

# 金属イオンがアルキル鎖で覆われた 希土類金属錯体の合成とその性質

板屋 智之\*

## Preparation of Lanthanide Complex Shielded by Alkyl Chains around Metal Ion and Its Properties

ITAYA Tomoyuki

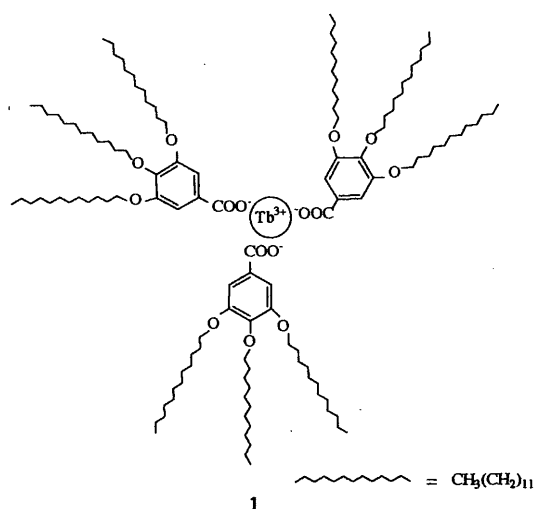
A novel lanthanide complex (1) shielded by alkyl chains around metal ion has been prepared from terbium ( $Tb^{3+}$ ) and 3,4,5-tris(*p*-dodecyloxy)benzoate (2). The luminescence and thermal properties of the complex have been studied by fluorescence spectroscopy, differential scanning calorimetry and polarizing optical microscopy. When 2 molecules in 1 were excited at 260 nm, the characteristic fluorescence of  $Tb^{3+}$  was remarkably enhanced compared to that of the excitation of  $Tb^{3+}$  at 376 nm, suggesting occurrence of efficient energy transfer from 2 molecules to  $Tb^{3+}$  ion. The complex melts to a mesophase at 211 °C. Thus the complex has both luminescence and thermotropic liquid crystalline properties.

キーワード: terbium, lanthanide complex, luminescence, liquid crystal

### 1. まえがき

近年、希土類金属イオン（ユロピウム( $Eu^{3+}$ ), テルビウムイオン ( $Tb^{3+}$ )) を効率良く発光させるための有機配位子の合成が盛んに行われている<sup>1-3)</sup>。配位子に必要な条件として、溶媒から希土類金属イオンを遮蔽でき、さらに配位子から希土類金属イオンへのエネルギー移動が可能であることが挙げられる。筆者もこれまでカルボキシレートフェノキシ基を有する化合物が希土類金属イオンの優れた配位子として利用できることを明らかにしてきた<sup>4,5)</sup>。しかしながら、非常に優れた発光特性を示す希土類金属錯体を合成できても、それがそのまま材料として利用できることは少ない。合成した希土類金属錯体を光機能材料として応用展開していくには、希土類金属錯体を高分子化する、あるいは希土類金属錯体を有機高分子材料と組み合わせる必要がある。後者の場合、希土類金属錯体を高分子材料中に均一分散させることが問題となる。これまでに報告されてきた希土類金属錯体は有機高分子と相溶性がないものが多く、高分子中に均一分散させることができないことから、希土類金属イオン同士が集合してしまい、消光する原因となっていた。したがって、希土類金属

錯体が高い発光特性を保ちながら、しかも成形加工性に優れている有機高分子とブレンドできれば、その用途は広がるものと考えられる。本研究では、優れた発光特性を有し、かつ有機高分子とブレンド可能な希土類金属錯体へと研究展開を図るために、多数の長鎖アルキル基をもつカルボキシフェノキシ誘導体と  $Tb^{3+}$  から、 $Tb^{3+}$  がコアに存在しその外側をアルキル鎖で覆った新規希土類金属錯体を合成した。さらに、得られた希土類金属錯体の発光特性ならびに熱的性質について検討した。



\* 一般科助教授

原稿受付 2004年5月14日

Figure 1. Schematic representation of the  $Tb^{3+}$  complex shielded by alkyl chains around  $Tb^{3+}$ .

