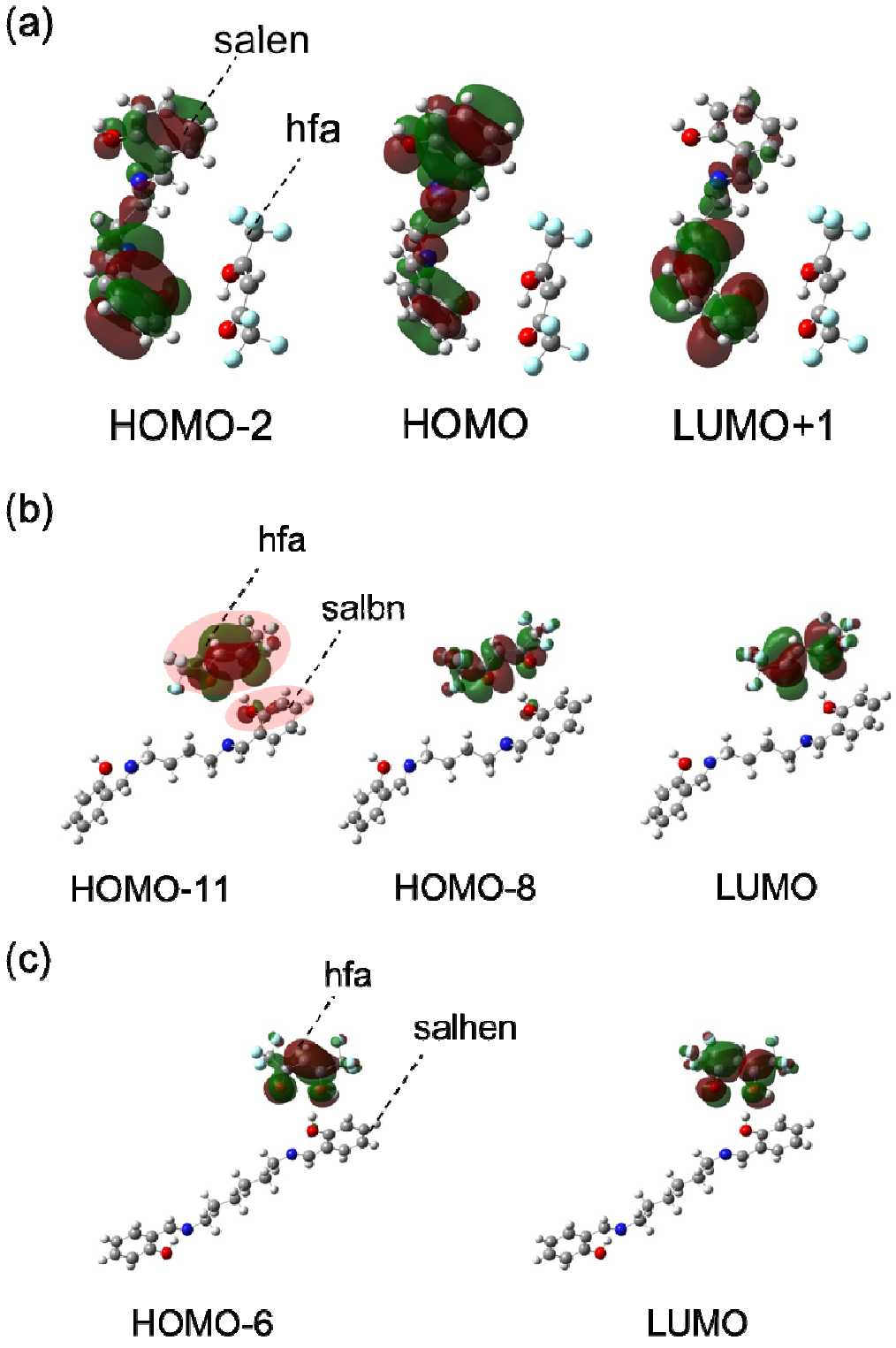


図 3-14　T_1 準位でのシッフ塩基と hfa 配位子の分子軌道図
((a) hfa と salen 配位子、(b) hfa と salbn 配位子、(c) hfa と salhen 配位子)

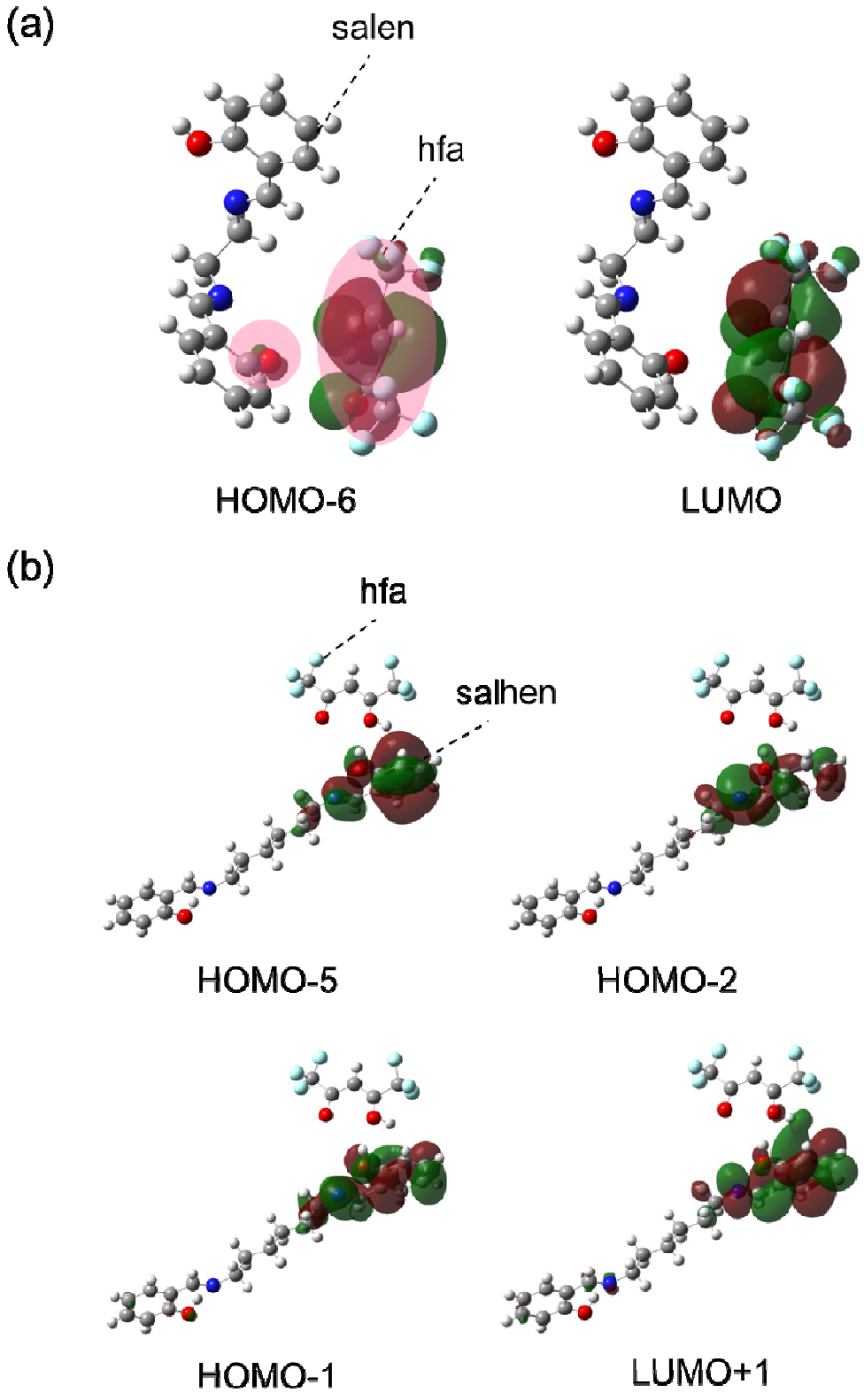


図 3-15　T_2 準位でのシッフ塩基と hfa 配位子の分子軌道図
((a) hfa と salen 配位子、(b) hfa と salhen 配位子)

3-5-4 Eu^{III} 錯体の溶液中での光物理特性

Eu^{III} 錯体を構成する hfa 配位子として$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$錯体、シッフ塩基 salen、salbn、salhen 配位子と Eu^{III} 錯体の紫外可視吸収スペクトルをそれぞれ、図 3-16、図 3-17、図 3-18 に示す（濃度はすべて 10 mM に統一した）。紫外可視吸収スペクトルから、すべての Eu^{III} 錯体において吸収端が構成されるシッフ塩基および$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$錯体の吸収スペクトルより長波長にシフトすることがわかる。TD-DFT 計算では$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の配位子間相互作用が見られなかったが、紫外可視吸収スペクトルから、錯形成することにより新しい吸収帯が形成されており、この吸収帯は配位子間での相互作用により形成されたと示唆される。

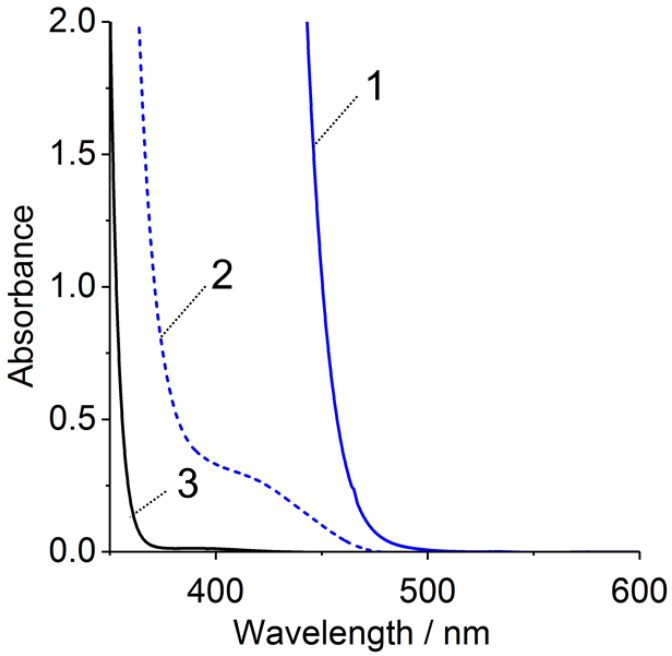


図 3-16 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、salen 配位子、$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$の紫外可視吸収スペクトル（1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. salen 配位子、3. $[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$）

