

チアカリックスアレーンを基盤とした超分子ランタニド錯体の自己組織化挙動の解明と高機能発光素子の創製

著者	田中 鉄兵
号	9
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	学術(環)博第152号
URL	http://hdl.handle.net/10097/59017

た なか てっ ぺい

氏 名 田 中 鉄 兵

学位の種類 博士(学術)

学位記番号 学術(環)博第152号

学位授与年月日 平成24年3月27日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院環境科学研究科(博士課程)環境科学専攻

学位論文題目 チアカリックスアレーンを基盤とした超分子ランタニド錯体の自己組織化挙動の解明と高機能発光素子の創製

指導教員 東北大学教授 星野 仁

論文審査委員 主査 東北大学教授 星野 仁 東北大学教授 佐藤 雄次
東北大学教授 垣花 真人 東北大学准教授 壹岐 伸彦
(多元物質科学研究所)

論 文 内 容 要 旨

【第1章：序論】 現在，我々の生活は様々な光技術によって支えられているといっても過言ではない。とりわけ発光現象を利用した技術は，照明やディスプレイ，光通信などの産業分野のみならず，物質情報を得るための分析・計測化学分野においても利用され，自然科学の進歩を支える重要な基礎技術となっている。発光を生じる物質は有機，無機を問わず非常に数多く報告されているが，なかでも発光性ランタニド(Ln^{III})錯体は，高効率，単色性，長寿命，可視領域から近赤外領域にまでおよぶ長波長発光など特異な機能を有しているため，発光素子として注目されている。 Ln^{III} 錯体の発光は，配位子を光捕集アンテナとし，配位子の吸収した光エネルギーが Ln^{III} へ移動することによって， Ln^{III} 特有の発光を与える。従って，発光を効率よく生じさせるためには， Ln^{III} と錯形成することだけでなく，効率よい光吸収およびエネルギー移動といった条件を満たす配位子を設計する必要がある。これまで報告されてきた Ln^{III} 錯体の配位子構造をみると，その多くは Ln^{III} へ配位するための適切な配位官能基と効率よい光吸収およびエネルギー移動を可能にする光吸収基から成り立ち，共有結合により二つの官能基を結びつけたものであった(Fig. 1)。この設計手法は，単純かつ有用であったため，多くの Ln^{III} 錯体で利用されてきた。しかしながら，単純な設計指針であるが故に形成する錯体の構造や発光機能は，選択した官能基から予測される機能を超越することはほとんどなく，より高機能な発光錯体が望まれている現在では，ブレイクスルーとなるような発光性 Ln^{III} 錯体を作り出すことは困難な状況になりつつある。

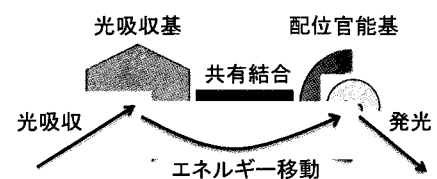


Fig. 1 Ln^{III} 錯体の構造.

本研究では，従来までの共有結合的な手法ではなく，Hard and Soft Acids and Bases(HSAB)則に基づく，ハードな酸素とソフトな硫黄，二つの異なる性質を持つ配位原子を多数有するチアカリックス[4]アレーン-*p*-テトラスルホン酸(TCAS)の金属イオン配位能力を最大限利用することで，多核金属錯体を形成し

