

Title	Studies on Ligand Design for Neodymium (III) Complexes with Efficient Luminescence
Author(s)	岩室, 光則
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42057
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	岩 室 光 則
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15382 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Studies on Ligand Design for Neodymium(III) Complexes with Efficient Luminescence (高効率に発光するネオジム(III)錯体の配位子設計に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三
	(副査) 教授 福住 俊一 教授 横山 正明 教授 金谷 茂則 教授 宮田 幹二 教授 高井 義造 教授 一岡 芳樹 教授 梅野 正隆

論文内容の要旨

本論文は、有機媒体中での発光性ネオジム錯体の創出を目的としたものである。有機媒体中のネオジムイオンから強発光を得るために、二つの配位子設計指針を提案し、ネオジムイオンの励起状態生成量を増加させることに成功している。そのひとつは、ネオジムイオンの $f-f$ 禁制遷移確率が向上する非対称配位子場を与える設計指針の提案である。次に、エネルギー移動により間接的にネオジムイオンを励起できる配位子の設計に成功している。本論文は以下の3章で構成されている。

第1章では、ネオジムイオンの $f-f$ 電子遷移確率が向上する配位子場を与える配位子として、異なる置換基を有する非対称型 β -ジケトンを用い、非対称型ネオジム錯体を新規に合成し、その発光特性を検討している。EXAFS測定、計算化学および吸光特性から配位性酸素原子の電荷の偏りと立体的な構造の歪みをもたらす $f-f$ 電子遷移の向上を明らかにしている。対応する対称型錯体の発光特性と比較検討し、非対称配位子の導入により発光強度を増大させている。

第2章では、吸光アンテナとして機能する5種の含フッ素 β -ジケトナト配位子を用いてネオジム錯体を合成し、重 THF 溶液中、光増感剤として機能するこれら有機配位子を選択的励起することで、ネオジムイオンを直接励起した時に比べて10倍以上の光増感発光を観察している。また、励起配位子から中心ネオジムイオンへの分子内エネルギー移動の効率を量子収率測定から求め、錯体のエネルギー構造との相関を明らかにし、効果的にエネルギー移動を達成するためには、有機配位子の最低励起三重項エネルギーがネオジムイオンのアクセプターエネルギー準位に良く一致することが重要であることを論じている。

第3章では、第2章で得られた指針に基づき選出した、3種の5、7-ジハロゲン化8-キノリノール配位子を有するネオジム錯体の光増感発光特性を検討し、配位子内で生成した三重項エネルギーがほぼ100%の効率でネオジムイオンにエネルギー移動することを低温発光スペクトル測定から確認し、高効率エネルギー移動による発光強度を増大させている。

論文審査の結果の要旨

ネオジムイオンは、近赤外領域に色純度が高く長寿命の発光を示し、理想的4準位エネルギー構造を有することから、レーザーの発光中心として知名度が高い。現在、ネオジムイオンの発光材料は無機ガラスや無機結晶を媒体として用いたものが主流であるが、これを有機系媒体とすれば、プラスチック光ファイバー、流体レーザー、有機希土類EL素子への応用展開が期待される。そのためには、発光特性の優れたネオジム錯体の創出が必要不可欠である。本論文は、有機溶液中のネオジム錯体から強発光を得るために、(1)ネオジムイオンの $f-f$ 電子遷移確率が向上する非対称配位子場を与える配位子設計、(2)エネルギー移動により間接的にネオジムイオンを励起できる配位子の設計・合成とそれら配位子を有するネオジム錯体の発光特性の評価をまとめたものである。得られた成果を要約すると以下の通りである。

- (1) ネオジムイオンに非対称配位子場を与えることで、 $f-f$ 禁制遷移を許容化することをねらいとした新規非対称型ネオジム(III)錯体を合成し、吸光特性、計算化学から錯体の非対称性を明らかにしている。また非対称配位子を用いて錯体内に非対称配位子場を誘起することで、光吸収過程の $f-f$ 電子遷移確率の向上による発光強度の向上に成功している。
- (2) 吸光アンテナとして機能する5種の含フッ素 β -ジケトナト配位子を用いてネオジム錯体とし、重THF溶液中、光増感剤として機能するこれら有機配位子を選択的励起することで、ネオジムイオンを直接励起した時に比べて10倍以上の光増感発光を得ている。また、励起配位子から中心ネオジムイオンへの分子内エネルギー移動の効率を量子収率測定から求め、錯体のエネルギー構造との相関を明らかにし、効果的にエネルギー移動を達成するためには、有機配位子の最低励起三重項エネルギーがネオジムイオンのアクセプターエネルギー準位に良く一致することが重要であることを明らかにしている。
- (3) (2)で得られた指針に基づき選出した、5,7-ジハロゲン化8-キノリノール配位子を有するネオジム錯体の光増感発光特性を検討し、配位子内で生成した励起三重項エネルギーがほぼ100%の効率でネオジムイオンにエネルギー移動していることを低温発光スペクトル測定から確認し、高効率エネルギー移動による有機媒体中での発光特性向上に成功している。

以上のように、本論文は、有機媒体中におけるネオジムイオンの発光特性向上のための分子設計指針を提案し、その実現に成功している。これらの成果は、希土類イオンを発光サイトとする有機系光変換素子の開発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。