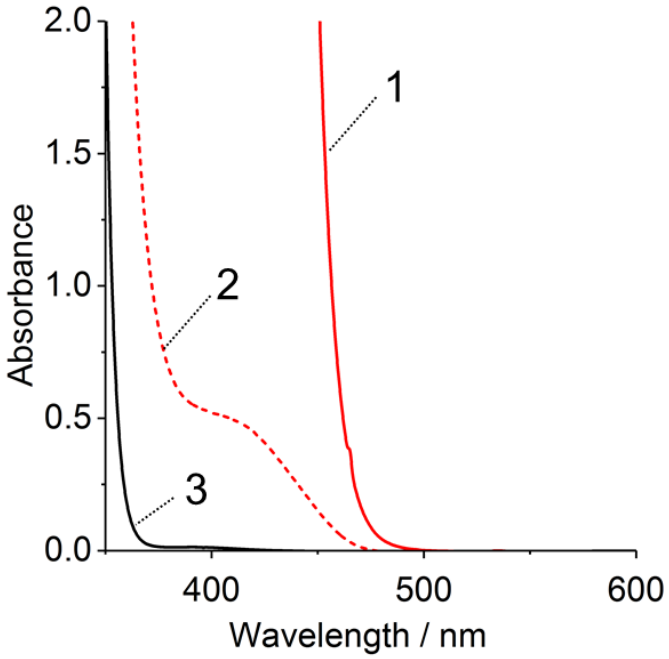


図 3-17 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、salbn 配位子、$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$の紫外可視吸収スペクトル（1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. salbn 配位子、3. $[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$）

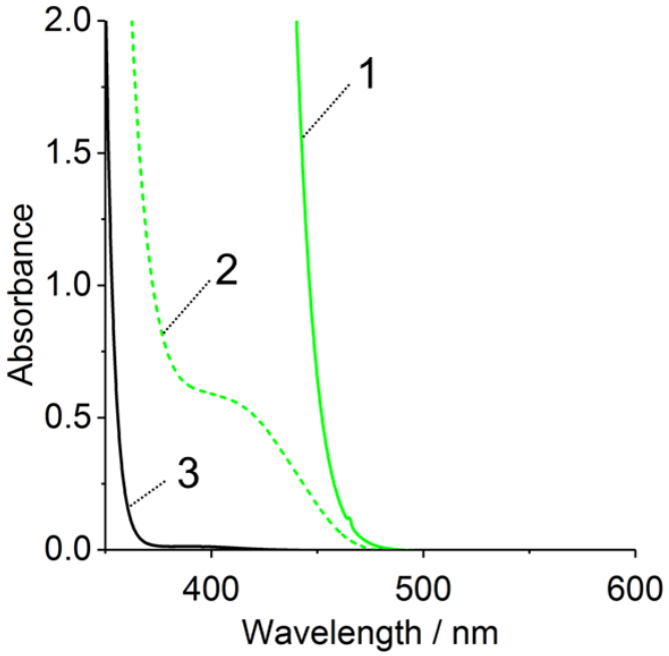


図 3-18 $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$、salhen 配位子、$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$の紫外可視吸収スペクトル（1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$、2. salhen 配位子、3. $[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$）

3-5-5 シッフ塩基と Gd^{III} 錯体の燐光発光

図 3-16～18 において配位子と Eu^{III} 錯体では吸収端が異なり、Eu^{III} 錯体に新しい吸収帯ができていることがわかった。配位子間での相互作用があれば、燐光スペクトルにおいても配位子と錯体のスペクトル形状が異なるため、配位子と錯体の燐光スペクトルを確認した。

100 K で測定した配位子の燐光スペクトルを図 3-19 に示す。なお、錯体の燐光スペクトルは Gd^{III} 錯体を用いて測定した。Gd^{III} イオンは励起準位が約 32,000cm^{-1} であり、配位子の T_1 準位よりも高いため、配位子からガドリニウムイオンへエネルギー移動できず、錯形成した配位子の T_1 準位を見積もることができる。錯体での燐光スペクトルは常温でも発光が見られたので室温で測定し、図 3-20 に示す。図 3-18 と図 3-19 の比較から明確なスペクトル形状の違いがわかる。錯体が形成されたことで、配位子間での相互作用が起こり新しい準位が形成されたことが示唆される。このことは、吸収スペクトルの結果を支持するものである。

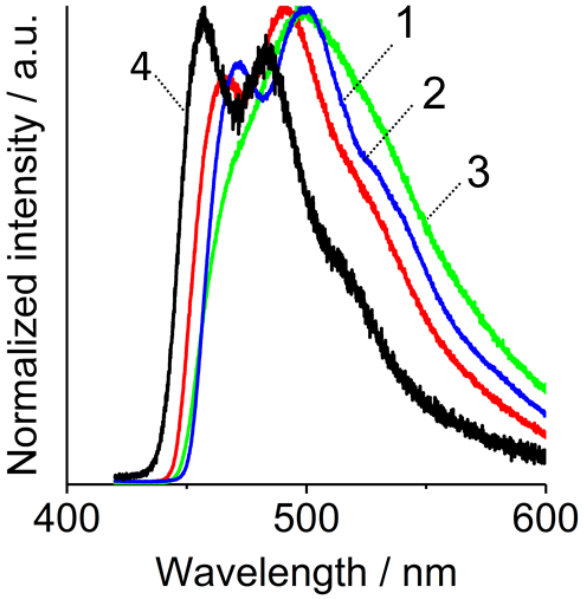


図 3-19 粉体の salen、salbn、salhen 配位子の燐光スペクトル（100 K、励起波長 380 nm）、$[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$の燐光スペクトル（100 K、励起波長 300 nm）（1. salen、2. salbn、3. salhen、4. $[Gd(hfa)_3(H_2O)_2]$）

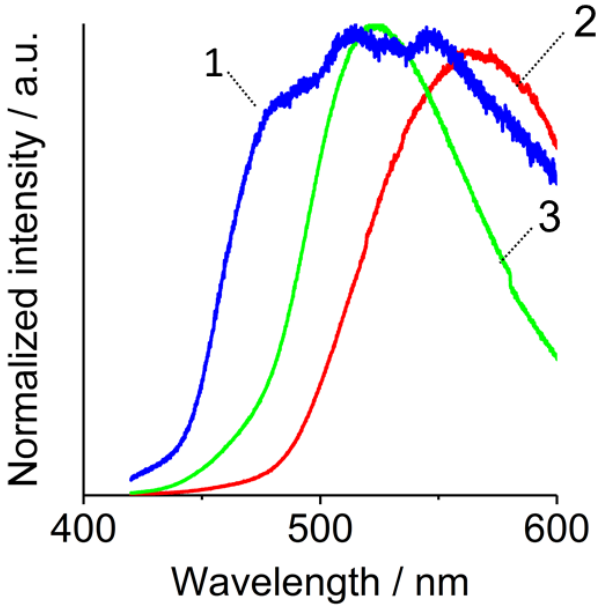


図 3-20 粉体の $[Gd(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Gd_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Gd(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の燐光スペクトル（励起波長 380 nm、1. $[Gd(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. $[Gd_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、3. $[Gd(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$）

3-5-6 Eu^{III} 錯体の高温耐性

LED に実装して発光特性の評価を行うには、少なくとも 150℃の高温耐性が求められる。これは波長変換材料を熱硬化性樹脂であるシリコーン樹脂などのバインダーへ分散させ封止するためである。合成した$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の熱重量分析（TGA）を図 3-21 に示す。$[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ の分解温度は 144、177、163℃と見積もられた。これらは第 2 章で検討したホスフィンオキシド配位子とβジケトン配位子を有する$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$、$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$、$[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$の分解温度 228、318、320℃よりも低い。hfa 配位子の脱離温度である 220℃より低いことから、シッフ塩基もしくは酢酸イオンが脱離していることが示唆される。耐熱性の点で酢酸イオンの使用は不適当であり、ジカルボン酸など多座のカルボン酸を利用することが望ましい。さらにシッフ塩基の耐熱性を高めることも必要と考える。

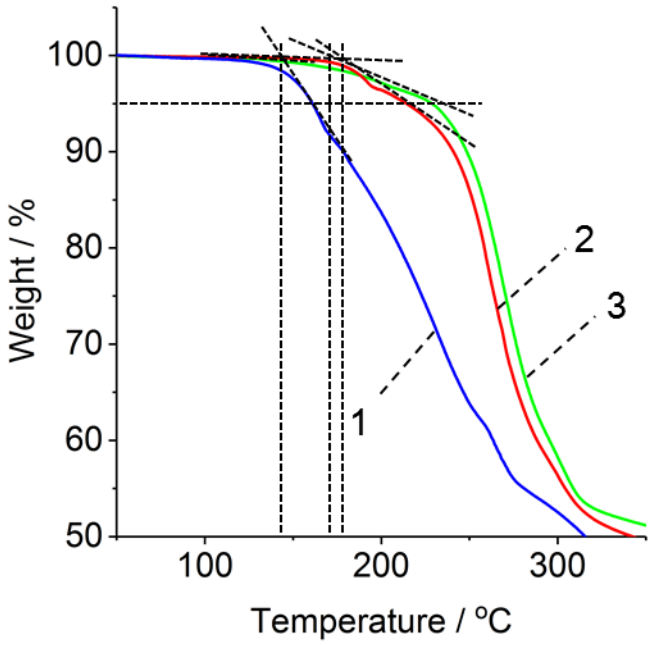


図 3-21　Eu^{III} 錯体の錯体の熱重量分析（昇温レート 5 deg / min.、アルゴン雰囲気、1. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、2. $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、3. $[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$）

3-6 Eu^{III} 錯体の LED 実装評価

最も発光効率の高い二核錯体の$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$を LED に実装し、その発光挙動を調べた。図 3-22 に実際の LED を点灯させたときの写真を、図 3-23 に LED の発光スペクトルを示す。使用した LED 容器はノートパソコンやスマートフォンなどのバックライトディスプレイに主に使用されているサイドビュー LED タイプにした。$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$を熱硬化性樹脂であるシリコーン樹脂に 7 wt%の濃度で分散させて、あらかじめ配線済みの青色 LED チップを搭載したパッケージに充填した。次に、錯体を分散させた熱硬化性シリコーン樹脂を 150℃、5 時間で熱硬化させ LED を完成させた。試作した LED の発光特性（明るさ、色度座標）を調べた。発光色は LED 由来の青色と Eu^{III} 錯体の赤色を組み合わせたマゼンダ（ピンク色）の発光が見られ、その明るさは 1.9 lm であり、CIE1931 表色系の xy 色度座標で示すと(x , y = 0.29, 0.11)であった。視感度曲線の端である青色と赤色の組合せであることからルーメン値は低いが、二核錯体の$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$を青色 LED に実装し発光させることに成功したと言える。

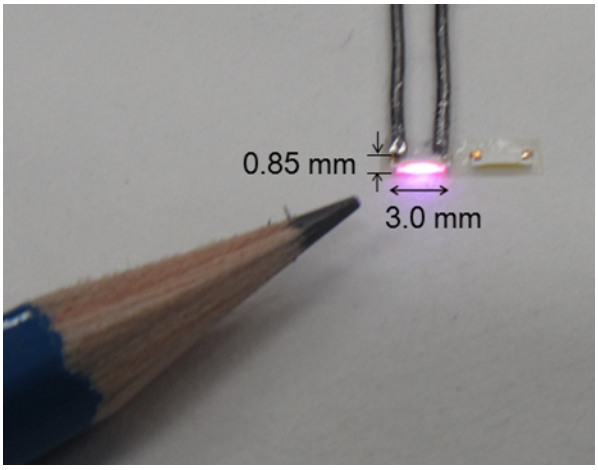


図 3-22　青色 LED に$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$を実装し発光させた様子