従来にない機能を発現できないか着目した。これまでに TCAS が Ln^{III} の一種である Tb^{III} と水溶液中で混合するだけで、強発光性 $\text{Tb}_1 \cdot \text{TCAS}_1$ 錯体(Fig. 2)を形成することを見だし、TCAS が適切な配位官能基および光吸収基を併せ持つ配位子であることを明らかにした¹⁾。この錯体において TCAS は多数の空き配位座を有している一方、 Ln^{III} は配位不飽和であるので、錯形成時間を長くすれば多核 Ln^{III} 錯体が形成する可能性がある。また最近、架橋硫黄と親和性の高いソフト金属である Ag^{I} や Cd^{II} を共存させることより、新たな三元錯体が形成することを見出した²⁾。TCAS の配位サイトや Ln^{III} 、異種金属イオンの配位数を考慮すると、生成する可能性のある多核金属錯体は数多く存在する。通常、優れた機能を有する多核金属錯体を合成する場合、標的とした錯体を高収率で得るために、段階的な合成法や厳密な反応条件の設定などを行う必要がある。それに対し本研究では、水溶液中で混合するだけで、複数の構成成分が自発的自律的に安定かつ最小限の成分で錯体を形成し、さらには特異的な機能を発現させることができなかと考えた。すなわち構成要素自身が安定な多核金属錯体を自己組織化し、形成される錯体は、構成要素が相乗的に働くことで、個々の機能を越えた高次機能を発現する“超分子”といえる潜在機能を有していると考えた。そこで、 Ln^{III} -TCAS 二元系および M-Ln^{III} -TCAS 三元系錯体の自己組織化挙動と光物理特性を調査した結果、超長寿命発光、高効率近赤外発光など従来にない高機能発光素子を創製することに成功した。

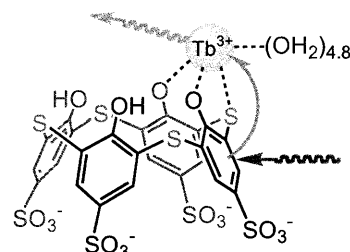


Fig. 2 $\text{Tb}_1 \cdot \text{TCAS}_1$ 錯体.

【第2章： Ln^{III} -TCAS 二元錯体の自己組織化挙動】速度論的識別モード(KD)-高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により、pH 7.4 および pH 9.5 における Tb^{III} -TCAS 錯体の錯形成挙動を調査した(Fig. 3)。錯体ピーク高さは2日程度で定常状態に達し、時間経過に伴い TCAS ピーク直後の錯体ピークが減少し、新たに二つの錯体ピークが出現した。これより、 $\text{Tb}_1 \cdot \text{TCAS}_1$ 錯体が一旦形成した後に錯体組成が変化したといえる。モル比法およびエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)より pH 9.5 において観測された錯体ピークは $\text{Tb}_3 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体($[2\text{TCAS}^{8-} + 3\text{Tb}^{3+} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+]^{2-}$; $m/z = 1079.6537(\text{obs}), 1079.6526(\text{cal})$), $\text{Tb}_2 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体($[2\text{TCAS}^{8-} + 2\text{Tb}^{3+} + 8\text{H}^+]^{2-}$; $m/z = 971.2174(\text{obs}), 971.2145(\text{cal})$)と決定した。pH 7.4 において観測された錯体ピークはキャピラリー電気泳動において電荷/イオン半径が $\text{Tb}_3 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体よりも小さな値を示したため、 $\text{Tb}_3 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体よりも負電荷が小さい $\text{Tb}_4 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体と帰属した。錯体組成、 Tb^{III} の配位数および TCAS の有する配位原子から、生成した錯体は二つの TCAS で複数の Tb^{III} を挟み込んだサンドイッチ型構造をとると考察した(Fig. 4)。一方、 Yb^{III} -TCAS 系では pH によらず $\text{Yb}_1 \cdot \text{TCAS}_1$ 錯体が形成した後に $\text{Yb}_3 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体のみ形成し、 Nd^{III} -TCAS 系では $\text{Nd}_1 \cdot \text{TCAS}_1$ 錯体が形成した後に $\text{Nd}_3 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体、 $\text{Nd}_4 \cdot \text{TCAS}_2$ 錯体が形成することが判明した。他の Ln^{III} についても同様に調査したところ、 Ce^{III} から Nd^{III} の Ln^{III} は Nd^{III} -TCAS 系、 Sm^{III} から Er^{III} は Tb^{III} -TCAS 系、 Tm^{III} から Lu^{III} は Yb^{III} -TCAS 系とそれぞれ同様のサンドイッチ型錯体を生成し、錯体の構造と Ln^{III} の原子番号(イオン半径)の間に規則性があることを見いだした。KD-HPLC で Ln^{III} -TCAS 二元錯体が検出されたことから、錯体は解離不活性であると評価できる。一般に Ln^{III} 錯体は解離活性であるため、速度論的な安定性を獲得するために Ln^{III} 中心を複数の配位原子で囲いこむような配位官能基を用いる必要があった。しかし、

