

分子イメージングのための 希土類をもちいた分子性発光材料 の開発と応用展開

北海道大学大学院 工学研究院
長谷川靖哉

21世紀の光科学技術

現代社会は多くの光科学技術によって
支えられている

光科学技術の発展には、
新しい光機能物質の
創成が重要

University

4f軌道をもつ発光性の希土類元素

Display Er(III) doped coupler Nd:YAG Laser Optical Fiber

希土類元素の特徴

- ・発光色が高色純度
- ・光増幅に理想的な4準位遷移
そして... 安全

希土類錯体

- 1) 分子構造を自在に設計・合成できる。
- 2) 発光色がきれいで(色純度の高い発光)
- 3) 一般の有機物に比べて長い発光寿命(〜1ms)

希土類錯体を用いたイメージング

- 感温 & 感圧イメージングセンサー
M. Mitsuishi, T. Miyashita Y. Amao, et al, *J. Mater. Chem.* **2003**.
Y. Amao, T. Miyashita et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**.
- バイオイメージング
J.-C. Bünzli et al, *Chem. Soc. Rev.* **2010**.
Z. Pikramenou et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**.
- タンパク質センサーなど
H. Tsukube et al, *Chem. Chem.* **2003**.
T. Gunnlaugsson et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**.

まずは、使いやすい希土類錯体が必要

しかし...

- 従来の希土類錯体は不安定なものが多い
- 希土類錯体の発光量子効率低い(〜数%)
希土類錯体の分子設計は未解明だった...

長谷川の分子設計

分解の原因となる置換基の振動排除
(熱振動を止めろ！)

発光を増強するための幾何学構造を設計
(非対称に！)

分子性の希土類発光体を作る



第一理論：熱振動を止める！

希土類錯体の発光過程と熱失活過程

熱による振動失活過程

Fränk Condof Factor given by,

$$F = \exp(-\gamma \nu^v / \nu!)$$

長谷川が考案 (1996年)

分子の低振動化 (1996年)

	C-H	C-F
振動の状態	速い	ゆっくり
ν	2	5
F	0.18	0.0031
発光過程	熱になる	?

Y. Hasegawa, *J. Phys. Chem.* (1996).

有機媒体中でのNd(III)の発光に成功 (世界初！)

低振動化を探索

Y. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.* (1996), *Chem. Lett.* (1997), *J. Lumin.* (1997), *Appl. Phys. Lett.* (1999), *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000).

Y. Wada & Y. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), *J. Mater. Chem.* (2000), *J. Phys. Chem. B* (2000).

第一理論のコンセプト

低振動化により強発光 & 安定性を実現

第二理論：非対称に！

発光は軌道間で起こる
→ 発光のしやすさは軌道の形が決まる

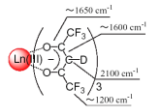
希土類の4f軌道：発光しにくい形 (ラポルテ禁制)

z^3 xz^2 xyz $x(x^2-3y^2)$ yz^2 $z(x^2-y^2)$ $y(3x^2-y^2)$

f軌道の形を変化させる必要がある (パリティ変化)

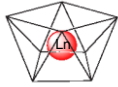
強発光体の設計

低振動構造



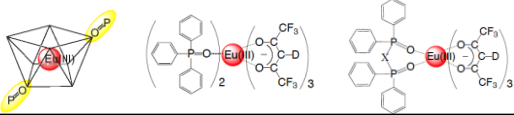
Y. Hasegawa et al,
J. Phys. Chem. (1996).