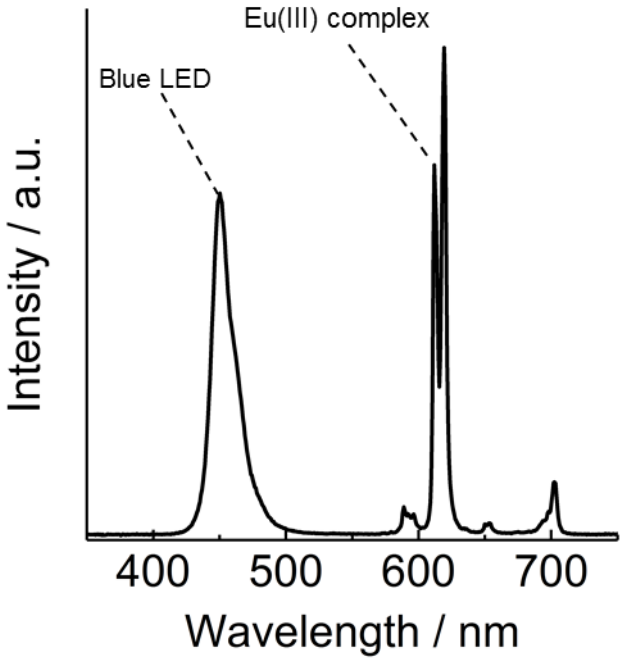


図 3-23　LED パッケージの発光スペクトル

3-7 結言

シッフ塩基とβ-ジケトン配位子の両方を同時に有する Eu^{III} 錯体において青色光(460 nm)励起により強発光を示した。さらに、シッフ塩基の原料であるジアミン部位のアルキル鎖長を変えることにより、単核錯体[$Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2$]、二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]、配位高分子錯体[$Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ を得ることに成功した。460 nm 励起での配位子励起の発光効率は単核錯体、二核錯体、配位高分子錯体でそれぞれ、27%、47%、16%となり、二核錯体が最も発光効率が高くなった。従来のシッフ塩基のみを配位した希土類錯体では低温でのみ青色光で発光できることが知られているが、今回β-ジケトンとシッフ塩基を直接 Eu^{III} イオンに配位した錯体にすることで室温での青色光励起による発光が達成された。

エネルギー移動効率は二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]が最も高い 96%となり、効率よく配位子から吸収されたエネルギーが Eu^{III} イオンの発光に寄与している。この要因については、TD-DFT 計算から考察する。T_1、T_2 準位の分子軌道を見ると二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]のみ T_1 準位の分子軌道でシッフ塩基と hfa 配位子の両方に軌道が確認された。また、T_1 準位と 1,000cm^{-1} 以内の近いエネルギー準位の T_2 準位では、単核錯体[$Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2$]でシッフ塩基と hfa 配位子の両方に軌道が確認された。TD-DFT 計算から、二核錯体、単核錯体の順で配位子間の相互作用が見られたことになる。一方で、錯体と配位子の吸収スペクトルを比べると、すべての錯体の吸収波長において配位子の吸収帯よりも長波長側に新しい吸収帯が見られ、配位子間で相互作用があることが実験的に証明できたといえる。TD-DFT 計算では配位高分子錯体の配位子間の相互作用は見られなかったが、吸収スペクトル燐光スペクトルから配位子間に相互作用があることが示唆された。高いエネルギー移動効率については、この配位子間の相互作用によって得られたと考えられる。

高温耐性に関しては、第 2 章で述べた単核のホスフィンオキシド配位子とβ-ジケトン配位子を有する Eu^{III} 錯体と比較し低く単核錯体で 144℃、二核錯体で 177℃、配位高分子錯体で 163℃となった。二核錯体と配位高分子錯体に関しては 150℃を超える分解温度が得られ、青色 LED での評価が可能であるが、半田実装工程 (260℃)まで分解温度を高めることができなかった。

最も発光効率の高い二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$]を青色 LED に搭載した。試作した LED の発光色は LED 由来の青色と Eu^{III} 錯体の赤色を組み合わせたマゼンダ（ピンク色）が見られ、その明るさは 1.9 lm であり、色度座標で示すと (x , y = 0.29, 0.11)であった。二核錯体は青色光 (460 nm)励起で最も発光効率の高い Eu^{III} 錯体であり合成経路も容易であることから、青色光を利用した多量に

使用されるセキュリティインクや使い捨て用途の生体プローブなどの発光センサーなどにも利用しやすいと言える。

3-8 引用文献

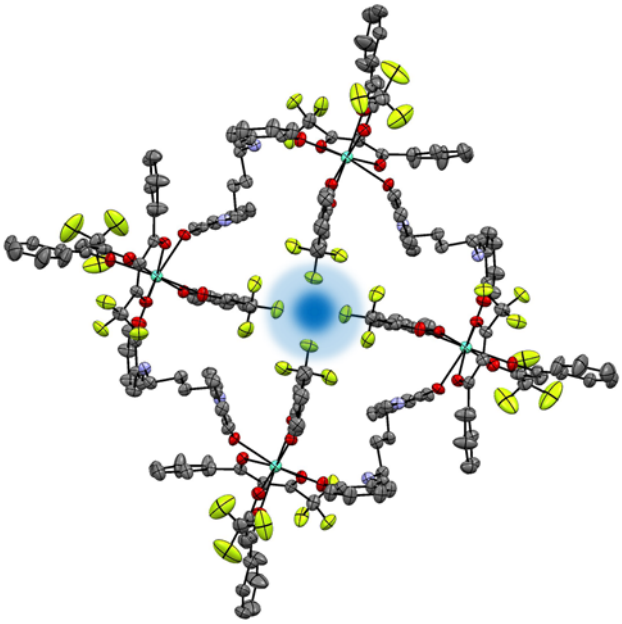
1. Riechert, H. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, *212*, 893.
2. Schubert, E. F. *Science.* **2005**, *308*, 1274.
3. Y. Narukawa; I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki, T. Mukai, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2002**, *41*, 371.
4. G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8688.
5. X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4488.
6. Kim, D.; Kim, S.-C.; Bae, J.-S.; Kim, S.; Kim, S.-J.; Park, J.-C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8359.
7. R.-J. Xie, N. Hirosaki, H.-L. Li, Y. Q. Li, M. Mitomo, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, J314.
8. Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel, J. W. H.; Botty, G.; Delsing, A. C. A.; DiSalvo, F. J.; de With, G.; Hintzen, H. T. *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 273.
9. K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, H22.
10. X. Qiu, J. C. C. Lo, S. W. R. Lee, *ICEP* **2017** *Proceedings.* 259.
11. X. Qiu, J. C. C. Lo, A. W. Shang, S. W. R. Lee, *17th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE)*, **2016**, 1.
12. C. H. Lin, H. T. Li, S. C. Huang, C. W. Hsu, K. C. Chen, W.-B. Chen, *IMPACT Conference.* **2009**, 4, 565.
13. K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 163.
14. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
15. J. D. Routledge, X. Zhang, M. Connolly, M. Tropiano, O. A. Blackburn, A. M. Kenwright, P. D. Beer, S. Aldridge, S. Faulkner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7783.
16. N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9166.
17. J. H. S. K. Monteiro, A. De Bettencourt-Dias, F. A. Sigoli, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 709.
18. I. Martinić, S. V. Eliseeva, T. N. Nguyen, F. Foucher, D. Gosset, F. Westall, V. L. Pecoraro, S. Petoud, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6042.
19. K. Goossens, D. W. Bruce, R. V. Deun, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13271.
20. M. M.-Calvo, O. Kotova, M. E. Möbius, A. P. Bell, T. McCabe, J. J. Boland, T.

Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1983.
21. S. Shuvaev, M. Starck, D. Parker, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 9974.
22. P. He, H. H.Wang, H. G. Yan, W. Hu, J. X. Shi, M. L. Gong, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 8919.
23. Y. Kitagawa, R. Ohno, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31012.
24. T. Koizuka, M.Yamamoto, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1287.
25. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. R. *J. Chem. Phys.* **1968**, *10*, 4450.
26. N. Koiso, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5741–5747.
27. K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 521.
28. R. D. Archer, C. Huiyong, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2089.
29. X. Yang, R. A. Jones, S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 63.
30. X. Yang, R. A. Jones, J. H. Riversa, W.-K. Wong, *Dalt. Trans.* **2009**, 10505.
31. K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görller-Walrand. S. R. Collinson, F. Martin, D. W. Bruce, C. Wickleder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3753.
32. S. Liao, X. Yang, R. A Jones, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 970.
33. Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2016**, *55*, 12059
34. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
35. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

36. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
37. T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
38. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1479.
39. M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
40. M. Ren, Z.-L. Xu, S.-S. Bao, T.-T. Wang, Z.-H. Zheng, R. A. S. Ferreira, L.-M. Zheng, L. D. Carlos, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 2974.
41. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.
42. E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1526.
43. C. L. Liu, R. L. Zhang, C. S. Lin, L. P. Zhou, L. X. Cai, J. T. Kong, S. Q. Yang, K. L. Han, Q. F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.

第 4 章

π 共役拡張 Eu^{III} 錯体の光センシング材料への展開



4-1 緒言

第 2 章では、β-ジケトンのπ共役系の拡張により吸収波長の長波長化と分解温度の向上を行った。第三章ではシッフ塩基とβ-ジケトン配位子の hfa(hfa: hexafluoroacetylacetone)を組み合わせることで励起波長域を拡張し、Eu^{III} 錯体を青色 LED で発光させることに成功した。本章では、配位子の組合せとして、β-ジケトンは第 2 章で検討したπ共役系を導入した btfa (benzoyltrifluoroacetone)配位子と、シッフ塩基は第三章で合成した 青色光で強発光性を示す二核錯体[$Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2$] (OAc: acetate anion、salbn: *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine)と同じシッフ塩基である salbn 配位子を用いて Eu^{III} 錯体を合成した。btfa は hfa よりもかさ高いβ-ジケトンであることから、環状の二核錯体に空洞ができる可能性がある。合成した Eu^{III} 錯体は、空洞を有する四核 Eu^{III} 錯体となり、空洞を利用したセンシング材料の可能性がある。空洞を利用する材料として消臭や水の浄化などに使用されている活性炭やゼオライトのような多孔性材料がある。[1] これらの材料を化学的手法により発展させ、無機-有機骨格体 (MOF: Metal-Organic Framework)、多孔性配位高分子 (PCP: Porous Coordination Polymer)、および配位高分子 (CP: Coordination Polymer)が生まれた。これらの材料はゼオライトや活性炭などの従来の多孔性材料にはない化学的・物理的特性を示す細孔を有し、その細孔を利用した気体の吸着/脱離、分離膜、触媒としての機能が期待されている。[2-5] 細孔を利用した機能を監視することでさらなる発展が期待される。[6-8] その監視機能として希土類を用いた PCP は、その狭幅な発光を利用したセンサーは有効である。[9-11] 近年、溶解性のある四核 Eu^{III} 錯体が小さい空隙を有し、配位高分子の基礎的な材料として着目されている。Hamacek らは三脚型の配位子を有する四核 Eu^{III} 錯体が溶媒中でアニオンイオンセンサーとして作用することを報告した。[12,13] また、Sun らはアニオンとカチオンの両方をセンシングする oxazoline タイプの配位子を用いた四核 Eu^{III} 錯体を提案した。[14] 本章では、青色 LED 用の波長変換材料以外の利用の 1 つとして金属イオンセンシング材料の可能性を検討するため、合成した四核 Eu^{III} 錯体の金属イオンを添加した際の発光強度の変化について議論した。