## 2. 実験

## 2-1 試料

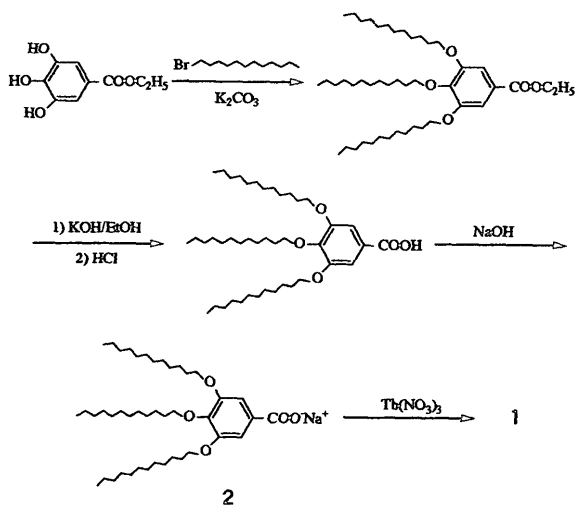
トリドデシロキシベンゼンカルボン酸は既報にしたがって Scheme 1 に示すように合成した<sup>6)</sup>。トリドデシロキシベンゼンカルボン酸ナトリウム **2** はトリドデシロキシベンゼンカルボン酸のクロロホルム溶液に NaOH 水溶液を加え十分に攪拌した後、クロロホルムを蒸発させることによって析出させた。その他の試薬はすべて市販のものを用いた。

## 2-2 希土類金属錯体の合成

金属錯体 **1** の合成は、以下のように行った (Scheme 1)。激しく攪拌した **2** (0.301g,  $4.32 \times 10^{-4}$  mol) のエタノール溶液に  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0264g,  $5.82 \times 10^{-5}$  mol) のエタノール溶液 (15 ml) を一滴ずつ滴下することにより白色固体 **1** (0.0852g) を沈澱させた。得られた固体はクロロホルム/アセトン系で再結晶を行い、精製した。

## 2-3 測定

分子量測定は Perkin-Elmer 115 型分子量測定装置、融点測定は三田村理研工業 微量融点測定装置、FT-IR スペクトルは日本分光 FT-IR230 赤外分光光度計、DSC は島津 DSC-50、粉末 X 線回折は理学 RINT2000 X 線回折装置を用いて測定を行った。偏光顕微鏡観察はニコン製偏光顕微鏡 (LABOPHOT2-POL Y2BP) を用いて、温度デジタルプログラム調節計 (チノー製 DZ3000) を取り付け加熱ステージ (LEITZ 製 350) 上で温度を制御しながら観察を行った。



Scheme 1. Preparation of sodium 3,4,5-tris(*p*-dodecyloxy)-benzoate **2** and the complex **1**.

## 3. 結果・考察

## 3-1 希土類金属錯体の合成

$\text{Tb}^{3+}$  に 3 分子の **2** を結合させて **1** を合成するために、高い濃度の **2** の溶液に  $\text{Tb}^{3+}$  の溶液を少量ずつ滴下した。得られた **1** は白色固体であり、一般的な希土類金属錯体が溶解しにくいクロロホルムに溶解した。また、**1** の分子量を蒸気圧測定から求めたところ、2180 となり、組成から推測される値 2160 にほぼ一致した。さらに、**2** の FT-IR スペクトルには、 $1560\text{ cm}^{-1}$  に観測されていたカルボキシル基に由来するピークが、錯体 **1** においては低波数側へ約  $30\text{ cm}^{-1}$  シフトしていた。以上の結果から、今回合成した錯体は、1 個の  $\text{Tb}^{3+}$  に 3 個の **2** がイオン結合してできた錯体であると考えられ、クロロホルムへの溶解性と組成比は、目的とした金属イオンがアルキル鎖で覆われた希土類金属錯体 **1** が形成されたことを示している。

