

# 金属錯体の異核複核化による高機能化



唐島田 龍之介

## 1 はじめに

原子番号 57~71 (La~Lu) の元素はランタニドと呼ばれ、発光材料や磁性材料など様々な分野で応用されている。ランタニドの分析化学的な利用としては発光プローブや磁気共鳴画像法 (MRI) のコントラスト剤への応用が多く挙げられる。本稿では特にランタニド錯体に注目して述べる。発光プローブではエネルギー移動発光を示すアンテナ配位子と組み合わせた発光プローブが多く開発されている。この発光はストークスシフトが大きく、ランタニド由来の先鋭な発光帯、長寿命発光という特徴から、時間分解測光を用いた高感度なイメージングへの応用がなされている。一方、MRI のコントラスト剤では、配位子として 1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン-1,4,7,10-四酢酸 (DOTA) やジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) といった骨格を基にした Gd (III) 錯体が専ら開発されている。

このようなランタニド錯体の応用の中でさらなる高機能化を目指した設計として、異核複核錯体の設計が挙げられる。特に、発光性のランタニドを複数有する異核複核錯体であれば、ランタニドイオン間でのエネルギー移動 (f-f communication) による高機能化が期待できる。これは無機固体中において多く報告されており、f-f communication が生じる系では高い励起準位のランタニドから低い励起準位のランタニドへのエネルギー移動によるダウンシフティング (DS) の他に、エネルギーの低い光子から連続的なエネルギー移動によるアップコンバージョン (UC) や一つのランタニドから二つのランタニドへのエネルギー移動によるダウンコンバージョン (DC) といった非線形光学特性が報告されている (図 1)<sup>1)2)</sup>。本誌でも曾我らにより無機固体系での f-f communication を利用した研究が報告<sup>3)4)</sup>されている通り、発光プローブとして興味深い性質である。DS であればより生体透過性の高い長波長の発光を効率よく得ること、UC では生体透過性の高い長波長で励起して可視光による観測、DC では理論上量子収率が 100 % を越えることで高感度なイメージングといった高機能化が期待できる。異核複核錯体で上記の特性を利用できれば分子系での応用が期待される。

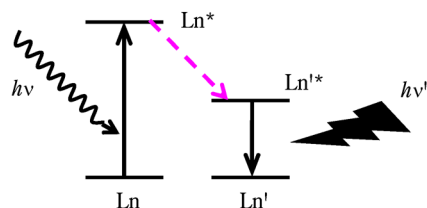
錯体系での f-f communication の実現には大きく二つ課題がある。一つは f-f communication の効率に関する

Hetero- and Polynuclear Complexes Can Improve the Properties of Metal Complexes.

## ・ f-f communication の種類

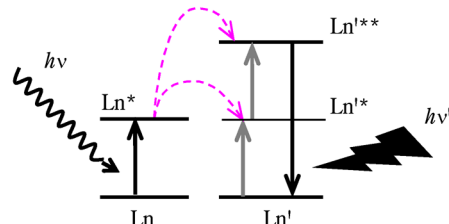
### ダウンシフティング (DS)

Ln から Ln' へのエネルギー移動



### アップコンバージョン (UC)

Ln から Ln' への多段階のエネルギー移動



### ダウンコンバージョン (DC)

1つの Ln から 2つの Ln' へのエネルギー移動

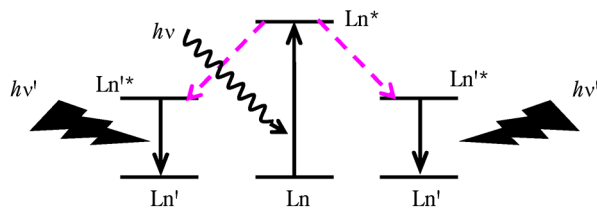


図 1 f-f communication によるランタニド間エネルギー移動の概要

ことである。すなわち、溶媒や有機配位子骨格由来の X-H 振動 (X=C, O, N) による失活を抑制することとエネルギー移動効率を高めるためにランタニド間距離を近接させるといった課題である。振動失活の影響の大きさは無機固体と比べるまでもなく影響は多大であるが、ランタニド間距離の制御は配位子の設計によって可能であり、錯体系の利点といえる。もう一つは目的の異核複核錯体を選択的に合成することである。設計には速度論的アプローチと熱力学的アプローチが挙げられる<sup>5)</sup>。速度論的アプローチは主に 2 種類あり、速度論的に安定な 2 種類の単核錯体を有機合成によって結合する方法と、配位部位が二つ以上ある配位子で一つの配位部位へ配位させて速度論的に安定な錯体を形成した後、空き配位座にさらに異種金属イオンを配位させる方法である。熱力学的アプローチでは、配位子と異種金属イオンを同時に混合配位子中の配位部位の選択性を利用して熱力学的に最も安定な異核錯体を得る手法である。

