

# 発光性希土類錯体の集積化を利用した界面デザインと

## 高機能センシング材料開発

### Design of luminescent thin film with self-assembling lanthanide complexes for functional sensing materials

大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻 講師 三枝 栄子

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University, **Eiko Mieda**

#### 要旨

3 価のランタノイドイオンは、f-f 電子遷移に由来する線幅の狭い、高輝度、長寿命など特徴的な発光特性をもつため、発光材料やバイオセンサーなどに応用されている。我々は、環状ポリアミンに疎水性のコレステル基を導入した両親媒性分子が水溶液中で自己会合してコロイド粒子を形成し、その疎水場の効果によってランタノイドイオンからの長寿命発光が実現できることを報告している。本研究では、両親媒性ランタノイド錯体を疎水性相互作用により集積膜として活用することを目的とし、発光による化学的・物理的環境の変化を可視化する機能性薄膜材料に向けた分子集積化と構造評価を行った。両親媒性配位子を Langmuir-Blodgett (LB) 法により気-水界面に単分子膜として集積し、pMAIRS 法による膜構造解析を行った。中心金属に Eu (III) を配位した両親媒性錯体は、わずか3層の分子厚みで発光を観測することに成功した。

#### 1. 背景

特定のゲストを選択的に認識する基質分子、すなわち分子認識素子の構築は、化学のみならず生物化学、医・薬学、環境・エネルギー科学など、様々な観点から広く注目を集めている。たとえば、酵素反応における基質選択性を人工的に模倣した分子認識システムを、高分子合成触媒や環境浄化触媒などテクノロジー分野に応用する試みが数多くなされてきた。人工酵素モデルをはじめとする基質選択性を発現する分子モデルの構築には、緻密な分子設計と複雑な超分子構造の合成が必要であり、さらに「鍵」となるゲストの構造・性質によってホストの「鍵穴」の形状をコントロールしなければならず、その組み合わせ方は膨大である。この問題を解決するアプローチのひとつ

として、機能性分子の集積化による超分子構造の構築が挙げられる。単分子では単一の機能しかもたない、あるいは分子認識能を持たない分子を、水素結合や配位結合など分子間相互作用により複合化・構造体を構築することで機能化を図るものである。我々はこれまでに、かさ高い疎水性官能基であるコレステル基を環状ポリアミンに導入した両親

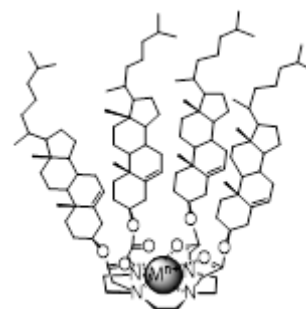


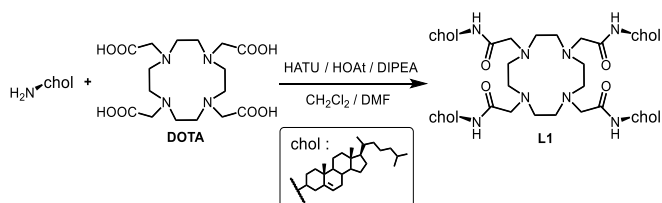
Fig. 1 Molecular structure of complex ML.

媒性配位子を独自に開発し様々な金属錯体の創出を報告している (Fig. 1)<sup>2)</sup>。この配位子は、水溶液中でベシクル状に自己会合することが特徴であり、疎水性の膜内へのダンシル-アミノ酸対掌体の不斉選択的な取り込みや、アキラルな色素への CD 誘起など、不斉認識場として機能した。さらに、Langmuir-Blodgett (LB) 法により気-水界面に膜状に集積し、膜に対する横からの圧力によって認識空間を微調整することで、水溶液から取り込まれるアミノ酸の D/L 選択性を反転させることも可能であった<sup>3), 4)</sup>。これらの知見から、自己集積薄膜が新たなイオン、分子認識素子や生体分子プローブとしての機能を発現する可能性を見出した。

本研究では、強い発光特性をもつユウロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を中心金属とする自己集積型発光性錯体を合成し、発光特性と分子・イオン認識能を併せもつ薄膜発光材料の開発を目指す。今回、両親媒性ランタノイド錯体の合成と、単分子膜の作製、および偏光多角入射分解 (pMAIRS) 赤外分光測定による膜構造解析を行った。

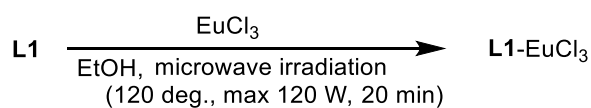
## 2. 実験

両親媒性配位子 **L1** の合成法を Scheme 1 に示す<sup>5)</sup>。アミノコレステロールと DOTA の縮合反応により **L1** を合成した。得られた配位子に対して等モル量のユウロピウム塩化物を加え、エタノール中、マイクロウェーブで加熱攪拌することで、対応する錯体 **L1-EuCl<sub>3</sub>** を定量



Scheme 1 Synthesis of **L1**.

