

希土類錯体を用いた結晶破碎がかかる光機能開拓としくみの理解

Development and the new aspects for photofunctions of rare earth complexes based on the crystal cleavage

代表研究者 青山学院大学 長谷川 美貴
協同研究者 コンフレックス(株) 中山 尚史
青山学院大学 大曲 仁美

Aoyama Gakuin University
Conflex Co. Ltd.
Aoyama Gakuin University

Miki HASEGAWA
Naofumi NAKAYAMA
Hitomi OHMAGARI

This study focuses on understanding and enhancing triboluminescence (TL) in lanthanide (Ln) complexes. While Ln complexes are well-known for their photoluminescence (PL), reports on TL remain limited. TL, light emission induced by mechanical stimuli such as crushing or rubbing, is still poorly understood, with no standardized methods or devices for its quantitative evaluation. The research aims to clarify the TL mechanism in Ln complexes by synthesizing chiral molecular crystals using amino acid-functionalized bipyridine ligands (LnL^{val}) and their phenanthroline analogues ($\text{LnL}^{\text{valphen}}$). Structural analysis is conducted via single-crystal X-ray diffraction and synchrotron PXRD, and TL is measured using a customized drop tower system. Comparison with PL is also included. A key finding is that TL occurs at similar wavelengths to PL for EuL^{val} and TbL^{val} , while in GdL^{val} , the ligand-based emission is observed. The results suggest that in LnL^{val} , mechanical energy excites the ligand, which then transfers energy intramolecularly to the Ln center, leading to TL emission. This contrasts with conventional TL mechanisms and offers new insight into energy conversion in molecular crystals.

研究目的

希土類(Ln)錯体は有機化合物を配位子としていることで、多様なユニット（分子）を設計・合成することができる。Ln錯体のトリボルミネッセンス（以下TL）は分子の対称性やキラリティ、あるいは配位高分子などが報告されているが、Photoluminescence (PL)の報告数と比較し著しく少ない。また、破碎のエネルギーや、TLの波長や強度を検出する装置も未開発の段階であり、分子の開拓とともに定量的な測定プロセスの規格化も課題である。

分子性結晶の破碎時に生じるエネルギーの光変換の増強について希土類(Ln)錯体により発現させ原理を明らかにすることを目的にしている。たたく、こするなどの外部刺激による発光は、約400年前にFrancis Baconが自身の哲学書でショ糖の破碎時の青色発光を紹介し「トリボルミネッセンス」という言葉で初めて表現した。現在でも、TLの原理は憶測の域に留まっている。例えば、ショ糖の青色TLは、破碎時の大気中の窒素が発光源であるか、破碎時の誘電性がショ糖を発光させたのか、議論は収束していない。Ln錯体は、芳香族配位子がユウロピウム(Eu)

などの希土類イオンと結合すると、芳香族のUV光励起を駆動力として、分子内エネルギー移動が生じEuが発光する。これをアンテナ効果という。代表者および本研究グループは、一貫して希土類錯体を用いて分子性界面と発光に関わる研究に取り組んできた。つい最近、アミノ酸を含むLn錯体の結晶のへき開によりTLを示すことを発見し、その際カウンターアニオンの還元の可能性を見出した。これは従来のTL原理には当てはまらない現象である。すなわち、学術的にTLを理解するための重要なカギとなり、分子性エネルギー変換に関する基盤研究に位置付けられる。

具体的には、ビピリジンにアミノ酸を連結させた配位子を用いた希土類錯体(LnL^{val} ; Ln= Eu, Tb, Sm, Dy, Gd 等)およびビピリジン骨格をフェナントロリンに替えた同錯体($\text{LnL}^{\text{valphen}}$)を合成し、それらのキラル結晶の成長を試みTL測定を試みる。構造解析は、単結晶X線構造解析と放射光PXRDを用いる。TLは、ドロップタワーシステム(DTS)を用いる。これは、すでに報告されている系を独自に改造改良した装置である。TLとの比較のためにPLも測定した。分子