4-2 実験

4-2-1 試薬

europium(III) chloride hexahydrate は関東化学株式会社より購入した。benzoyltrifluoroacetone はシグマ アルドリッチ ジャパン合同会社より購入した。1,4-butanediamine、salicylaldehyde は東京化成工業株式会社より購入した。potassium acetate と zinc acetate は 和光純薬株式会社より購入した。その他のすべての化学物質および溶媒は試薬グレードであり、さらに精製することなく使用した。

4-2-2 装置

FT-IR は JASCO FTIR-4600 spectrometer を用いた。^{1}H-NMR は JEOL ECS400、^{19}F-NMR は JEOL ECX400 を用いて測定した。元素分析は J-Science Lab JM 10 Micro Corder と Exeter Analytical CE440 で測定した。単結晶 X 線構造解析は、R-AXIS RAPID を用いた。熱重量分析 (TGA)は Seiko Instruments Inc. EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 を用いた。

4-2-3 *N,N*'-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine (salbn)の合成

配位子の合成法についてはと 3-2-3 と同様であり、下記に合成法を示す。salicylaldehyde (2.4 g, 20.0 mmol) と 1,4-diaminobutane (0.88 g, 10.0 mmol) をエタノール 40 mL に溶解させた。溶解液を攪拌条件下で 2 時間加熱還流した。反応後に 0℃に冷やし沈殿物を濾過し、冷エタノールで洗浄した。真空乾燥し黄色の目的物を得た。

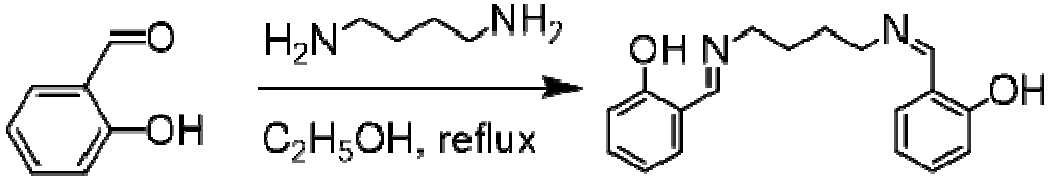


図 4-2 salbn 配位子の合成スキーム

Yield: 2.6 g (88%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 20°C): δ=13.47 (broad, OH), 8.37 (s, 2H; imine-H), 7.31-7.26 (m, 4H; Ar), 6.91-6.87 (m, 4H; Ar), 3.64 (t, 4H; N-CH_2), 1.80 (m, 4H; -CH_2) ppm. IR (KBr): 2946-2849, 1634, 1284 cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{18}H_{20}N_2O_2$: C, 72.95; H, 6.80; N, 9.45. Found: C, 73.11; H, 6.80; N, 9.46.

4-2-4 $[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$の合成

錯体の合成法についてはと 2-2-4 と同様であり、下記に合成法を示す。
europium(III) chloride hexahydrate (2.2 g, 6.0 mmol) を蒸留水 5 mL とメタノール 40 mL に溶解させた。溶解液に benzoyltrifluoroacetone (4.0 g, 19 mmol) を加え、ammonia aqueous solution (28%)を滴下し pH 7 にした。 4 時間室温で攪拌させ、 反応溶液を純水へ入れた。さらに 1 日攪拌させることにより、白色の沈殿が得られた。得られた沈殿物を濾過し、ヘキサンで数回洗浄し真空乾燥することにより、目的物を得た。

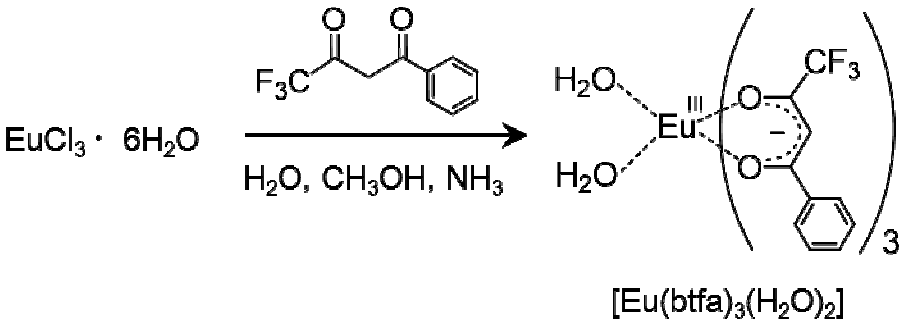


図 4-3 $[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$の合成スキーム

$[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$. Yield: 4.7 g (94%); ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD, 20°C): δ = 7.02-6.98 (t, 9H; Ar), 6.60-6.50 ppm (d, 6H; Ar). IR (KBr): 3652 (st, O-H), 1608 (st, C=O), 1283 (st, C−F) cm^{-1}. Elemental analysis calcd (%) for $C_{30}H_{22}EuF_9O_8$: C, 43.23; H, 2.66. Found: C, 43.18; H, 2.50.

4-2-5　$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ の合成

$[Eu(btfa)_3(H_2O)_2]$ (1.67 g, 1.0 mmol) をジエチルエーテル 40 mL に入れる。Salbn (0.59 g, 1.0 mmol) 溶液に加え、室温で 24 時間攪拌させた。沈殿物を濾過し乾燥させ、黄色の粉体を得た。

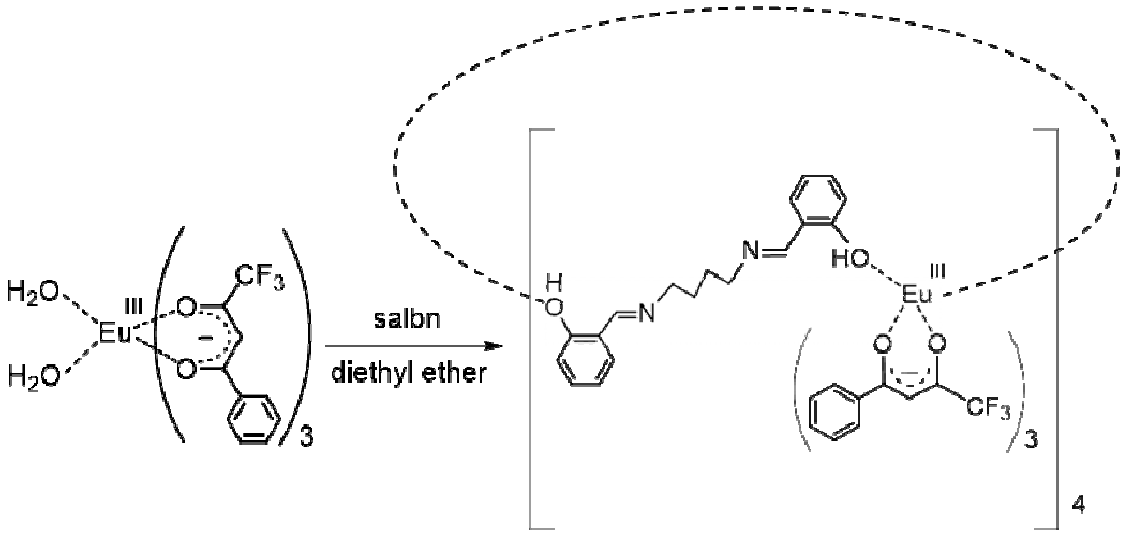


図 4-4 $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ の合成スキーム

$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$. Yield: 1.6 g (18%); Elemental analysis calcd (%) for $C_{192}H_{152}Eu_4F_{36}N_8O_{32}$: C, 52.71; H, 3.50; N, 2.56. Found: C, 52.49; H, 3.36; N, 2.50. IR (KBr): 2948-2863, 1647, 1626, 1615, 1489, 1319, 1287, 1241, 1133, 1076, 1025 cm^{-1}.

4-3 光学測定

発光スペクトル、励起スペクトルは Horiba FluoroLog-3 spectrofluorometer を用いて測定した。配位子励起の発光量子収率は JASCO-F6300H spectrometer と校正検出システムも用いた。紫外可視吸収スペクトルは JASCO-V670 spectrometer を用い、固体反射スペクトルは積分球ユニットを付けて硫酸バリウムを基準として測定し Kubelka-Munk (KM)変換した。

4-4 結果と考察

4-4-1 Eu^{III} 錯体の結晶構造

$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の単結晶構造解析から得られた結晶構造を図 4-5 に示す。また、結晶学データを表 4-1 に示す。合成した$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体はシッフ塩基配位子が 2 つ、β-ジケトン配位子が 3 つ配位した 8 配位構造で二座のシッフ塩基のヒドロキシル基が異なる Eu^{III} イオンに配位しリング状の四核の構造となっていることがわかった。第 3 章で検討した同じシッフ塩基である$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$錯体とは大きく異なる結晶構造であった。さらに、$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体を c 軸から見ると錯体の中心にβ-ジケトン配位子のトリフルオロメチル基で構成される空洞が見られた。また、H/F 相互作用と CH/π相互作用を図 4-6、π-π相互作用を図 4-7 にそれぞれ示す。H/F 相互作用、CH/π相互作用、π-π相互作用については、$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体でも、第三章で検討した同じシッフ塩基である $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$錯体と同様に H/F 相互作用、CH/π、π-π相互作用が確認された。