発光しやすい形へ

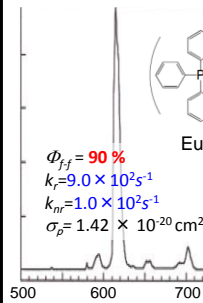


反転中心を持たない8配位構造

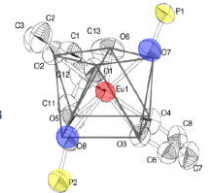
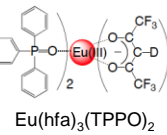
どうやってこの非対称構造をつくるか→P=Oを打ち込む



非対称型のユーロピウム錯体



$\Phi_{ff} = 90\%$
 $k_r = 9.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
 $k_{nr} = 1.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
 $\sigma_p = 1.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

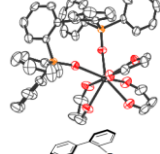
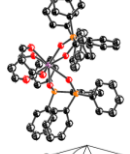
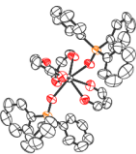


asymmetric
eight coordinated structure

Y. Hasegawa et al,
J. Phys. Chem. A (2003), *Appl. Phys. Lett.* (2003).

対称構造と発光特性

Eu(hfa)₃(*m*-phenylene) Eu(hfa)₃(*o*-phenylene) Eu(hfa)₃(biphenylene)
Eu(hfa)₃(TPPO)₂



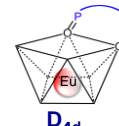
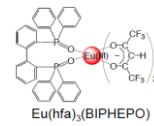
$\Phi_{ff} = 90\%$
 $k_r = 9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
 $\sigma_p = 1.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

$\Phi_{ff} = 48\%$
 $k_r = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
 $\sigma_p = 1.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

$\Phi_{ff} = 89\%$
 $k_r = 8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
 $\sigma_p = 4.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

さらに非対称にできるか？

これまでの希土類錯体

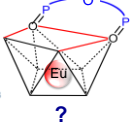
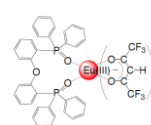
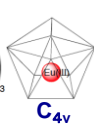
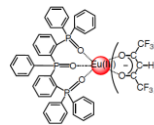


8配位構造
(square anti-prism form)

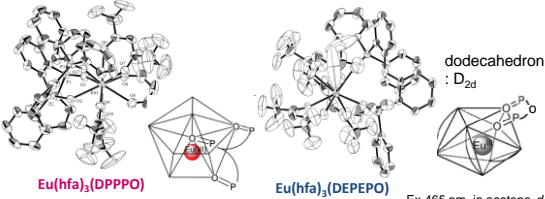
$\Phi_{deuterated} = 89\%$
 $\Phi_{non-deuterated} = 60\%$

Y. Hasegawa,
Chem. Phys. Lett. (2005).
J. Phys. Chem. A (2007).

さらに非対称構造を目指せ！



最新の非対称



Ex 465 nm, in acetone-d₆

	$\Phi_{ff} / \%$	$\tau_{\text{obs}} / \text{ms}$	k_r / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}	symmetry
Eu(hfa) ₃ (DPPPO)	60	1.2	5.0×10^2	3.3×10^2	C _{2v}
Eu(hfa) ₃ (DEPEPO)	72	1.5	4.7×10^2	1.8×10^2	D _{2d}
Eu(hfa) ₃ (BIPHEPO)	60	1.3	4.6×10^2	3.4×10^2	D _{4d}

Y. Hasegawa et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009), *Chem. Eur. J.* (2011).

応用展開



イメージングへの応用

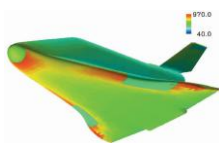
応用展開1: 感温センサー

航空宇宙、エネルギー、環境工学、流体力学分野
熱流体変数(圧力、温度、組成)の測定が重要

従来の方法

半導体をベースにした電子式センサー

→「点」における情報のみ



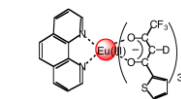
宇宙往還機再突入時の空力加熱による表面温度分布
JAXAの資料より

機能性分子による熱流体

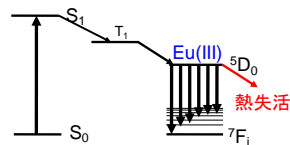
センシング技術の研究開発

「場」としての情報が得られる

無輻射失活過程を利用した感温性Eu(III)錯体

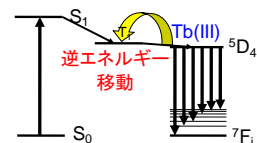
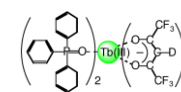


