解　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔5〕，153–157（2014）

三次元空間制御による発光性希土類錯体ポリマーの創成

長谷川靖哉*,†

*北海道大学大学院工学研究院　北海道札幌市北区北13条西8丁目（〒060-8628）
† Corresponding Author, E-mail: hasegaway@eng.hokudai.ac.jp

（2014年1月14日受付，2014年2月4日受理）

要　　旨

未来の光学材料を指向した発光性の希土類錯体ポリマーを報告する。この希土類錯体ポリマーは希土類イオンと有機配位子によって構成され，1）結晶粉砕により発光するトリボ発光体，2）熱耐久性と強発光特性を合わせもつ発光体（未来の光学材料を指向した発光体），3）温度センシング機能を示す新型発光体（航空宇宙開発のための感温性発光体）を作ることができる。発光性の希土類錯体ポリマー（配位高分子）は光科学技術の新分野を切り拓く鍵となることが期待される。

キーワード：希土類，配位高分子，発光

1. はじめに

光科学技術は現代の情報通信分野や計測分野および医療・環境・エネルギー変換分野を支える重要な領域である。光科学技術の進展は21世紀社会の快適生活と密接にリンクしている。この光科学技術をさらに発展させるためには，光のもつ特性を自在に操る光機能物質の学術研究が鍵となる。光機能物質の新しい学術研究展開を行うため，われわれは希土類元素に注目している。希土類元素を用いた機能材料は幅広い産業・技術の基盤となっており，発光材料としての利用が現在盛んに行われている。その特筆すべき性能は希土類がもつ「f軌道」に由来する。このf軌道の科学はおもに物理学分野および電子工学分野などで展開されてきた。しかし，f軌道の光機能を支配する配位子場効果はあまり知られていなく，遷移金属のd軌道に比べて未解明な部分が多い。

この希土類は光機能材料の透明化が大きなブレークスルーを与えるものと期待されている。透明な希土類元素材料としては光磁気特性を示す希土類ドープ結晶やガラス材料などが実用化されているが，これら希土類材料を分子化することができればプラスチック材料などへの分散性や透明化など新しい光学材料の可能性を大きく押し広げることが期待される。さらに，希土類の分子レベル配位構造と光機能の相関を解明することはf軌道の機能解明において重要であり，「光物理化学」発展に大きく貢献すると考えられる。未来の光機能物質創成およびf軌道の機能解明を目指して，われわれはこれまで希土類イオンと有機配位子（ホスフィンオキシドとヘキサフルオロアセチルアセトナト配位子）で構成される発光性の希土類錯体を報告し，その配位構造の低振動化および非対称化が強発光特性に重要であることを報告してきた（図-1および2：発光量子収率は世界最高値）[1-5]。

一方，金属イオンと架橋配位子からなる配位高分子は特異的な立体構造を形成することから，新しい機能性物質として盛んに研究が行われている。この架橋配位子に機能を付与することができれば，新たな光機能物質の開発が期待できる。本誌では，希土類イオンと有機配位子から構成される新しい三次元空間制御型の希土類錯体ポリマー（配位高分子）の構築と光機能を紹介する。

2. トリボルミネッセンスを示す希土類錯体ポリマー[6]

物質に機械的刺激を与えることにより発光する現象をトリボルミネッセンスと呼ぶ。このトリボルミネッセンスはフランシス・ベーコンによって発見され，彼は砂糖の結晶を粉砕することで青白い発光を目視で観察している。その後，さまざまな有機物質および金属錯体を用いたトリボルミネッセンス物質の探求が行われてきた。このトリボルミネッセンスは結晶が割れるときに発生するピエゾ電流が起因すると報告されており，そのピエゾ電流の発生は結晶空間群に大きく依存すると考えられる。

われわれは反転中心をもたない非対称な結晶空間群がピエゾ電流の発生に重要と考え，さらに結晶粉砕による機械的刺激を増幅するためには，分子同士を連結・集積したポリマー構造の形成が重要と考えた。これらの着眼点を基に，特異な幾何学構造を有するホスフィンオキシド配位子と発光性希土類錯体を連結した希土類錯体ポリマーを合成した（図-3）。この物質のX線構造解析を行った結果，その結晶空間群は非対称な（反転中心をもたない）cc群に属することが明らかになった。また，希土類イオンとポスフィンオキシド配位子が一次元につながったポ

〔氏名〕はせがわ　やすちか
〔現職〕北海道大学大学院工学研究院 教授
〔趣味〕お酒を楽しむこと
〔経歴〕1994年静岡大学大学院工学研究科修士課程修了。1994年新日本理化㈱研究員。1997年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了（博士（工学））。1999年大阪大学大学院工学研究科助手。2005年奈良先端科学技術大学院大学助教授。2010年より現職。2004年日本希土類学会奨励賞受賞，2013年光化学協会賞受賞。2013年度日本化学会学術賞受賞。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material