**1** の X 線粉末回折パターンを Fig. 2 に示す。低角度領域に観測された面間隔  $30\text{ \AA}$  に相当するピークは、錯体 **1** が  $30\text{ \AA}$  の周期間隔で配列していることを示している。また、 $20^\circ$  付近に面間隔  $4.2\text{ \AA}$  に対応する位置にブロードなピークが観測されていることから、**1** 中のアルキル鎖は結晶化しているのではなく、ランダムなコンフォメーションをとっていることがわかる。

## 3-2 希土類金属錯体の発光挙動

錯体 **1** のクロロホルム溶液の蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。 $\text{Tb}^{3+}$  を  $376\text{ nm}$  の光で励起した場合に比べて、錯体中の 2 のカルボキシフェノキシ基を  $260\text{ nm}$  の光で励起した場合の方が著しく蛍光強度が増加した。これは、カルボキシフェノキシ基から  $\text{Tb}^{3+}$  へのエネルギー移動が起きていることを示している。

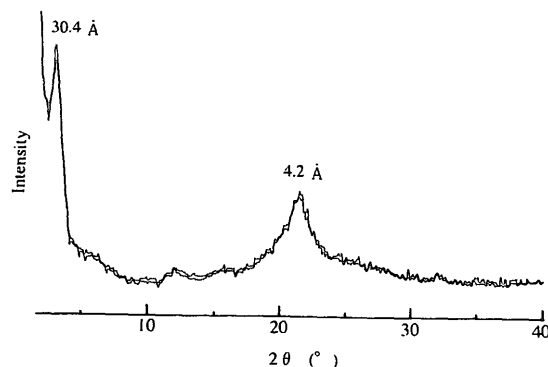


Figure 2. XRD pattern of **1**.

実際、1 の固体粉末試料に紫外線 (260 nm) を当てただけで1 が緑色に発光することがわかった。このことは、今回合成した希土類金属錯体 1 が優れた発光特性を有することを示している。しかも、高分子と相溶性がなく高分子中に均一分散させることができなかったこれまでに報告されてきた希土類金属錯体とは異なり、金属イオンを取り囲んでいるアルキル基が有機高分子と相溶性を有するので、金属錯体を有機高分子中に均一分散させた希土類金属-有機高分子ナノ複合膜をつくるのが可能であると考えられる。

### 3-3 希土類金属錯体の熱的性質

本研究で合成した希土類金属錯体 1 は多数のアルキル鎖の効果によって、液晶性を示すことが期待された。そこで、1 の熱的性質を融点測定、DSC 測定と偏光顕微鏡観察から検討した。1 の DSC 曲線を Fig. 4 に示す。昇温過程において、1 は 211°C で融解し、粘性のある状態へ変化した。このときの偏光顕微鏡観察では試料は光ってみえた。その後、約 280°C 付

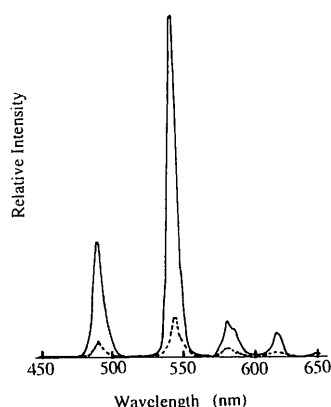


Figure 3. Fluorescence spectra of 1 under the direct excitation of  $Tb^{3+}$  at 376 nm (---) and the excitation of 2 at 260 nm (—).