TCAS が外側に配位原子が向いているオープンな配位子であるにもかかわらず、解離不活性な Ln^{III} 錯体を形成することは大変興味深い特性といえる。

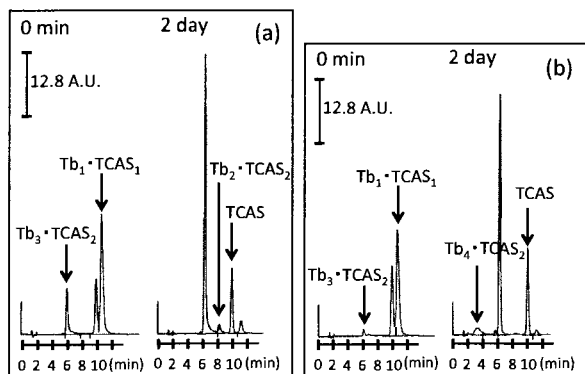


Fig. 3 Tb-TCAS 溶液の KD-HPLC 経時変化。

[Tb^{III}] = [TCAS] = 5 × 10⁻⁵ M, (a) pH 9.5, (b) pH 7.4. (a) Tb₂·TCAS₂ 錯体, (b) Tb₃·TCAS₂ 錯体, (c) Tb₄·TCAS₂ 錯体。

溶離液: アセトニトリル: 水 = 33:37 w/w

[TBABr] = 30 mmol/kg

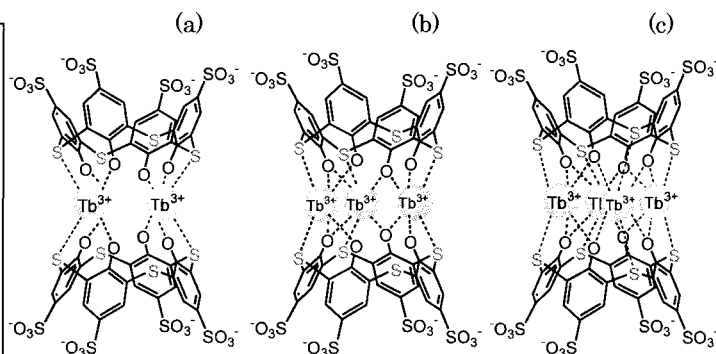


Fig. 4 Tb-TCAS 錯体の推定構造。

【第 3 章：異種金属-Ln^{III}-TCAS 三元錯体の自己組織化挙動】 Ln^{III} として Tb^{III} を選択し、添加する異種金属イオンを変化させて発光強度の pH 依存性を調査したところ、Ag^I、Cd^{II} を用いた時のみ増感発光が観測され、三元錯体形成が示唆された。Ag^I-Tb^{III}-TCAS 三元錯体は ESI-MS 測定により、pH 6.5 で Ag₂·Tb₂·TCAS₂ 錯体([2TCAS⁸⁻ + 2Ag⁺ + 2Tb³⁺ + 6H⁺]²⁻; m/z = 1077.6102(obs), 1077.6120(cal)), pH10 で Ag₂·Tb₁·TCAS₂ 錯体([2TCAS⁸⁻ + 2Ag⁺ + Tb³⁺ + 9H⁺]²⁻; m/z = 998.6621(obs), 998.6613(cal))と決定した。そこで錯体の単結晶を単離し、X 線結晶構造解析によりその三次元構造を決定した(Fig. 5)。その結果、pH 6.5 では ESI-MS によって得られた組成と一致し、カリックスアレーンを上から見て金属イオンが環状に Ag^I-Ag^I-Tb^{III}-Tb^{III} の順で配列したサンドイッチ型構造を形成することがわかった。一方 pH 10 では ESI-MS によって得られた結果と異なり、Ag₄·Tb₁·TCAS₂ 錯体が形成していることが判明した³⁾。Ag₄·Tb₁·TCAS₂ 錯体はソフトな Ag^I はソフトな硫黄と、ハードな Tb^{III} はハードな酸素と選択的に結合し、2 個の TCAS が 4 組の S-Ag-S 結合により架橋され、Tb^{III} はその中心部で 8 個のフェノール酸素の配位を受けることで、水溶液中でありながら配位水分子を完全に除去した超分子かご構造を形成していることがわかった。ESI-MS の結果と異なったのは、pH 10 では Ag^I が二つ外れたほぼ同様の構造である Ag₂·Tb₁·TCAS₂ 錯体が優先的に形成し、Ag^I 過剰条件では徐々に Ag₄·Tb₁·TCAS₂ 錯体も形成して二つの錯体間で平衡状態にあり、結晶化し易い Ag₄·Tb₁·TCAS₂ 錯体が単結晶として生成したと考える。Cd^{II}-Tb^{III}-TCAS 系では pH 6.5 付近で Cd₂·Tb₂·TCAS₂ 錯体([2Cd²⁺ + 2Tb³⁺ + 2TCAS⁸⁻ + 4H⁺ + H₂O]²⁻; m/z = 1091.6100(obs.), 1091.6075(cal.))が形成することが明らかとなり⁴⁾、Ag₂·Tb₂·TCAS₂ 錯体と同様にカリックスアレーンを