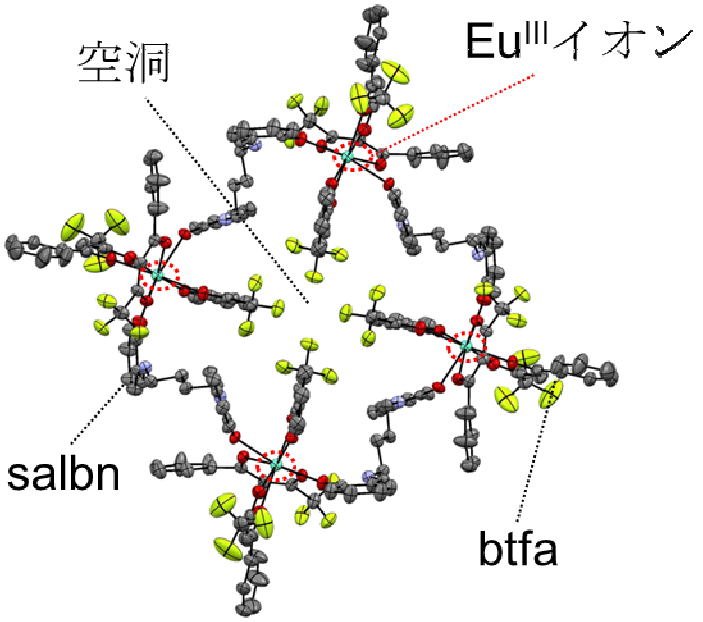


図 4-5 c 軸から見た$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の結晶構造

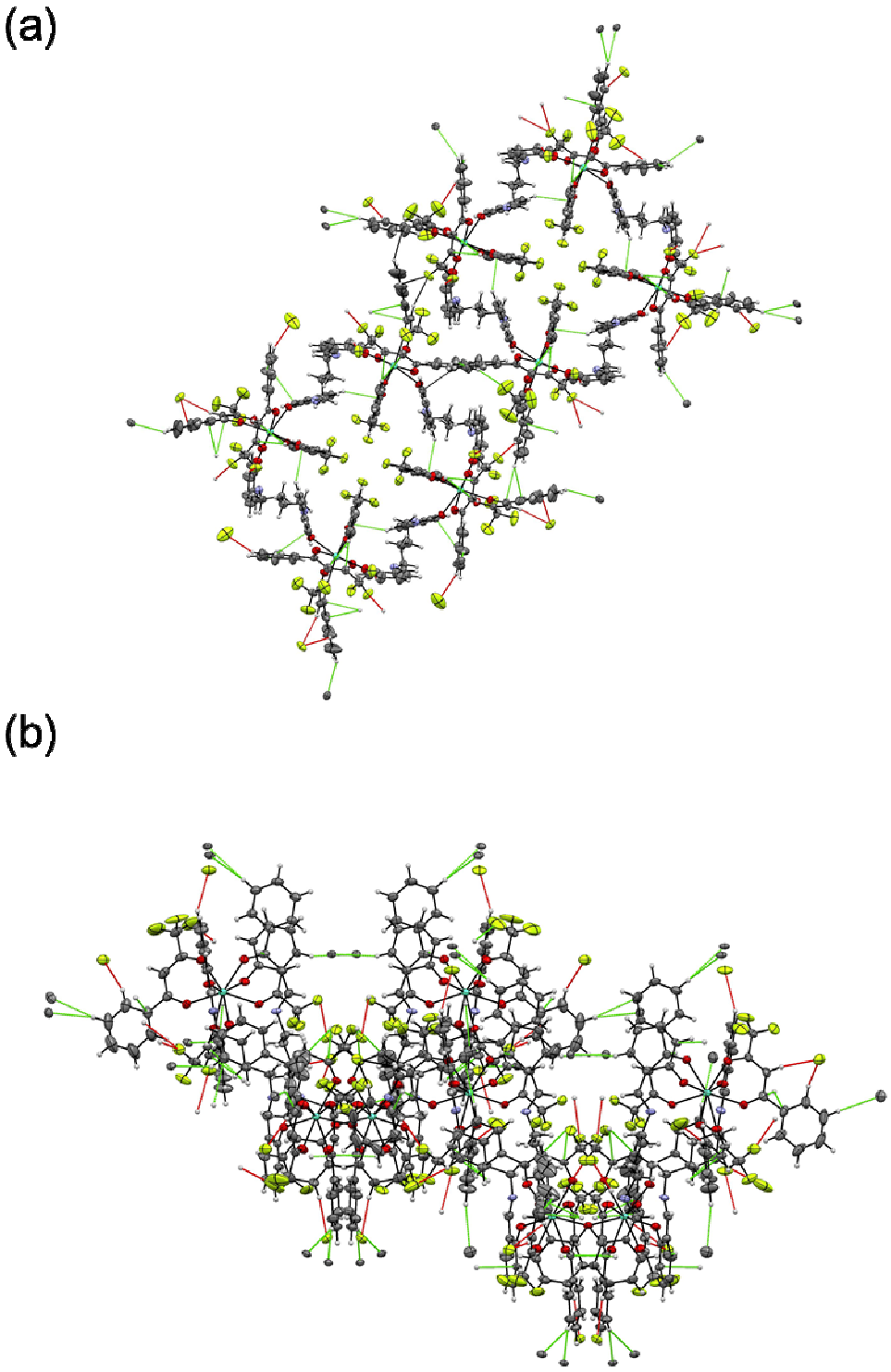


図 4-6 (a) c 軸から見た$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$錯体、(b) a 軸から見た$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$錯体（赤線: H/F 相互作用、緑線: CH/π相互作用）

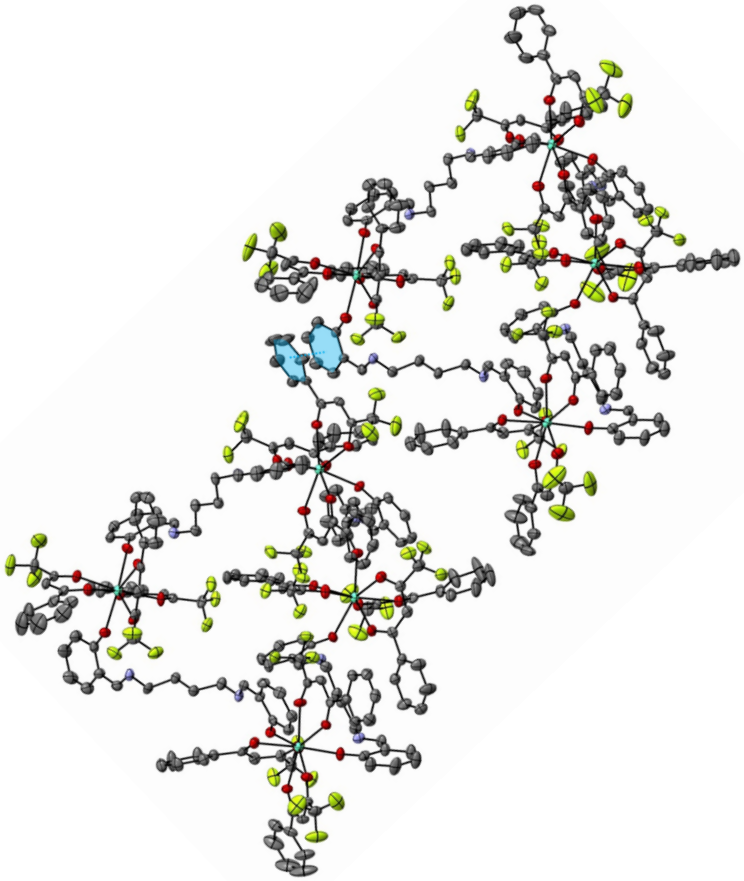


図 4-7　$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の π - π 相互作用（水色）

表 4-1. $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ の結晶学データ

	$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$
Chemical formula	$C_{192}H_{152}Eu_4F_{36}N_8O_{32}$
fw	4375.13
crystal system	tetragonal
space group	$P\bar{4}$ (no.81)
***a* (Å)**	28.5364(6)
***c* (Å)**	11.7218(3)
vol. (Å^3)	9545.4(4)
Z	2
d_{calcd} (g cm^{-3})	1.522
temp (°C)	-150
$\mu_{Mo\ K\alpha}$ (cm^{-1})	13.998
max 2θ (deg)	55.0
no. of reflns collected	84669
no. of independent reflns	21790
***R*$_{int}$**	0.0764
***R*$_1$**	0.0495
w*R*$_2$	0.1063

結晶構造から Eu^{III} イオンの配位幾何学構造の非対称性を見積もるため式 1-14 のコンティニュアスシェイプファクター計算を行った。[15] 得られた結晶は 8 配位構造であるため、対称性が D_{2d} (TDH)、D_{4d} (SAP)、C_{2v} (BTP)について計算し、表 4-2 に示す。 $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ はどの Eu^{III} イオンも同じ対称性を有しており、BTP と TDH 構造が小さく、TDH 構造がわずかながら最も小さい値となった。

表 4-2　Eu^{III} イオンのシェイプファクター *S* の計算結果

	SAP	TDH	BTP
Eu1	1.872	1.209	1.249
Eu2	1.872	1.209	1.249
Eu3	1.872	1.209	1.249
Eu4	1.872	1.209	1.249

図 4-8 に[Eu(btfa)$_3$(salbn)]$_4$ 錯体のパッキング構造での空洞と中心の β -ジケトン配位子周りの空洞の拡大図を示す。空洞は c 軸に対してのみ空いている特殊な空洞であることがわかる。c 軸から見るとフッ素原子同士の距離は最も短いところで 3.122 Å（青破線）となっている。