的に得た (Scheme 2)。得られた錯体は、NMR、質量分析、元素分析にて同定した。



Scheme 2 Synthesis of lanthanide complex.

単分子膜の形成には単分子膜形成装置を用いた。水面に試料のクロロホルム/メタノール溶液を展開し、その後側方からバリアを移動させて面積を小さくし、分子にかかる圧力と面積の関係 ( $\pi$ -A 曲線) を測定した。単分子膜をシリコン基板上に転写し、pMAIRS 法による薄膜の分子構造評価を行った。pMAIRS 法は、基板上に平行/垂直な方向の IR スペクトルに分離することが可能であり、薄膜中の分子配向状態を定量的に評価することができる。今回は **L1**、**L1-EuCl<sub>3</sub>** 錯体を用いた単分子膜の分子配向性について解析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 固体状態の配位子 **L1** と錯体 **L1-EuCl<sub>3</sub>** の ATR 法による IR スペクトル解析

得られた配位子 **L1** と錯体 **L1-EuCl<sub>3</sub>** について、粉末状態で ATR 法による IR スペクトル測定を行った (Fig. 2)。置換基に由来する吸収帯を確認するため、コレステロール単体も測定し、それぞれのシグナルを比較した。**L1** と **L1-EuCl<sub>3</sub>** のスペクトルにおいて、1500–1750  $\text{cm}^{-1}$  の領域にコレステロール単体のスペクトルには見られないシグナルが現れており、その波数からもアミド基に由来するピークであると帰属できた。また、コレステロールには 1056  $\text{cm}^{-1}$  において C-OH の変角振動に由来する大きなバンドが見られ、OH の存在を示している。

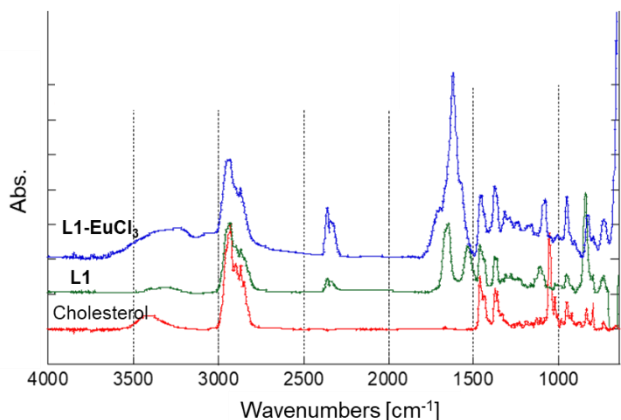


Fig. 2 IR (ATR) spectra of L1, L1-EuCl<sub>3</sub>, and cholesterol.

### 3-2. 配位子 L1 と錯体 L1-EuCl<sub>3</sub> の水面上単分子膜作製と pMAIRS 法による転写膜の IR スペクトル解析

配位子 L1 と錯体 L1-EuCl<sub>3</sub> を用いて単分子膜形成について検討を行った。溶液の濃度はすべて 0.53 M に調整した。いずれの試料を用いた場合でも表面圧-面積等温曲線 ( $\pi$ -A 曲線) が観測でき、気-水界面において単分子膜を形成していることが確認された (Fig. 3)。分子が横から圧力をかけられているときの、親水部を底とした場合に分子が立ち上がり始める面積を極限面積と言ひ、 $\pi$ -A 曲線の勾配に圧力 0 の点を外挿することで求められる。また、圧縮過程で急激な圧力低下が起こる点を膜が崩壊した点として、その時の面積と圧力を測定した。

極限面積について、それぞれの挙動を比較すると、L1 は L1-EuCl<sub>3</sub> に比べ低面積であった。金属が配位していない状態ではコンフォメーションに柔軟性があり、分子間のパッキングが良いためであると考えられる。膜崩壊の面積について考察すると、L1-EuCl<sub>3</sub> は、L1 に比べて大きい値を示した。膜の安定性は配位子のみの方が高いことがわかった。

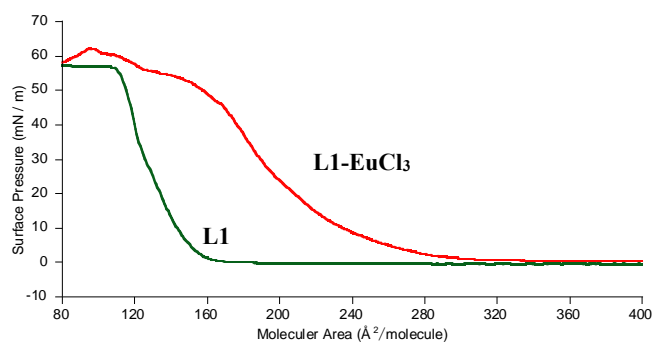


Fig. 3  $\pi$ -A Isotherms of L1, L1-EuCl<sub>3</sub> at 25 °C.