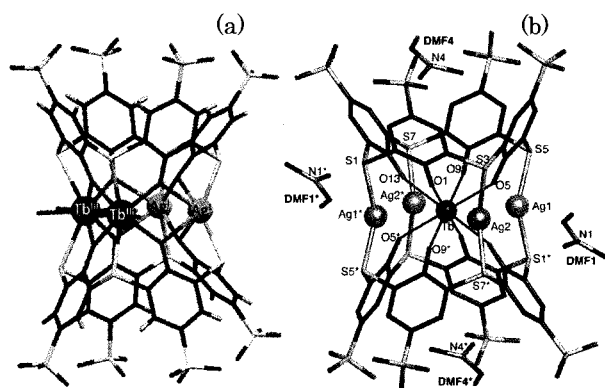


Fig. 5 Ag^I-Tb^{III}-TCAS 三元錯体の結晶構造。
(a) Ag₂·Tb₂·TCAS₂ 錯体, (b) Ag₄·Tb₁·TCAS₂ 錯体。

上からみて $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Cd}^{\text{II}}\text{-Tb}^{\text{III}}\text{-Tb}^{\text{III}}$ の順で配列したサンドイッチ型構造を形成していると考えられる。

Ln^{III} の種類を変えたところ、 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Yb}^{\text{III}}\text{-TCAS}$ 三元系溶液では pH 6.5 で $\text{Ag}_2\cdot\text{Yb}_2\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体 ($[2\text{TCAS}^{8-} + 2\text{Ag}^+ + 2\text{Yb}^{3+} + 4\text{H}^+]^4$; $m/z = 545.3081(\text{obs.}), 545.3087(\text{cal.})$), pH 9.5 で $\text{Ag}_2\cdot\text{Yb}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体 ($[2\text{TCAS}^{8-} + 2\text{Ag}^+ + \text{Yb}^{3+} + 8\text{H}^+]^3$; $m/z = 670.4428(\text{obs.}), 670.4424(\text{cal.})$) が形成し、 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Tb}^{\text{III}}\text{-TCAS}$ 系と同様の挙動を示すことを解明した⁵⁾。しかし、 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Nd}^{\text{III}}\text{-TCAS}$ 三元系溶液では、ESI-MS 測定および X 線結晶構造解析より、pH 5 以上で、超分子かご構造を有する $\text{Ag}_4\cdot\text{Nd}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体 ($[2\text{TCAS}^{8-} + 4\text{Ag}^+ + \text{Nd}^{3+} + 6\text{H}^+]^3$; $m/z = 730.3663(\text{obs.}), 730.3635(\text{cal.})$) が生成することが判明した (Fig. 6)。 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-TCAS}$ 系の自己組織化挙動は、 Ln^{III} の原子番号が小さな Nd^{III} 等では pH によらず $\text{Ag}_4\cdot\text{Ln}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体が形成し、原子番号が大きくなるにつれて中性 pH では $\text{Ag}_2\cdot\text{Ln}_2\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体、高 pH では $\text{Ag}_2\cdot\text{Ln}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体が優先的に形成することを見いだした。一方、 $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-TCAS}$ 系では Ln^{III} の種類によらず pH 6.5 付近において $\text{Cd}_2\cdot\text{Ln}_2\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体が形成することが示唆された。