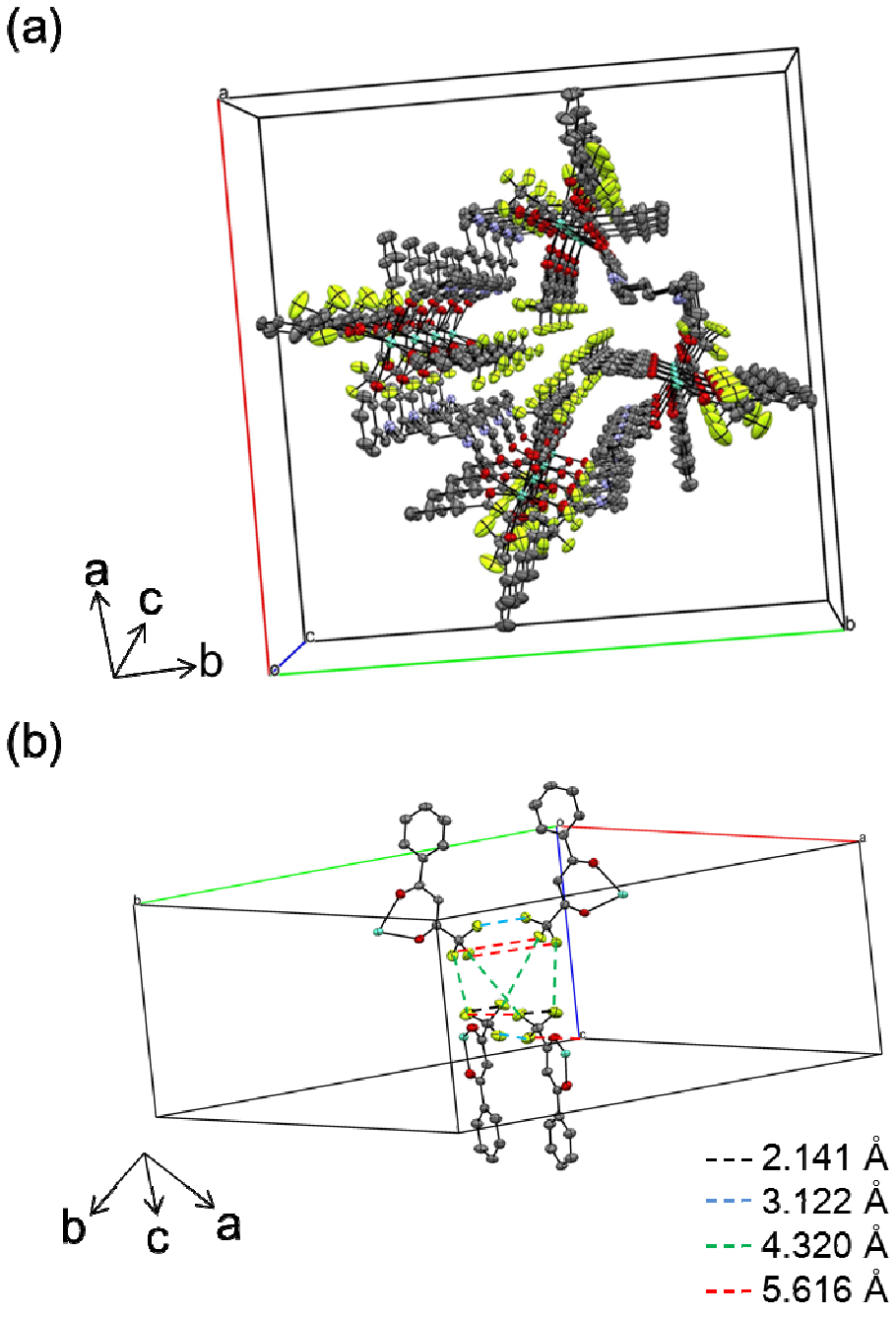


図 4-8 (a) [Eu(btfa)$_3$(salbn)]$_4$ 錯体のパッキング構造での空洞の様子, (b) 空洞の中心にある β -ジケトン配位子周りの拡大図

4-4-2 Eu^{III} 錯体の光物理特性

$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の発光・励起スペクトルを図 4-9 に示す。$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体も第三章で検討した $[Eu(hfa)_2(OAc)(salen)_2]$、$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$、$[Eu(hfa)_2(OAc)(salhen)]_n$ 錯体と同様に青色光(460 nm)励起により発光することがわかる。励起スペクトルでは 530 nm 付近に見られる Eu^{III} 錯体の $^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ の遷移まで配位子由来と考えられるブロードな励起スペクトルが見られた。固体反射スペクトルにおいても 480 nm 付近から吸収があり、長波長まで励起可能な Eu^{III} 錯体である。また、粉体での 480 nm における発光量子収率は 36%となった。四核 Eu^{III} 錯体の発光量子収率は、Sun らの三角錐型の Eu^{III} 錯体の 23.1%、Fan らの報告した MOF の四核 Eu^{III} クラスターの 27.6%が最も高い発光量子収率であり、過去の四核 Eu^{III} 錯体より高い。[14, 16-18]

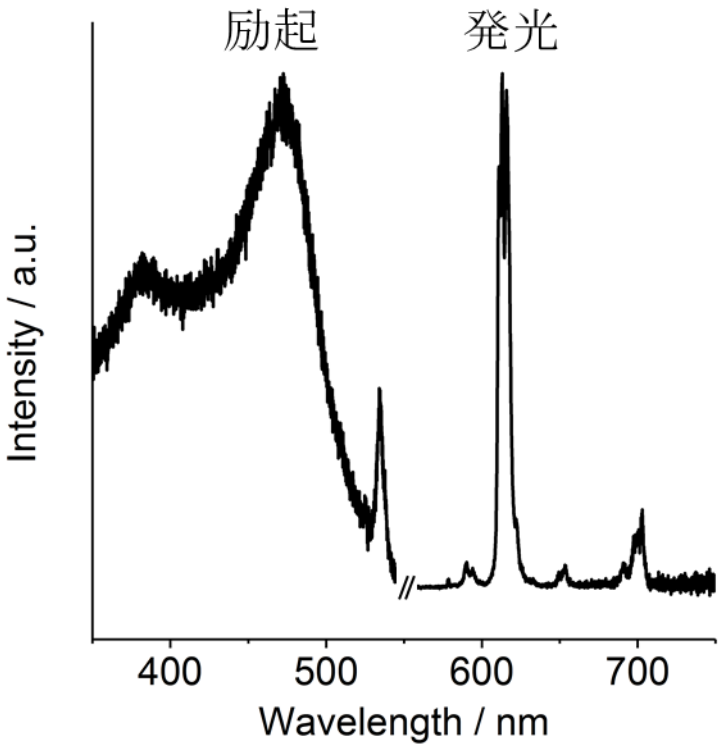


図 4-9 粉体での$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の発光・励起スペクトル
（室温、励起波長 480 nm）

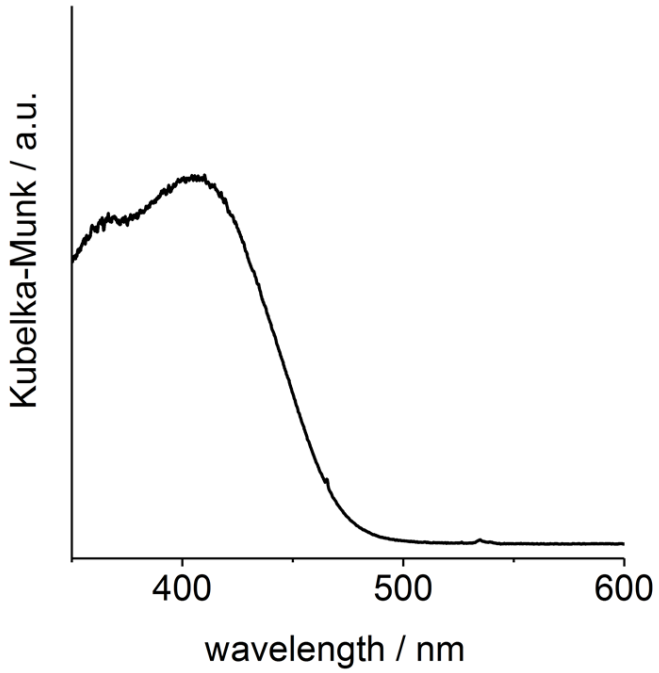


図 4-10 $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の固体反射スペクトル

4-4-3 Eu^{III} 錯体のイオンセンサーへの応用検討

$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の結晶構造で特殊な空洞が見られたことから、金属イオンセンサーへの検討を試みた。$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の空洞はフッ化アルキル基で構成されており、短いところで 3.122 Å である。Kaizaki らは、アルカリ金属イオンが希土類錯体の camphor 配位子のフルオロアルキル基と相互作用し、円偏光二色性スペクトルが変化することを報告している。[19] Pauling のイオン半径はカリウムイオンが 1.33 Å、亜鉛イオンが 0.74 Å であり空洞に入る可能性がある。[B1] 10 mM の$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$エタノール溶液に同じく 10mM の酢酸亜鉛と酢酸カリウムのエタノール溶液を 0.2 当量それぞれ滴下した。滴下後に Ar で 20 分間バブリングを行った後の試料の発光スペクトルを図 4-11 に示す。図 4-11 で観測された発光バンド 578、592、613、650、698 nm はそれぞれ、Eu^{III} イオンの 4f−4f 遷移 ($^5D_0$−^7F_J: J = 0、 1、 2、 3、 4)に帰属される。なお、発光スペクトルは Eu^{III} イオンの周辺環境に影響を受けない 592 nm ($^5D_0$−$^7F_1$)の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用いて規格化した。613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)の発光強度が低下していることがわかる。592 nm ($^5D_0$−$^7F_1$)と 613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)のスペクトルを拡大したものを図 4-12 に示す。図 4-12 の 613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)の発光スペクトル形状に違いはなく、強度のみ差があることがわかる。規格化された 613 nm ($^5D_0$−$^7F_2$)の発光強度が減少することは、Eu^{III} イオン周辺の配位幾何学構造の非対称性の低下に関連性があるものと示唆される。また、酢酸カリウムを添加した場合には見られないが、酢酸亜鉛を添加した場合、450 nm 付近にブロードな発光が見られた。Yuko Hasegawa らは [Zn(saltn)] と [Zn(saltn)Eu(pta)$_3$] (saltn: *N,N′*-bis(salicylidene) trimethylenediamine, pta: pivaloyltrifluoroacetone)錯体が 450 nm 付近に発光することを報告していることから、亜鉛イオンは空洞だけでなくシッフ塩基にも配位子していることが示唆される(saltn 配位子と salbn 配位子の違いはアルキル鎖長が 3 と 4 の違いである)。さらに、$[Zn(saltn)Eu(pta)_3]$の紫外可視吸収スペクトル吸収端は 400 nm 程度となることを報告している。[20] 四核錯体の紫外可視吸収スペクトルを図 4-13 に示す。金属イオンの添加前後に大きなスペクトル変化は見られず錯体構造が保持されることが示唆される。また、四核錯体の ^{19}F-NMR を測定したところ、添加前が-80.06 ppm、カリウム添加後が-79.78 ppm、亜鉛添加後が-80.10 ppm となり、各金属イオン添加後に化学シフトが観測された（濃度は発光スペクトル測定条件と同様であり、重溶媒はエタノール-d_6 を用いた）。そのほかに、同じ β-ジケトン配位子を有する$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$錯体 2 mM エタノール溶液に同じ 0.2 mM の酢酸カリウムエタノール溶液を 0.2 当量添加し比較した（$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$ 錯体はエタノールへの溶解度が悪いため、

[Eu(btfa)$_3$(DPEPO)]錯体は 2 mM としている）。発光スペクトル測定は上述と同様に Ar で 20 分のバブリングを行った後に測定した。592 nm ($^5D_0$–$^7F_1$)の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用いて規格化した発光スペクトルを図 4-14 に示す。発光スペクトルは酢酸カリウムの添加後も変わらないことから、カリウムイオンが Eu^{III} イオンと置換して β-ジケトンに配位しないと考えられる。これらのことから、[Eu(btfa)$_3$(salbn)]$_4$ 錯体が多彩な配位環境を利用した金属イオン発光センサーに使用できる可能性が示唆された。

