

## 希土類錯体を用いた結晶破砕がかかわ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	Aoyama Gakuin University	Miki HASEGAWA
協同研究者	コンフレックス(株)	中山 尚史	Conflex Co. Ltd.	Naofumi NAKAYAMA
	青山学院大学	大曲 仁美	Aoyama Gakuin University	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 ( $\text{LnL}^{\text{val}}$ ) 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  $\text{EuL}^{\text{val}}$  and  $\text{TbL}^{\text{val}}$ , while in  $\text{GdL}^{\text{val}}$ , the ligand-based emission is observed. The results suggest that in  $\text{LnL}^{\text{val}}$ , 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することで、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、破砕のエネルギーや、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。

分子性結晶の破砕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砕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、破砕時の大気中の窒素が発光源であるか、破砕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( $\text{LnL}^{\text{val}}$ ; 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

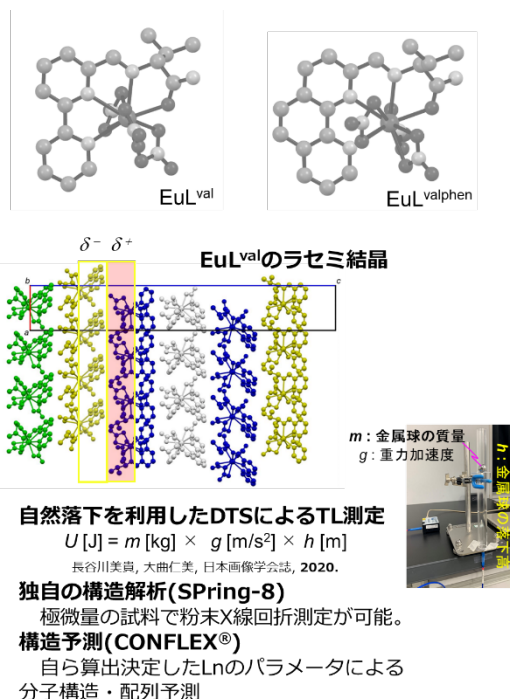


図 上: 2 種の錯体の分子構造。中: ラセミ結晶の構造解析によるラメラ状分子配列。下右: ドロップタワーシステム、および研究の特徴的な進め方。

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 発現と結晶破砕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<sup>val</sup>の TL 成果は論文投稿中である。例えば、EuL<sup>val</sup>(赤色発光)や TbL<sup>val</sup>(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<sup>valphen</sup>の TL についてもほぼ同様の結果が得られたが、TbL<sup>valphen</sup>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<sup>val</sup>の Ln 錯体は、破砕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ー移動を介して 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.