



異核金属錯体による分子系アップコンバージョン発光

唐島田龍之介 Ryunosuke KARASHIMADA

アップコンバージョン (UC) 発光は長波長の光を短波長の光に変換する興味深い光学現象である。この特性を活かしたバイオイメージングやバイオセンシングなどの生体系への応用を目指し、一分子で UC 発光を示す分子系 UC 材料として異核金属錯体が期待されている。本稿では、2011 年に初めて異核金属錯体による分子系 UC 発光の観測に成功した報告を皮切りに、現在まで報告されている溶液中で UC 発光を示す分子系 UC 材料となる異核金属錯体の開発に関する研究について紹介する。

はじめに

アップコンバージョン (UC) 発光とは、励起光に低エネルギーの光 (長波長光) を用いて発光として高エネルギーの光 (短波長光) が得られる現象である^{1, 2)}。これによって、近赤外 (NIR) 光を紫外・可視 (UV-Vis) 光へ変換することが可能となり、特に生体系への応用においては試料由来の自家蛍光や励起光由来の光散乱を抑制した SN 比の高いイメージング・センシングが期待できる。ランタニド (Ln) は、ラダー状のエネルギー準位を持つことと中間励起状態が長寿命である 4f 電子を持つため、特に無機固体を中心としたバルク材料に異なる Ln をドーピングした系が UC 材料として多数報告されているが、生体応用に向けた研究ではこれらをナノ粒子化して用いられているため、安定性・再現性・毒性といった課題が残る。そのため、溶液中において一分子で UC 発光を示すことができる分子系 UC 材料として金属錯体の開発が期待されるが、錯体の設計に加えて水分子などの溶媒や配位子の X-H 振動失活 (X=O, C, N) の影響が非常に大きく、溶液中での分子系 UC 発光の実現は固体系に比べて極めて困難である。本稿では、励起光を吸収する sensitizer と発光中心となる activator を組み合わせた UC 機構 (図 1) を基に異核金属錯体を設計し、溶液中での分子系 UC 発光を実現した報告について紹介する。

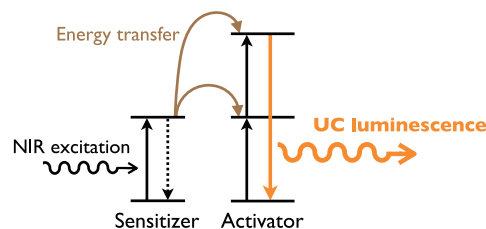
からしまだ・りゅうのすけ

福島大学人間発達文化学類 准教授

〔経歴〕2016 年東北大学大学院環境科学研究科博士課程後期 3 年の課程修了、博士 (学術)。同大学大学院環境科学研究科助教を経て、26 年より現職。〔専門〕分析化学、錯体化学。〔趣味〕弓道。
E-mail: karashimada@educ.fukushima-u.ac.jp



(a) エネルギー移動 UC (ETU) 機構



(b) 協同増感 (CS) 機構

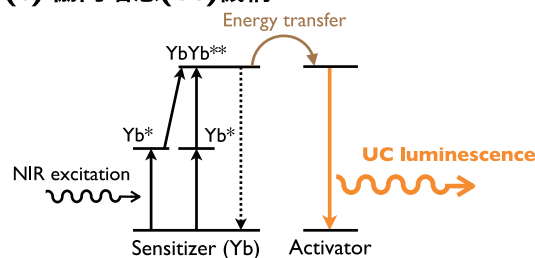


図 1 UC 発光の機構

アップコンバージョン発光を示す異核金属錯体

異核金属錯体による UC 発光は C. Piguet らが 2011 年に初めて報告した³⁾。3 つの金属イオンにらせん状に三分子配位する配位子 **L1** を用い、Ln の Er(III) と d 電子を持つ遷移金属の Cr(III) を組み合わせた d-f 異核金属錯体 (Cr-Er-Cr 錯体、図 2) を設計し、約 30 K の凍結アセトニトリル中という条件ではあるが、NIR 光の照射によって Cr(III) から Er(III) へのエネルギー移動 UC (ETU) 機構での UC 発光を報告した。最近では L. J. Charbonnière らが Ru(II) と Yb(III) からなる d-f 異核金属錯体 (RuYb₃ 錯体) を設計し、アセトニトリル中で NIR 光の照射により Yb(III) から Ru(II) への協同増感 (CS) 機構による UC 発光を報告している⁴⁾。