本稿では、f-f communication の効率や異核複核錯体の設計という課題をクリアし、難しいとされてきた錯体系による分子レベルでの f-f communication を達成した研究を通し、ランタニド錯体の新たなプローブ特性が実現してきた例について紹介する。

## 2 f-f communication を示す異核複核錯体

最初に異核錯体による分子レベルでの UC 発光を達成した例として Piguet らの報告がある<sup>6)7)</sup>。Piguet らは中

心に三座、両端に二座の配位部位を持つ配位子 **L1** を設計し、中心で Er(III) に、両端で Cr(III) に配位した異核三核錯体  $\{\text{CrErCr}(\text{L1})_3\}$  を合成した (図2)。この錯体は、三分子の **L1** が自己組織化的にらせん状に金属イオンに配位しており、中心部では9配位、両端では6配位の金属イオンが結合できる。このことから、配位数の大きな Er(III) が中心に、通常6配位の Cr(III) が両端に結合し、中心金属の配位数によって熱力学的に安定な金属イオンの配置へ制御を可能にしている。また、錯形成の際は Cr(II) を使用し、合成後に酸化して Cr(III) とすることで速度論的に安定な錯体となっている。この  $\text{CrErCr}(\text{L1})_3$  は、アセトニトリル中の約 30 K という超低温においてではあるが、Cr(III) の電子遷移 ( ${}^2\text{E} \leftarrow {}^4\text{A}_2$ ) に相当する近赤外励起により、Er(III) へエネルギー移動することで Er(III) 中心の UC 発光の観測に成功している。これは、Cr(III) の脱励起 ( ${}^2\text{T}_1, {}^2\text{E} \leftarrow {}^4\text{A}_2$ ) が長寿命であることや Er(III) が配位子に完全に囲まれて高い振動子の失活から保護されたこと、アクセプターの Er(III) がドナーの Cr(III) と近距離 (8.872, 8.811 Å) に配置されたことによる Cr(III)  $\rightarrow$  Er(III) の高効率なエネルギー移動による多段階励起によって達成されている。

Piguet らの報告は Cr(III) と Er(III) による d-f 金属系の例であったが、ランタニド錯体による分子系での UC として Charbonnière らが精力的に研究を進めている。サイクレン骨格ベースの配位子を用いた Er(III) 単核錯体の二量化を利用した報告<sup>8)</sup> やピピリジンベースにリン酸基を導入した配位子を用いた Yb(III) 単核錯体と Tb(III) の自己組織化錯体の報告<sup>9)</sup> などが挙げられるが、本稿では  $\text{H}_2\text{O}$  中で異核複核錯体の UC 発光に成功した報告<sup>10)</sup> について紹介する。Charbonnière らは環状アミン骨格を基にリン酸基を持つピリジン基を連結した配位子 **L2** を設計した (図2)。**L2** はアミン窒素とピリジン窒素とリン酸基の酸素原子がランタニドと配位結合した単核錯体を形成し、ここにさらにランタニドを添加すると配位していないリン酸基の酸素原子とさらに錯形成し、二つの単核錯体でランタニドを挟み込むような自己組織化錯体  $\{(\text{LnL2})_2\text{Ln}'_x, x=1, 2\}$  を形成する (図2)。水溶液中で Yb(III) の単核錯体と異種 Ln' として Tb(III) を用いた自己組織化錯体  $\{(\text{YbL2})_2\text{Tb}_x, x=1, 2\}$  で Yb(III) の直接励起による近赤外励起 (980 nm) で Tb(III) の UC 発光を観測し、水溶液中での分