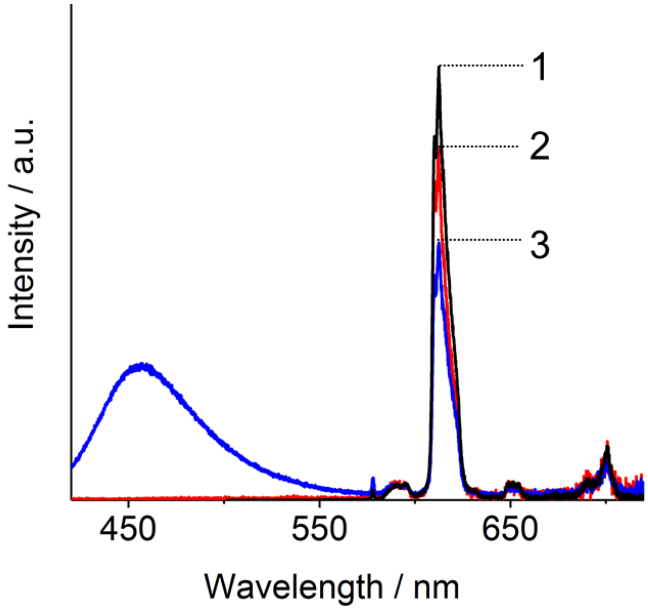


図 4-11 [Eu(btfa)$_3$(salbn)]$_4$ 錯体の発光スペクトル
（1.錯体のみ、2. 酢酸カリウム添加後、3. 酢酸亜鉛添加後）

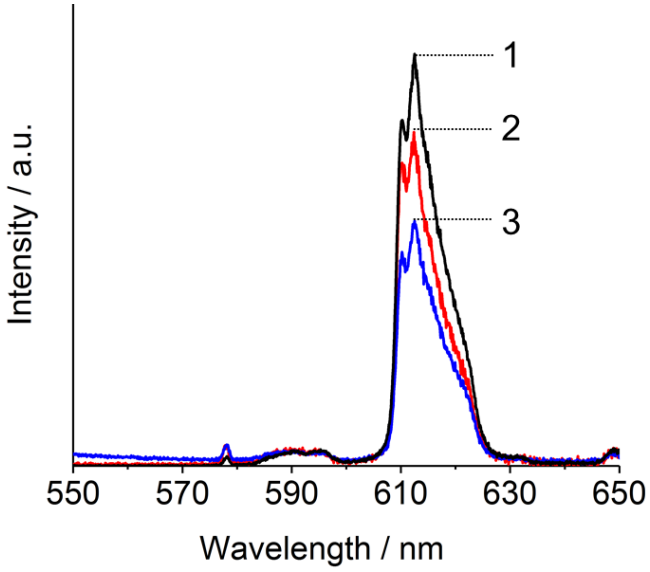


図 4-12 [Eu(btfa)$_3$(salbn)]$_4$ 錯体の発光スペクトルの拡大図
（1.錯体のみ、2. 酢酸カリウム添加後、3. 酢酸亜鉛添加後）

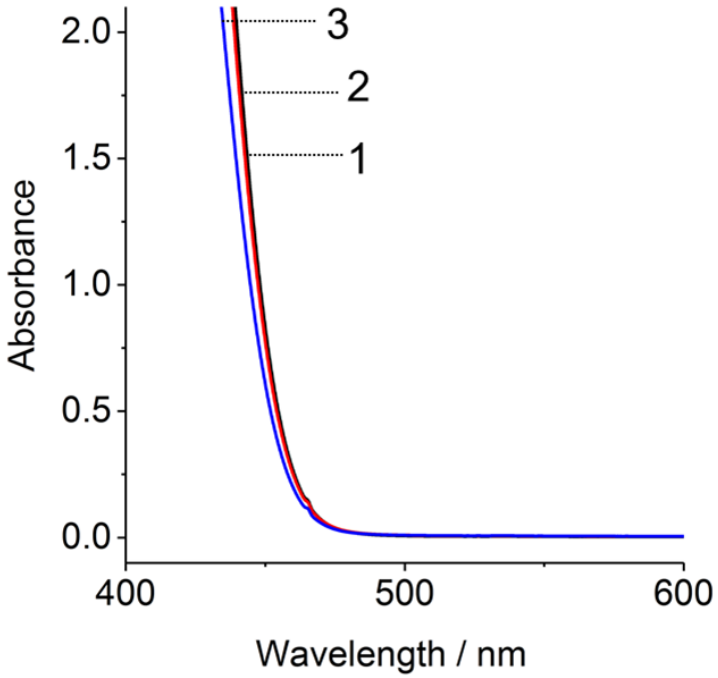


図 4-13 $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の紫外可視吸収スペクトル
（1.錯体のみ、2. 酢酸カリウム添加後、3. 酢酸亜鉛添加後）

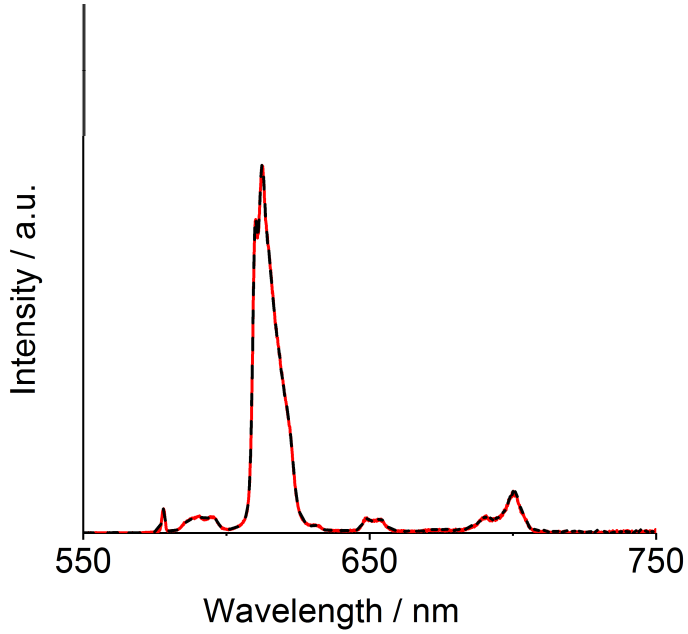


図 4-14 $[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$錯体の発光スペクトル
（1. $[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$錯体のみ（黒線）、2. 酢酸カリウム添加後 （赤破線））

4-4-4 Eu^{III} 錯体の高温耐性

$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体と$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$錯体の熱重量分析（TGA）を図 4-15 に示す。$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体の分解温度は 210℃と見積もられ、同じシッフ塩基の$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$錯体の分解温度 177℃と比較し約 30 deg 分解温度が改善した。配位子の種類は、hfa と OAc を btfa にしたことによる改善であると考えられるが、第 2 章で検討した$[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$と$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$の分解温度 228、318℃と比較し、分解温度の改善は小さい。

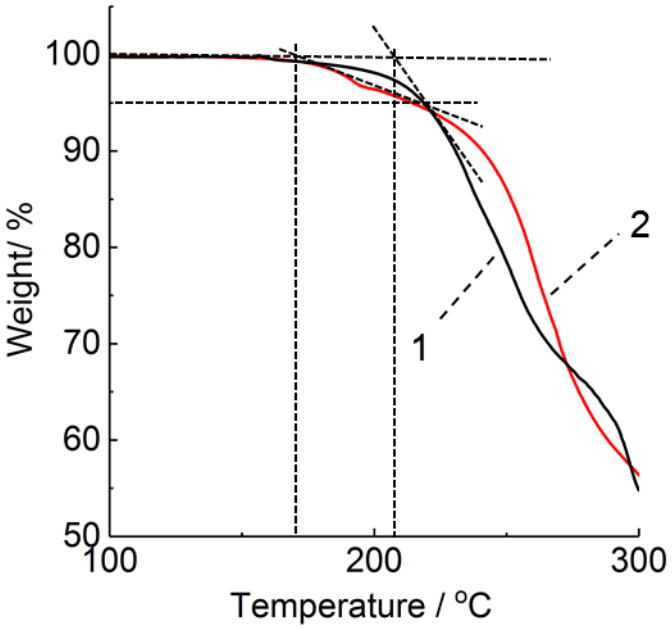


図 4-15 Eu^{III} 錯体の錯体の熱重量分析
（昇温レート 5 deg / min. アルゴン雰囲気、1. $[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$、
2. $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$）

4-5 結言

本章では、第三章で検討した青色光で強発光性を示す二核錯体 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$ (hfa: hexafluoroacetylacetone、OAc: acetate anion、salbn: *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine)が環状の構造であることから、第 2 章で検討した hfa よりもかさ高いπ共役系を導入したβ-ジケトン btfa にすることで、環状の二核錯体に空洞を作ることを試みた。得られた Eu^{III} 錯体の結晶構造解析に成功し、$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ が特殊な空洞を有する四核錯体であることがわかった。四核錯体$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$の発光量子収率は 36%となり、第三章で合成した$[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$の 47%より低いが、四核錯体の中では最も高い発光量子収率であった。接線法で求めた四核錯体の分解温度は 210℃となり、二核錯体の分解温度 177℃よりわずかに改善した。

結晶構造解析から四核錯体が空洞を有することがわかり、金属イオンセンサーへの展開を検討した。四核錯体の空洞はフッ化アルキル基で構成されており、短いところで 3.122 Åであった。文献 19 でフッ化アルキル基とアルカリ金属イオンが相互作用する希土類錯体が報告されている。さらに、Pauling のイオン半径でカリウムイオンが 1.33 Å、亜鉛イオンが 0.74 Åであり空洞に入る可能性があることから、酢酸カリウムと酢酸亜鉛を添加し発光挙動を調べた。カリウムイオンと亜鉛イオンをそれぞれ 0.2 当量加えた発光スペクトルは錯体のみの発光スペクトルとそれぞれ異なっていた。592 nm ($^5D_0$–$^7F_1$)の磁気双極子遷移に起因するピークの発光強度を用いて規格化したときの 613 nm ($^5D_0$–$^7F_2$)の発光強度について、形状は同じであるがカリウムイオン添加、亜鉛イオン添加の両方で発光強度は添加前よりも低下した。さらに亜鉛イオン添加は発光強度の低下のみならず、450 nm 付近に新しい発光スペクトルが見られた。また、四核錯体の ^{19}F-NMR を測定したところ、各金属イオン添加前後に化学シフトが観測された。そのほかにも、同じβ-ジケトンを有する$[Eu(btfa)_3(DPEPO)]$ 錯体 (btfa: benzoyltrifluoro acetone, DPEPO: bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide)ではカリウムイオン添加前後で発光スペクトル形状の変化がないことから、カリウムイオンはβ-ジケトンへの配位ではなく、空洞に捕獲された可能性が示唆される。亜鉛イオン添加後の 450 nm の発光は類似のシッフ塩基への配位であることが文献 20 より報告されており、亜鉛イオンは空洞とシッフ塩基の両方に捕獲された可能性が示唆される。シッフ塩基とβ-ジケトンを有する$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ 錯体はその特殊な空洞と多彩な配位空間を利用した金属イオンセンサーになる可能性が示唆された。