異なる Ln のみからなる f-f 異核金属錯体についても分子系 UC 発光が報告されている。特に Charbonnière

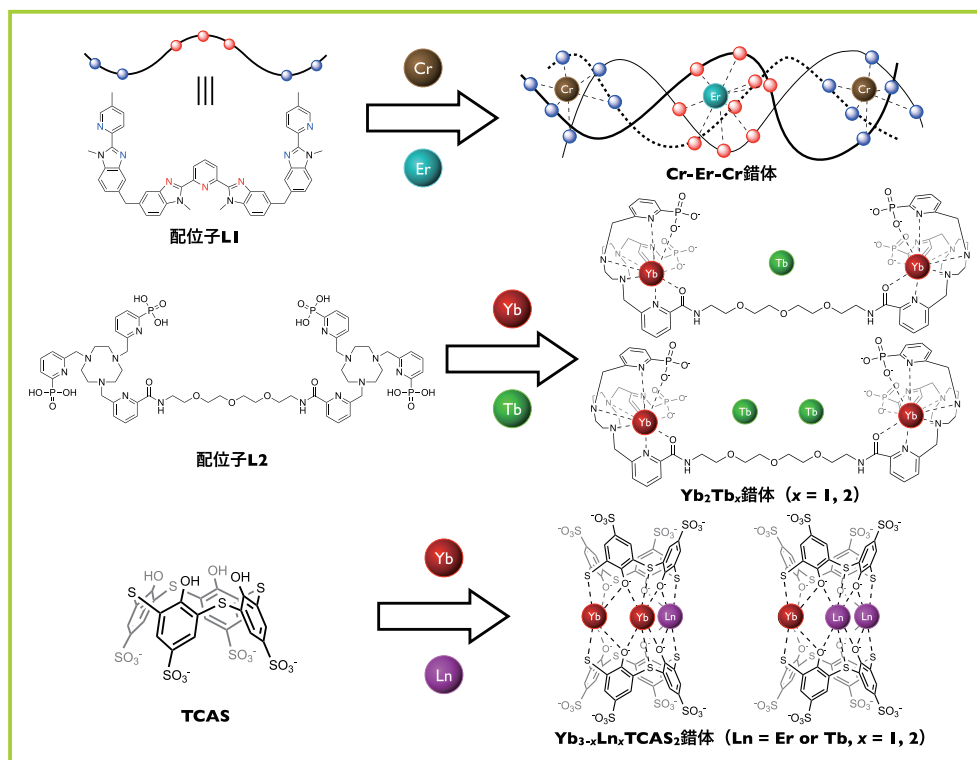


図2 溶液中でUC発光を示す異核金属錯体の例

らはリン酸基を有する配位子を用いて室温・水溶液中のUC発光の観測に初めて成功している。最近では、末端にリン酸基を持つ配位部位をエチレングリコールリンカーで連結した配位子を設計し、2つのYb(III)を配位させた二核錯体にTb(III)が配位してf-f'異核金属錯体の混合物(Yb₂Tb_x錯体, x=1, 2, 図2)が形成され、NIR光の照射によりYb(III)からTb(III)へのCS機構による室温・水溶液系でのUC発光を報告した⁵⁾。また、筆者らのグループでは水溶性のチアカリックス[4]アレーン-p-テトラスルホン酸(TCAS)を用い、Yb(III)とEr(III)もしくはTb(III)共存下で錯形成することでf-f'異核金属錯体の混合物(Ln_{3-x}Yb_xTCAS₂錯体, Ln=Er or Tb, x=1, 2, 図2)が生成し、NIR光の照射によりYb(III)からEr(III)へのETU機構、Yb(III)からTb(III)へのCS機構による室温・水溶液系でのUC発光を報告した⁶⁾。一方、M. Murugesuらは複雑な配位設計を用いず、多数のLnを有するクラスター構造を持つ多核Ln錯体をMolecular Cluster Aggregate (MCA)と呼び、これを異核化してUC発光を観測している。最近では6-クロロ-2-ピリジノールのような二座配位子を用いることで20核のMCA(Ln₂₀ MCA)を見だし、Yb(III)とTb(III)を含むf-f'異核金属錯体({Tb₁₀Yb₁₀} MCA)でNIR光の照射によりYb(III)からTb(III)へのCS機構によるUC発光を示し、この発光寿命の温度依存性を利用した温度計測への応用を報告している⁷⁾。

おわりに

本稿では分子系UC材料として溶液中でUC発光を

示す異核金属錯体を紹介した。このほかにもいくつか報告例はあるが²⁾、水溶液系への展開には異核金属錯体の水溶性や安定性、水分子による失活などの理由から非常に限られており、多くの研究はアセトニトリルやメタノールなどの有機溶媒系での調査である。一方、f-f'異核金属錯体の設計においてはLnの化学的性質の類似性から組成や配位サイトの厳密な制御が困難であるため、これまでの研究は様々な組成比や配置異性体の混合系での調査にとどまっている。これは溶液中の異核金属錯体の分析法がエレクトロスプレーイオン化質量分析に限られており、目的の組成の異核金属錯体が存在することしか評価できず、定量性も低いことに起因する。したがって、異核金属錯体の組成に加え、各Lnの配位サイトまで制御した選択的合成法の開発や定量的な分離分析法の開発が必要である。これらを両立した異核金属錯体の開発が進められることで、異核金属錯体による溶液中での分子系UC材料の研究が発展し、生体系への応用などに広がっていくことが期待される。

- 1) F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 139.
- 2) L. J. Charbonnière, A. M. Nonat, R. C. Knighton, L. Godec, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 3048.
- 3) L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 4108.
- 4) R. C. Knighton, L. K. Soro, W. Thor, J.-M. Strub, S. Cianféroni, Y. Mely, M. Lenertz, K.-L. Wong, C. Platas-Iglesias, F. Przybilla, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 13356.
- 5) L. Godec, R. C. Knighton, N. Hamon, W. Thor, K.-L. Wong, R. Tripiet, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 31187.
- 6) R. Karashimada, K. Musha, N. Iki, *Chem. Commun.* **2025**, 61, 5110.
- 7) D. A. Gállico, M. Murugesu, *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 15413.