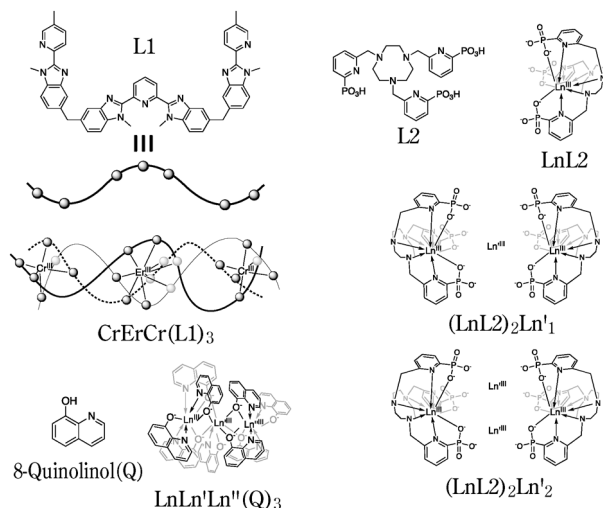


図2 各配位子および異核複核錯体の構造

子レベルの UC に初めて成功した。今後は水溶液中での自己組織化錯体の組成を制御し、単一の異核複核錯体の生成・UC 発光の検討が望まれる。

一方、複雑な配位子設計を用いずにランタニド間エネルギー移動を報告した例として Artizzu らの報告がある<sup>11)</sup>。前述の UC とは異なり、DS による f-f communication であるが、配位子設計の視点や曾我らが本誌でも述べているような長波長の近赤外光の利用の有用性を考慮して紹介する。Artizzu らは、8-キノリノール (Q) を配位子として用い、アンモニアを含む水溶液中でランタニドと混合することで異核複核錯体 ( $\text{Er}_x\text{Yb}_{3-x}\text{Q}_9$ ) が形成することを見いだした。各ランタニド間距離は非常に近接しており (3.414, 3.407 Å)、ほとんど 100% に近い Yb  $\rightarrow$  Er エネルギー移動が実現している。この報告は異核複核錯体の固体中での物性ではあるが、キノリノールのようなありふれた配位子であっても合成条件によっては複核錯体が形成し、f-f communication を示すことは、異核複核錯体の設計に従来報告されてきた配位子の中にも大きな可能性を持つものと期待される。

### 3 まとめ

難しいと考えられてきた錯体系での f-f communication ないしは UC 発光が実現してきており、分子レベルでの応用が近づいている。配位子設計においては、化学者独自のアイデアによって設計した配位子から既に知られている身近な配位子まで様々な可能性が期待される。応用に向けて実用性を考慮すると、量子収率の向上やターゲティング能の付与など様々なアップグレードがますます進んでいくことが期待される。

### 文献

- 1) F. Auzel : *Chem. Rev.*, **104**, 139 (2004).
- 2) B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11081 (2009).
- 3) 曾我公平 : *ぶんせき*, **2012**, 37
- 4) 上村真生, 曾我公平 : *ぶんせき*, **2019**, 114.
- 5) N. Iki : *Supramol. Chem.*, **23**, 160 (2011).
- 6) L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kitilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet : *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4108 (2011).
- 7) Y. Suffren, D. Zare, S. V. Eliseeva, L. Guénée, H. Nozary, T. Lathion, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet : *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26957 (2013).
- 8) A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, Z. Liu, W.-T. Wong, W.-K. Wong, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière : *Nat. Commun.*, **7**, 11978 (2016).
- 9) N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière : *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1456 (2017).
- 10) A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière : *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1568 (2019).
- 11) F. Artizzu, F. Quochi, L. Marchiò, C. Figus, D. Loche, M. Atzori, V. Sarritzu, A. M. Kaczmarek, R. V. Deun, M. Saba, A. Serpe, A. Mura, M. L. Mercuri, G. Bongiovanni, P. Deplano : *Chem. Mater.*, **27**, 4802 (2015).



唐島田 龍之介

(Ryunosuke KARASHIMADA)

東北大学大学院環境科学研究科 (〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 468-1)。東北大学大学院環境科学研究科博士課程後期3年課程。博士 (学術)。<現在の研究テーマ>異核ランタニド錯体の創製と分析化学への応用。<趣味>弓道。  
E-mail : karashimada@tohoku.ac.jp