

研究課題名	高いエネルギー効率を可能にする発光性ランタノイド錯体の合成
研究代表者	三枝 栄子（大阪公立大学 理学研究科 講師）
共同研究者	林 聡子（和歌山大学 システム工学部 准教授）

研究成果

本研究は、発光性ランタノイド錯体を利用した「省エネルギー型発光材料」の開発を目指している。ランタノイドイオンの発光は、色純度が高く長寿命であることからレーザーなどの発光材料として用いられる。ランタノイドイオンから強い発光を得るためには、有機配位子からエネルギー移動を介して励起する必要があり、光吸収能の高い分子・イオンを金属イオンの近傍に導入する手法が用いられる。従来、ランタノイド錯体には窒素、酸素など第2周期元素を有する有機配位子が用いられており、リンや硫黄など第3周期以降の高周期元素の場合はランタノイドイオンとの結合が弱く、安定な錯体を形成しにくい。一方で、軌道準位の高い高周期元素の特性を利用すれば、低バンドギャップ化、すなわち励起エネルギーを小さくすることが可能になると考えられる。このように、本研究では元素特性を利用した新たな配位子設計の指針を確立することを目的とし、新規発光性ランタノイド錯体の設計と合成に取り組んだ。具体的には、有機ELの発光層に用いられるキノリノール配位子 **1** およびその類縁体であるキノリン型二座配位子 **2-7** (Fig. 1) を候補化合物として選定した。これらの配位子とランタノイドイオンとの錯体について量子化学計算を用いて構造予測を行い、配位原子が錯体の

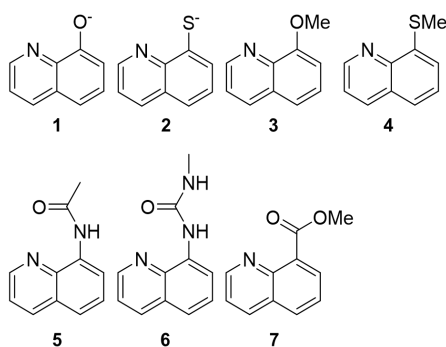
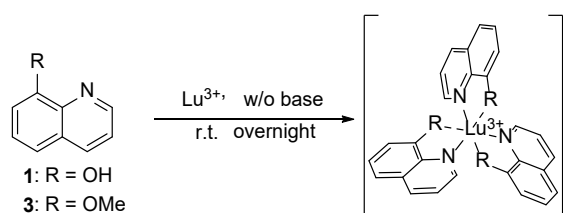


Fig. 1 Structures of organic ligand.



Scheme 1 Synthetic strategy of complex.

の構造や安定性に与える影響を系統的に調査した。さらに、候補配位子の合成およびランタノイド錯体の合成検討を行った。

配位子 **1-7** とランタノイドイオンは 3 : 1 で錯形成し、6 配位型八面体の錯体を形成する。それぞれの配位子に対し、ランタノイドイオンとの相互作用の強さおよび錯体の構造安定性について量子化学計算により詳細に評価した。また、エネルギーギャップの比較を行ったところ、硫黄を配位部位とする配位子 **2, 4** のランタノイド錯体は光励起エネルギーが小さくなる傾向が明らかとなり、仮説を支持する結果を得た。これらを踏まえ、配位子 **1-5** を用いた錯体合成

について検討した。**1** は市販試薬を用い、配位子 **2-5** はそれぞれ文献に従って合成した。配位子 **1** とルテチウムイオンを反応させたところ、分光測定より原料の消失は確認できたが、立体異性体を含む複雑な混合物が得られた。同様の条件下、配位子 **3** では錯形成反応は進行しなかった。(Scheme 1) 配位子 **2-5** とルテチウムイオンの反応において、溶媒や対アニオンの組み合わせなど種々条件検討を行ったが、最終的に目的の錯体は得られなかった。しか

【まとめと今後の展望】

現在のところ、目的としたランタノイド錯体の合成・単離には至っていないが、計算化学との融合により分子設計指針を得ることができた。今後、さらに合成検討を進めていく予定である。