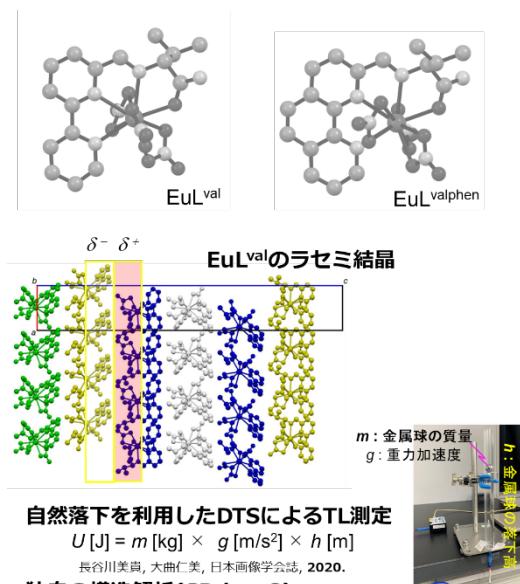


図 上：2種の錯体の分子構造。中：ラセミ結晶の構造解析によるラメラ状分子配列。下右：ドロップタワーシステム、および研究の特徴的な進め方。

内分極が大きい離散的なキラルLn錯体を系統的に合成し、そのキラル結晶のTL発現と結晶破碎前後の分子配列の考察を実験と計算化学の双方から理解し、TL発現の新たな原理に関する仮説を立証する。

研究経過

研究は次の4ステップで進めている。(1)有機化学と錯体化学に基づく分子/配列設計と構造解析；(2)定常発光(PL)とトリボルミネッセンス(TL)の定量的な測定；(3)分子配列予測と化学反応の考察、および(4)エネルギー緩和プロセスの解明。いずれも順調に進めることができ、現在、LnL^{val}のTL成果は論文投稿中である。例えば、EuL^{val}(赤色発光)やTbL^{val}(緑色発光)のTLは、PLとほぼ同じ波長位置に観測される。一般にLn錯体の発光は、有機配位子の励起三重項状態がカギであり、PLでは測定が容易であるのに対し、TLの例はほとんど見られない。しかし、今回の系では、Gdを中心金属に用いると配位子のみの発光が観測された。構造解析により、この錯体は、図に示すようなラメラ構造を取っていることがわかった。

EuL^{valphen}のTLについてもほぼ同様の結果が得られたが、TbL^{valphen}はTLを示さない。

考察

以上の結果を踏まえ、キラル結晶を形成するL^{val}のLn錯体は、破碎によるエネルギーがLnそのものの励起に使われず、一度配位子を励起させたのちに分子内励起ねるぎ一移動を介してTLとしてエネルギー緩和することが新たに分かった。現在、ラメラ構造との相関についても考察を続けている。

研究の発表

口頭発表

1. バリンアミド-フェナントロリンを有するキラルな四座配位子を用いた希土類錯体の発光スペクトル, 早内大介, 大野礼雄, 大曲仁美, 中山尚史, 長谷川美貴, 第40回日本希土類学会, 第40回希土類討論会(松山, 2024年5月16-17日)学生講演賞受賞
2. The Helical Molecular Design for Luminescence of Rare Earths, M. Hasegawa Phosphor Safari2024, (Taipei, Taiwan, 2024年7月31日-8月3日) Invited
3. Alkylation-enhancement on the luminescent lanthanide complexes withbipyridine valinamide skeletons, R. Ohno, H. Ohmagari, M. Hasegawa, (PF002) (Taipei, Taiwan, 2024年7月31日-8月3日) Poster Prize
4. 発光機能開拓を志向し希土類イオンの電子状態を生かした一連の螺旋型錯体の開発とスペクトル解釈, 長谷川美貴, 第39回希土類討論会,(札幌2023年5月30-31日)日本希土類学会賞(塩川賞)受賞講演.
他、招待講演: 6件、口頭: 33件。

誌上発表

1. S. Harada*, S. Sekino, M. Inaba, A. Okita, T. Nemoto, S. Arai, H. Ohmagari, M. Hasegawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.*, **2024**, 89, 8305–8310.
2. M. Hasegawa, W. Xiao, Y. Ishida, K. Asahi, H. Nishikawa, R. Ohno, D. Hayauchi, M. Hasegawa, Y. Mazaki*, *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 2315215.
3. Z. Li, N. Hitomi, H. Tanaka, H. Ohmagari, K. Nakamura, M. Hasegawa, N. Kobayashi, *Mater. Adv.*, **2024**, 5, 1897-1902.
4. K. Ozawa, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Ishii, S. Kimura, K. Goto, S. Kawaguchi, M. Yamanaka, M. Hasegawa*, *Pure Appl. Chem.*, **2023**, 95, 733-741.