単分子膜を基板へ転写し、膜構造について評価した。単分子膜形成装置を利用して、シリコン基板へ単分子膜の転写を行った。水面にクロロホルム/メタノール混合溶媒で溶かした試料を展開し、溶媒を揮発させた。水面上分子を圧縮し単分子膜にかかる圧力を一定に保ちながら、基板を引き上げることで均一な単分子膜をシリコン基板に転写した。

薄膜中の分子配向性について、pMAIRS 赤外分光測定を行った。この測定法は、面内 (In Plane) 方向と面外 (Out of Plane) 方向のそれぞれを別々に測定した IR スペクトルを得ることができる。一般的に、赤外分光測定で面内/面外スペクトルを得るには二種類の基板(赤外線透過基板・金属基板)を用いて、透過法と反射吸収法の二回測定を行わなければならない。しかし、pMAIRS 法によって 1 枚の赤外透過基板を赤外光に対して傾けて配置、複数の入射角で透過分光分析を行うことで面外/面内のスペクトルを同時に得ることができる。L1 および L1-EuCl<sub>3</sub> 単層膜の pMAIRS スペクトルから、1 分子層でも解析に十分な強度を持っていることが分かった。スペクトルの詳細について考察する。L1 の IR スペクトルにおいて、3800–3200 cm<sup>-1</sup> に水の配位に由来する OH の吸収が見られた。1651 cm<sup>-1</sup> にアミド I の C=O 伸縮が面内方向に強く出ており、1547 cm<sup>-1</sup> にアミ

ドIIのNH変角が面外方向に強く出ていることがわかった。これより、**L1**の単分子膜には分子配向性があることを明らかとした。膜中の大部分の分子のC=O結合は基板に対して平行な方向を向き、N-H結合は基板に対して垂直な方向を向いていると考えられる。また、水素結合の影響によって分子の向きがより固定化されて、面内・面外でのスペクトルに配向性が見られたのではないかと考えている。**L1-EuCl<sub>3</sub>**のスペクトルより、3800–3200 cm<sup>-1</sup>にOHピークは観測されなかった。粉末状態では水の吸収が観測されたが、単分子膜には水の配位はないことが示された。また、1627 cm<sup>-1</sup>、1574 cm<sup>-1</sup>におけるアミドI、アミドIIのスペクトルに強度の差がなくなった。**L1**とは異なり、**L1-EuCl<sub>3</sub>**の単分子膜には分子配向性がないことが示唆された。さらに、アミドIはC=OがEuに配位することで、ピークが低波数側にシフトした。C=Oの電子密度が減少し、単結合に近い性質になっていることが考えられる。

これらの結果から、この圧縮圧の条件下においては、**L1-EuCl<sub>3</sub>**の単分子膜は配向性の制御が困難であることがわかった。成膜条件をさらに精査したうえで単分子膜を作製することで、分子配向や分子間の空間制御が可能であると考えている。

最後に、石英基板上にLB膜を積層し、発光スペクトル測定を行った。微弱ながら、3層の積層膜でEu(III)由来の発光を観察することに成功し、薄膜で発光検出が可能であることを明らかとした。さらに積層させることで、センシング材料として用いるために十分な発光強度が得られるのではないかと期待している。

#### 4. まとめ

本研究では、自己集積型配位子**L1**を有するランタノイド錯体**L1-EuCl<sub>3</sub>**の合成とそれらの単分子膜作製について検討し、単層膜中の分子配向状態をpMAIRS法を用いて評価した。**L1**においてはアミド基の部分に配向性が見られたことから、分子配向性のある単分子膜が作製できたことがわかった。しかし、**L1-EuCl<sub>3</sub>**において配向性が見られなかったことから、さらなる成膜条件の検討を行うことが必要であると考えている。将来的に、バルクで多様なゲストを検出する発光材料に発展できるのではないかと期待している。

#### 謝辞

本研究は、大阪市立大学大学院理学研究科の上野眞子氏、三宅弘之准教授、篠田哲史教授、京都大学化学研究所の長谷川健教授、下赤卓史助教との共同研究で実施しました。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) (a) Ariga. K. *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2019, **20**, 52. (b) Ariga. K. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5800.
- 2) (a) S. Shinoda *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3967. (b) S. Shinoda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2017, **90**, 739.
- 3) T. Michinobu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14478.
- 4) T. Mori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12868.
- 5) S. Shinoda *et al.*, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3967.

#### 成果発表

- 1) 機能性薄膜蛍光体を指向した自己集積型希土類錯体の薄膜化と蛍光特性、上野眞子・三枝栄子・三宅弘之・篠田哲史、第100回日本化学会春季年会、IPC-084, 2020. 3.22.