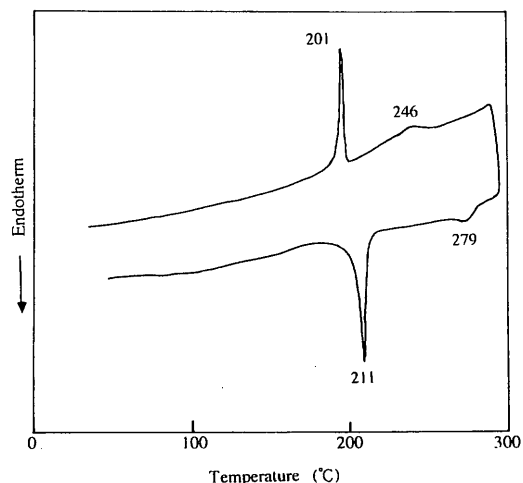
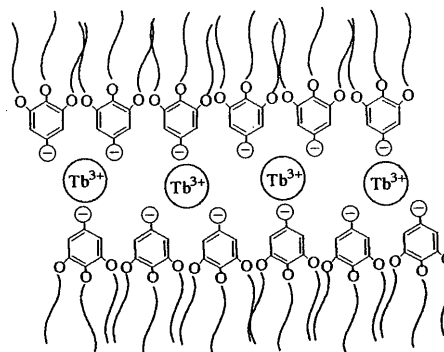


Figure 4. DSC curve of 1.



Scheme 2. Schematic representation of liquid crystalline state of 1.

近で等方性液体に変化し、これは DSC の結果に一致した。これらの結果は、1 が昇温過程において 211°C から 279°C の間で液晶状態をとることを示唆している。降温過程においても 246°C から 201°C の間で液晶状態を示した。希土類金属イオンを含む液晶材料の数は限られており<sup>7,9)</sup>、さらにその中でも液晶を示す  $Tb^{3+}$  錯体は珍しい例である。Scheme 2 に示したように液晶状態では 1 はアルキル鎖の効果によって配列していると考えられる。今後、液晶状態における分子の詳細な配列を X 線回折パターンから解析を進めていく予定である。

## 4. 結論

2 を希土類金属イオンの配位子として金属イオンと結合させることにより、中心金属イオン  $Tb^{3+}$  の周りをアルキル鎖で覆った新規希土類金属錯体 1 を合成した。1 は多数のアルキル鎖の存在により、クロロホルムに溶解した。また、溶液、固体両方の状態において、1 はカルボキシフェノキシ基から  $Tb^{3+}$  へのエネルギー移動により強い発光を示した。1 が多数有するアルキル鎖は有機高分子と相溶性を示すことから、1 を有機高分子に均一分散させることが可能であると考えられ、発光性の希土類金属-有機高分子複合膜の構築が期待できる。さらに、今回合成した希土類金属錯体はサーモトロピック液晶性を示すこともわかった。今後、詳細な液晶状態を検討していく必要があるが、発光性と液晶性の二つの性質を組み合わせた材料への展開を図ることが可能である。

## 参考文献

1) G. Ulrich, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6292

- (1994).
- 2) C. M. Rudzinski, D. S. Engebretson, W. K. Hartmann, D. G. Nocera, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7442 (1998).
  - 3) F. Charbonneir, T. Humbert, A. Marsura, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4047 (1999).
  - 4) T. Itaya, Y. Sasaki, T. Tanigaki, A. Matsumoto, K. Inoue, *Chem. Lett.*, 305 (1996).
  - 5) T. Itaya, T. Honda, N. Kusumoto, A. Matsumoto, K. Inoue, *Polymer*, **44**, 2927 (2003).
  - 6) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 447 (1994).
  - 7) K. Binnemans, B. Heinrich, D. Guill, D. Bruce, *Liq. Cryst.*, 1717 (1998).
  - 8) K. Binnemans, L. Jongen, C. Gorller-Walrand, W. D'Olieslager, D. Hinz, G. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1429 (2000).
  - 9) L. Jongen, D. Hinz, G. Meyer, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, **13**, 2243 (2001).