Y. Amao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2001).



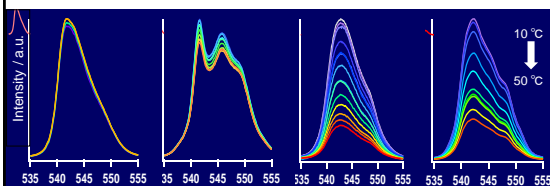
長谷川のアイデア:

逆エネルギー移動を利用した感温性Tb(III)錯体



感温特性

Tb(NO₃)₃ ex. 370 nm Tb(acac)₃(H₂O)₂ ex. 346 nm
Tb(hfa)₃(H₂O)₂ ex. 363 nm Tb(hfa)₃(TPPO)₂ ex. 363 nm

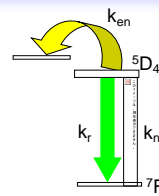
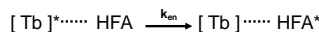
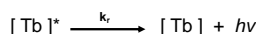


発光強度変化率	0.45 %/°C	1.81 %/°C	1.90 %/°C
発光寿命	0.63 ms	0.0046 ms	0.083 ms
発光量子収率	59 %	1.7 %	30 %

測定: 298 K 溶媒: 重アセトン

Eu(tta)₃(phen): 0.78 %/°C

速度論解析



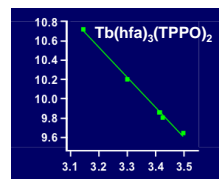
$$\text{量子収率} \Phi = k_r / (k_r + k_{nr} + k_{en})$$

$$\text{よって, } k_{en} = 1 / \tau_{obs} - (k_r + k_{nr})$$

$$\ln k_{en} = \ln A - E_a / RT \text{ とすると,}$$

$$\ln (1 / \tau_{obs} - (k_r + k_{nr}))$$

$$= \ln A - (E_a / R)(1 / T)$$



アレニウス解析

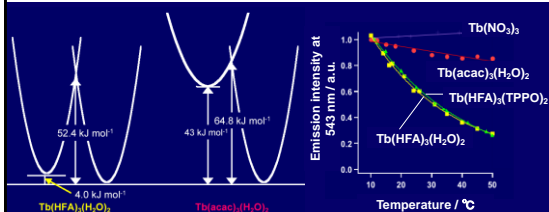
$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R \{ \ln(5.7723 \times 10^{-10} / 300^2) + \ln A - 2 \}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

	Tb(HFA) ₃ (H ₂ O) ₂	Tb(HFA) ₃ (TPPO) ₂	Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₂
E _a	18.5 kJ mol ⁻¹	25.9 kJ mol ⁻¹	0.356 kJ mol ⁻¹
ln A	19.1	20.5	6.84
ΔH [‡]	13.6 kJ mol ⁻¹	20.9 kJ mol ⁻¹	-4.63 kJ mol ⁻¹
ΔS [‡]	-130 J K ⁻¹ mol ⁻¹	-120 J K ⁻¹ mol ⁻¹	-232 J K ⁻¹ mol ⁻¹
ΔG [‡]	52.4 kJ mol ⁻¹	56.3 kJ mol ⁻¹	64.8 kJ mol ⁻¹

解析結果の総括

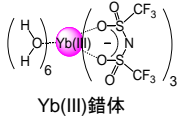


- Tb(hfa)₃(TPPO)₂は優れた感温特性を有する
- 逆エネルギー移動の障壁制御が感温特性に重要

Y. Hasegawa et al, *Chem. Lett.* (2004), *J. Alloys Compd.* (2006).

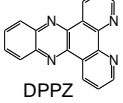
応用展開2:メモリー型感温センサー

近赤外領域:様々な発光現象と区別しやすい



発光向上のための添加剤
Y. Hasegawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000).