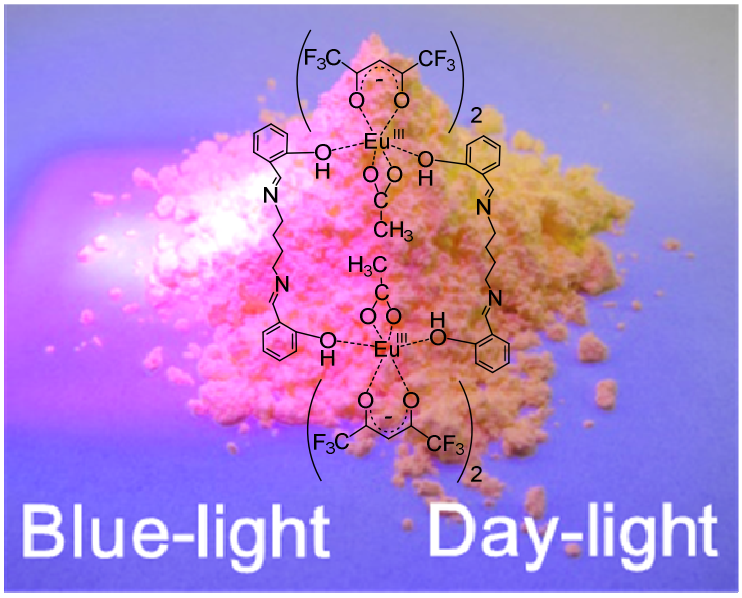
4-6 引用文献

1. S. Kitagawa, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2008**, *51*, 13.
2. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
3. A. Kobayashi, A. Sugiyama, T. Ohba, Y. Suzuki, H.-C. Chang, M. Kato, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1070.
4. S. Noro, J. Mizutani, Y. Hijikata, R. Matsuda, H. Sato, S. Kitagawa, K. Sugimoto, Y. Inubushi, K. Kubo, T. Nakamura, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
5. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science.* **2010**, *329*, 424.
6. S. Furukawa, Y. Sakata, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 570.
7. N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 787.
8. J. C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729.
9. Z.-H. Zhou, W.-W. Dong, Y.-P. Wu, J. Zhao, D.-S. Li, T. Wu, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3833.
10. R.-Z. Wu, X. Yang, L.-W. Zhang, P.-P. Zhou, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 9859.
11. B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2789.
12. B. El Aroussi, L. Guénée, P. Pal, J. Hamacek, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8588.
13. J. Hamacek, D. Poggiali, S. Zebret, E. Aroussi, *Chem. Commun.* **2012**, 1281.
14. C. Liu, R. Zhang, C. Lin, L. Zhou, L. Cai, J. Kong, S. Yang, K. Han, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.
15. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. - Eur. J*. **2005**, *11*, 1479.
16. H. Zhang, R. Fan, W. Chen, J. Fan, Y. Dong, Y. Song, X. Du, P. Wang, Y. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 5429.
17. X. L. Li, L. X. Shi, L. Y. Zhang, H. M. Wen, Z. N. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10892.
18. O. A. Gerasko, E. A. Mainicheva, M. I. Naumova, M. Neumaier, M. M. Kappes, S. Lebedkin, D. Fenske, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8869.
19. D. Shirotani, K. Yamanari, R. Kuroda, T. Harada, J. L. Lunkley, G. Muller, H. Sato, S. Kaizaki, *Chirality*, **2012**, *24*, 1055.
20. Y. Hasegawa, S. Saitou, S. Tamaki, H. Yajima, M. Tadokoro, *Helv. Chim. Acta*, **2009**, *92*, 2565.

その他の引用文献

B1. F.A. コットン, G. ウィルキンソン, 無機化学, **1987**.

第５章　結言



5-1 本論文の総括

本論文はアンテナ配位子の組合せとπ共役系の拡張を基軸とした Eu^{III} 錯体の励起波長域拡張を検討した。高温耐性の付与と青色 LED 用波長変換材料への展開、金属イオンセンサーとして分析用途への検討を行った。

第 2 章では、青色 LED で使用される無機蛍光体にはない特徴である樹脂や有機溶媒への溶解性がある単核 Eu^{III} 錯体の吸収波長長波長化を検討した。配位子となるβ-ジケトンのπ共役系の拡張を試みた。ナフチル基を導入した $[Eu(ntfa)_3(DPEPO)]$錯体の吸収端は 394 nm となり、吸収波長は拡張していない $[Eu(hfa)_3(DPEPO)]$錯体と比較し約 30 nm 吸収端が長波長シフトした。しかし、460 nm の青色光までは吸収波長を拡張できなかった。一方、β-ジケトンのπ共役系を拡張することで 300℃を超える分解温度を実現することに成功した。

第三章では、青色光を吸収するシッフ塩基と紫外光励起で強発光性を示すβ-ジケトンの組合せを配位子として提案した。二座のシッフ塩基のアルキル鎖長を変えることで単核、二核、配位高分子錯体と様々な結晶構造の Eu^{III} 錯体を得ることに成功した。得られた Eu^{III} 錯体はすべて有機溶媒へ溶解したことから樹脂や有機溶媒への相溶性が期待された。また、強発光を示す二核錯体 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$では青色光 (460 nm)励起により 47%という高い発光量子収率を実現した。さらに、この二核錯体を LED パッケージに組み込み、実際に発光させる試作にも成功した。LED 由来の青色と Eu^{III} 錯体由来の赤色が組み合わさった鮮やかなマゼンダの発光色が見られた。試作した LED の明るさは 1.9 lm であり、CIE1931 表色系の色度座標では (x , y = 0.29, 0.11)であった。

第四章では、第三章で合成した 青色光で強発光性を示す二核錯体 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$は環状であることからβ-ジケトン配位子 hfa をかさ高い フェニル基を導入した btfa にした空洞を有する環状 Eu^{III} 錯体を合成し、空洞を利用した分析センサーへの検討を行った。かさ高いβ-ジケトン btfa と二核錯体 $[Eu_2(hfa)_4(OAc)_2(salbn)_2]$のシッフ塩基 salbn を組み合わせることで、四核錯体$[Eu(btfa)_3(salbn)]_4$ が得られ、四核錯体は中心にβ-ジケトンのフッ化アルキル基で構成される空洞のあるリング状の構造であった。空洞を利用したセンサーを検討するため、亜鉛イオン、カリウムイオンをそれぞれ添加したところ、カリウムイオン添加では Eu^{III} 由来の発光強度が低下した。一方、亜鉛イオンを添加した場合は、Eu^{III} 由来の発光強度の低下と青色発光を示した。金属イオンの種類により異なる発光挙動を示すことから、金属イオンセンサーとしての利用が考えられる。

本研究では、青色 LED の波長変換材料および金属イオンセンサーとして Eu^{III} 錯体の実用化に向けた材料設計の提案を行うことができたと言える。

5-2 今後の展望

照明、液晶ディスプレイ、センサー等に利用される LED は現代の日常生活に欠かせない光源である。白色 LED の材料の 1 つとして波長変換材料があり、主に無機物の蛍光体が利用されている。白色 LED の波長変換材料は縁の下の力持ちの存在であり注目されることは少ないが、より高効率かつ様々な発光色にするため、研究開発が今日も続けられている。波長変換材料は発光波長だけでなく、その励起光源の種類により大きな可能性を示せるようになると考えられる。蛍光体はアーク放電や紫外光励起で発光する蛍光灯、テレビ、CCFL 等の用途から、青色 LED 用の蛍光体など様々な用途に用いられてきた。一方、三価希土類錯体は 4f-4f 遷移による狭幅かつ色純度の高い発光を示し、プラスチックへの相溶性や有機溶媒への溶解性もあることから、従来の無機物の波長変換材料と異なるインク材料、生体プローブなどへの利用が期待される。しかし、紫外領域でのみ強発光を示すことから用途が限られていると考える。本研究によりシッフ塩基と β-ジケトンを組み合わせた Eu^{III} 錯体は紫外光励起での使用のみならず、青色光励起でも最大 47%と強発光性を示すことに成功した。本研究の成果である青色光で励起可能な Eu^{III} 錯体の合成方法は大気下で有機配位子と希土類塩を混合するという簡便な合成方法であるため、大量合成も容易に行うことが可能であり工業化への道筋も明るい。多量に使用される青色光源用の新しいセキュリティインクやディスポーサブルセンサー等の用途への実用化が期待される。黄色の錯体であり、紫外から青色光で赤色発光を示す波長変換材料は稀有な波長変換材料である。LED 用波長変換材料の実用化へ向けて希土類錯体はさらに高耐久かつ高い発光効率を有する構造にしていく必要がある。そして、長時間にわたり波長変換材料としての機能を発現するには、様々な耐久試験を乗り越えなければならない。照明用途では 40,000 時間後の光束維持率が 70%と過去の光源である白熱電球の 1,000 時間、蛍光灯の 12,000 時間の寿命と比較しはるかに高い耐久性能を実現する必要がある。有機媒体への分散技術、新しい配位子の組合せ、錯体の立体構造の制御などの高分子材料、有機合成の技術、さらには結晶化学の知見をもとに実現されていくと考えられる。本研究の成果が様々な光科学の分野に利用され、社会に貢献できる日が来ることを切に願う。

5-3 研究成果

発表論文

1. Photosensitized luminescence of highly thermostable mononuclear Eu(III) complexes with π-expanded β-diketonate ligands, Toru Koizuka, Masanori Yamamoto, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa*, Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 1287‐1292.

2. Red Luminescent Eu(III) Coordination Bricks Excited on Blue-LED Chip, Toru Koizuka, Kei Yanagisawa, Yuichi Hirai, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa, *Inorg. Chem.,* **2018**, *57*, 7097−7103.

その他

1. Photostability of YAG:Ce^{3+} Nanophosphors Synthesized by Glycothermal Method, Yusuke Kamiyama, Takehiko Hiroshima, Tetsuhiko Isobe, Toru Koizuka, Suguru Takashima, *Journal of The Electrochemical Society*, **2010**, *157*, J149-J154.

5-4 学会発表

1. π拡張系β-ジケトナト配位子を有する高熱安定性ユウロピウム単核錯体の発光特性, 小飯塚徹, 山本昌紀, 北川裕一, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉. 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 2018.01.16.

2. Thermostability and luminescence properties of mononuclear Eu^{3+} complexes with aryl-extended diketonate ligands, Toru Koizuka, Masanori Yamamoto, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.03.21.

その他

1. ペルフルオロアルキル基を有する金属 salen 錯体の構造と性質
高木唯, 斎藤恵司, 小飯塚徹, 宮村一夫. 第 54 回錯体化学討論会, 2004.09.

2. 表面に複数のπ官能基を導入した半導体クラスターの発光特性
小飯塚徹, 平谷卓之, 小西克明. 第 54 回高分子学会年次大会, 2005.05.

3. 表面π修飾半導体ナノクラスターの発光特性
小飯塚徹, 平谷卓之, 小西克明. 北海道支部 2005 年夏季研究発表会, 2005.07.

4. 表面 π 官能基の設計を機軸とする半導体クラスターの発光制御
小飯塚徹, 平谷卓之, 小西克明. 第 55 回 錯体化学討論会, 2005.09.

5. 2 段階グリコサーマル合成による YAG:Ce^{3+}ナノ蛍光体の光退色の抑制
神山祐輔, 磯部徹彦, 小飯塚徹, 高島優. 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009.09.

5-5 特許

1. 小飯塚徹、長谷川靖哉:「希土類金属錯体及びそれを用いる発光装置」特願 2017-151360 (2017.08.04).