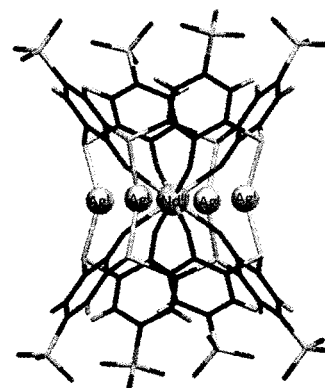


Fig. 6 $\text{Ag}_4\cdot\text{Nd}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体の結晶構造。

【第 4 章：高機能発光素子の創製】 以上で見いだした TCAS 錯体では、構成要素が相乗的に組み上がり、中でもかご構造を形成し、その内部に Ln^{III} を閉じ込めることで配位水分子を完全に除去しているものも得られた。これらは、水分子による振動失活を抑制することで優れたエネルギー移動発光特性を発現すると期待できる。そこで錯体の光物理特性を調査し、高機能発光素子と成り得るか調査した (Table 1)。その結果、水分子を除去した超分子かご構造を有する $\text{Ag}_2\cdot\text{Tb}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体は、4.6 ms という水溶液中では稀な超長寿命発光を示した。さらに、 $\text{Ag}_4\cdot\text{Nd}_1\cdot\text{TCAS}_2$ および $\text{Ag}_2\cdot\text{Yb}_1\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体は、それぞれ配位水分子を有する $\text{Ln}_3\cdot\text{TCAS}_2$ 錯体と比較して、3 倍および 10 倍以上の発光量子収率の向上を示し、超長寿命発光、高効率近赤外発光といった高機能発光素子の創製に成功した。

Table 1 TCAS 錯体の光物理特性。

complex	$\epsilon[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{ex}}[\text{nm}]$	τ	Φ	q
$\text{Tb}_3\cdot\text{TCAS}_2$	5.04×10^4	318	1.10 ^a	0.16	2.34
$\text{Nd}_3\cdot\text{TCAS}_2$	3.43×10^4	312	0.04 ^b	1.7×10^{-4}	2.02
$\text{Yb}_3\cdot\text{TCAS}_2$	4.06×10^4	312	0.36 ^b	2.3×10^{-4}	2.5
$\text{Ag}_2\cdot\text{Tb}_2\cdot\text{TCAS}_2$	4.87×10^4	322	1.12 ^a	0.17	2.25
$\text{Ag}_2\cdot\text{Tb}_1\cdot\text{TCAS}_2$	5.08×10^4	318	4.61 ^a	0.1	0.08
$\text{Cd}_2\cdot\text{Tb}_2\cdot\text{TCAS}_2$	5.08×10^4	318	1.15 ^a	0.15	2.2
$\text{Ag}_4\cdot\text{Nd}_1\cdot\text{TCAS}_2$	3.55×10^4	312	0.48 ^b	4.9×10^{-4}	-0.16
$\text{Ag}_2\cdot\text{Yb}_2\cdot\text{TCAS}_2$	4.14×10^4	318	0.37 ^b	3.8×10^{-4}	2.4
$\text{Ag}_2\cdot\text{Yb}_1\cdot\text{TCAS}_2$	3.48×10^4	312	4.35 ^b	3.3×10^{-3}	-0.05

ϵ : λ_{ex} におけるモル吸光係数, τ : 発光寿命(a)ms, (b) μs
 Φ : 量子収率, q : 配位水分子数

【第 5 章：総括】 本研究では従来までの共有結合的手法に基づく配位子設計ではなく、TCAS と金属イオンとの配位結合を用いた自己組織化によって高機能多核ランタニド錯体の創製を試みた。その結果、金属イオンのイオン半径や HSAB 則に基づく自己組織化挙動を示すことを見だし、構成要素が相乗的に機能を果たすことによって、超長寿命発光、高効率近赤外発光など個々の機能を超越した特異的発光機能を有する超分子ランタニド錯体を創製することに成功した。