PMMA中でYb(III)錯体を効果的に光増感する分子



- 1) Ex. at 370 nm (PMMA吸収より長波長)
- 2) 分解ににくい構造
- 3) Yb(III)に配位するためのN原子

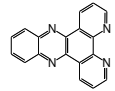
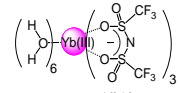
加熱した部分はYb錯体とDPPZがPMMA中を拡散

→ 錯形成が起こり**発光増大**

メモリー型感温センサーの作り方

Yb(III)錯体とDPPZは錯形成をし、光増感発光することを確認

Y. Hasegawa et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2007).



薄膜作製...まぜるだけ

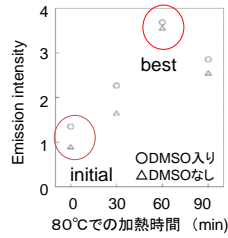
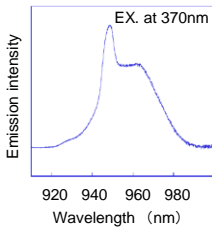
PMMAとDPPZを含むTHF溶液にYb(III)錯体を溶解

DMSOを系中に添加

ガラス基板にキャストして薄膜作製

S. Kishimoto, Y. Hasegawa et al, *Thin Solid Films* (2008).

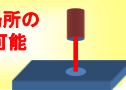
メモリー型感温センサーの評価



DPPZのPMMA中の拡散によりYb(DPPZ)錯体が形成

熱をかけた部分は光増感による発光強度が増強

部分的な加熱場所のイメージングが可能



応用展開3:フルカラーイメージング

UVを当てると赤および緑に発色する。

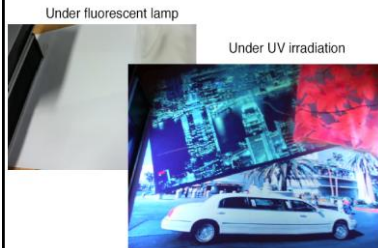
赤: Eu(III)錯体、緑: Tb(III)錯体、青: 有機色素

希土類錯体の高色純度の発光はフルカラー画像化が可能



ブロードな発光を示す有機色素や半導体ナノ結晶ではきれいな中間色を出すことが困難

フルカラー発光イメージング

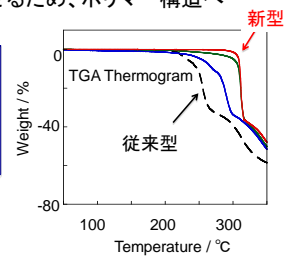
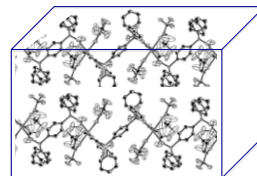


NHK総合、テレビ東京、奈良テレビ
日経新聞、朝日新聞、産経新聞、
毎日新聞、ロイター共同通信など

よりよい発光体へ:熱耐久性の検討

従来の希土類錯体は200°C付近で分解

熱耐久性を向上させるため、ポリマー構造へ

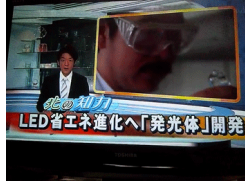


長谷川靖哉 等, 出願人: 北海道大学, 特願2011-103136.

熱耐久の強発光性希土類ポリマー

300°C以上の熱耐久性を有する希土類錯体ポリマー
発光量子効率率は83%

テレビ北海道(テレビ東京系列)
2011年8月9日夕刻の道新ニュース・特集にて



さいごに

特異機能を持つ希土類錯体： 新発光体として重要



謝辞:

(阪大) 柳田名誉教授, (東工大) 和田教授, (北大) 村越教授
(奈良先端大) 河合教授, 中嶋准教授, 湯浅助教(北大) 伏見准教授, 中西助教
阪大 & 奈良先端大 & 北大の卒業生 & 学生の皆様