

Title	Studies on Luminescence of Europium (II) Complexes with Crown Compounds
Author(s)	東山, 信幸
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38199
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	ひかし 東	やま 山	のぶ 信	ゆき 幸
博士の専攻分野の名称	博士(工学)			
学位記番号	第10716号			
学位授与年月日	平成5年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻			
学位論文名	Studies on Luminescence of Europium (II) Complexes with Crown Compounds (クラウン化合物-ユウロピウム(II)錯体の蛍光に関する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也			
	(副査) 教授 野村 正勝 教授 米山 宏 教授 池田 功 教授 永井 利一 教授 松林 玄悦			

論文内容の要旨

本論文は、クラウン化合物を配位子としたユウロピウム(II)錯体の合成、ならびにその性質、特に蛍光特性について検討し、この錯体を利用した新しい蛍光体としての可能性を追求したもので、緒言、本文4章および結論から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的、および研究成果の概要を述べている。

第1章では、希土類イオンを発光中心とする青色高分子蛍光体の開発を目指し、側鎖にクラウン化合物(15-クラウン-5, 18-クラウン-6, あるいはクリプタンド[2.2.2])をもつ高分子配位子を合成し、これらのユウロピウム(II)錯体を調製し、その蛍光特性について検討している。この結果、いずれの高分子錯体においても紫外光励起により青色蛍光が観測され、上述の青色高分子蛍光体を得ることに成功している。このうち15-クラウン-5を有する高分子を用いることによって、最も強い蛍光が得られ、これはCaWO₄:Pb(NBS1026)の蛍光強度に対して約20%を示している。

第2章では、前章で最も強い蛍光が得られた高分子配位子を用い、更に強い蛍光強度を得ることを目的として、2価のユウロピウムと他の2価金属イオンを共存させて錯体を調製している。この結果、亜鉛イオンを共存させることによって、ユウロピウムの場合にくらべて2倍以上もの強い蛍光を生じ、青色高分子蛍光体としての将来が期待されるものが得られている。

第3章では、強い蛍光を発する新しいユウロピウム(II)錯体の探索として、N-ピボットラリアートアザクラウンエーテルを配位子とした錯体を調製し、その結合比ならびに蛍光特性を検討している。その結果、メトキシエチル基をラリアートにもつ12員環のアザクラウン錯体において強い蛍光が得られることを見いだしている。これはユウロピウム(II)が配位子と1:2錯体を形成し、溶媒分子から効果的に遮蔽されるためであることを明らかにしている。

第4章では、配位子として15-クラウン-5, 2, 2'-ビピリジルを用い、これらのユウロピウム錯体の電気化学的な性質を解明し、電圧印加により錯体中のユウロピウムの原子価を2価-3価の間で変化させることによって、蛍光色調を青色-赤色間で任意に変化させることが可能となっている。

結論では、得られた結果についての総括を述べている。

論文審査の結果の要旨

クラウン化合物と希土類イオンとの錯体の研究は近年活発に行われているが、ユウロピウム (II) 錯体に関してはそれほど知られていない。本研究は、ユウロピウム (II) 錯体の合成、ならびにこの錯体を利用した新しい蛍光体の開発を目的として行われた研究をまとめたもので、その主な成果を要約すれば次のとおりである。

- (1) クラウン化合物-ユウロピウム (II) 錯体を高分子中へ固定化するために、側鎖にクラウン化合物 (15-クラウン-5, 18-クラウン-6, あるいはクリプタンド [2. 2. 2]) をもつ高分子を合成し、これらのユウロピウム (II) 錯体の蛍光特性を、蛍光スペクトル、蛍光寿命の測定により評価し、これまでにない青色高分子蛍光体を開発することに成功している。
- (2) 15-クラウン-5 を側鎖に有する高分子を用い、ユウロピウム (II) と亜鉛イオンを共存させて調製した錯体は、ユウロピウム のみの場合にくらべて2倍以上もの強い蛍光 ($\text{CaWO}_4 : \text{Pb}$ (NBS1026) の蛍光強度に対して約50%) を生じることを見いだしている。この錯体中で亜鉛はハロゲン錯イオンを形成していることを、ラマンスペクトルの測定より明らかにしており、蛍光強度を増大させている機構についても解明している。
- (3) N-ピボットラリアートアザクラウンエーテル錯体を調製し、そのユウロピウム (II) との結合比ならびに蛍光特性を明らかにし、メトキシエチル基をラリアートにもつ12員環のアザクラウン錯体において強い蛍光 (フリーのユウロピウム (II) の蛍光強度の410倍) が得られることを見いだしている。また、NMR測定により、その配位子が、溶媒分子からユウロピウム (II) を遮蔽する効果の大きい1:2錯体を形成することを明らかにしている。
- (4) 15-クラウン-5, 2, 2'-ビピリジルのユウロピウム錯体の電気化学的性質をサイクリックボルタモグラムにより解明し、錯体中のユウロピウムの原子価 (2価-3価) を電圧印加により変化させることによって、青色-赤色間で蛍光色調を任意に変化させることが可能であることを見いだしている。

以上のように本論文は、ユウロピウム (II) 錯体の合成と性質、特に蛍光特性について多くの知見を与えており、錯体化学および希土類元素化学の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。