論文審査結果の要旨

発光性ランタニド(Ln^{III})錯体は、高効率、単色性、長寿命、可視領域から近赤外領域にまでおよぶ長波長発光など特異な機能を有しているため、有機LED素子、レーザー素子、ファイバー光増幅素子、あるいはイムノアッセイ用の発光性ラベル化試薬など幅広い分野で研究開発が行われている。これまでの Ln^{III} 錯体配位子設計戦略は、 Ln^{III} へ配位するための適切な配位官能基と効率よい光吸収およびエネルギー移動を可能にする光吸収基をそれぞれ選択し、有機合成操作によって二つの官能基を共有結合で結びつけるといったものであった(共有結合的アプローチ)。この設計戦略は、単純かつ有用であったため、多くの Ln^{III} 錯体で利用されてきた。しかしながら、単純な設計戦略であるが故に形成する錯体の構造や発光機能は、選択した官能基から予測される機能を越えることはほとんどなく、より高機能な発光錯体が望まれている現在では、ブレイクスルーとなるような発光性 Ln^{III} 錯体を共有結合的アプローチによって創り出すことは困難な状況になりつつある。

本論文では、これまでの共有結合的アプローチとは異なる設計戦略によって、より新しく優れた発光性 Ln^{III} 錯体の創製を目指しており、Hard and Soft Acids and Bases(HSAB)則に基づく、ハードな酸素とソフトな硫黄、二つの異なる性質を持つ配位原子を多数有するチアカリックスアレーン(TCAS)の金属イオン配位能力を最大限利用することで、多核金属錯体を形成し従来にはない機能を発現できないか着想した。すなわちTCASと金属イオンを水溶液中で混合するだけで、複数の構成成分が自発的自律的に安定かつ最小限の成分で錯体を自己組織化し、さらには構成要素が相乗的に機能を果たすことで、個々の機能を超越した機能を発現する“超分子錯体”の創製を試みたものである。

第1章では、上述したような本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、 Ln^{III} -TCAS 二元系多核金属錯体を検討し、その自己組織化挙動を解明した。二元錯体は、 Ln^{III} のイオン半径を認識して自発的自律的に多核金属錯体を形成し、さらに exo 型配位子である TCAS を用いているにもかかわらず解離不活性な錯体を形成することを発見した。

第3章では、異種金属- Ln^{III} -TCAS 三元系多核金属錯体を検討し、その自己組織化挙動を解明した。異種金属として架橋硫黄原子と親和性の高いソフト金属イオンである Ag^{I} あるいは Cd^{II} を用いた場合、三元錯体を自発的に形成し、増感発光を示すことを発見した。生成する錯体は、金属イオンのイオン半径および HSAB 則による配位選択性に基づき特定の金属錯体へ自己組織化し、さらに構成要素が組み合わさることで、錯体内部に Ln^{III} を閉じ込める超分子かご構造を形成し、水溶液中でありながら Ln^{III} へ配位する水分子を完全に除去した錯体が生成することを発見した。

第4章では、生成した錯体の光物理特性を調査し、高機能発光素子となり得るか検討した。水溶液中でありながら配位水分子を除去した超分子かご構造を有する三元錯体は、超長寿命発光、高効率近赤外発光など優れた機能を有することを解明した。

第5章は総括であり、得られた各章の成果をまとめている。

以上本論文では、TCAS と金属イオンとの配位結合を用いた自己組織化によって、超長寿命発光、高効率近赤外発光など、構成要素単独では決してなし得ない個々の機能を超越した超分子 Ln^{III} 錯体の創製に成功した。この成果は従来までの共有結合による Ln^{III} 錯体設計戦略を覆すものであり、超分子形成アプローチという新しい設計戦略の有効性を証明したといえる。従って、今後の Ln^{III} 錯体の錯体化学や光機能化学、ひいては機能性発光材料の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。