

報 文

## 4-ヒドロキシピリジン-2,6-ジカルボン酸-ランタノイド(III)錯体の生成反応とエネルギー移動発光挙動

高橋 伸幸<sup>1</sup>, 斎藤 伸吾<sup>2</sup>, 星野 仁<sup>®1</sup>

Formation reactions and photophysical parameters of highly luminescent lanthanoids(III) complexes with 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid

Nobuyuki TAKAHASHI<sup>1</sup>, Shingo SAITO<sup>2</sup> and Hitoshi HOSHINO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579

<sup>2</sup> Kitami Institute of Technology, 165, Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido 090-8507

(Received 12 May 2003, Accepted 25 June 2003)

For the purpose of finding ligand designing strategy for lanthanoids energy-transfer luminescence, formation reactions of 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid (chelidamic acid, CDA) with terbium(III) and europium(III) ions in aqueous solution were investigated. A luminescent complex species having 1 : 3 stoichiometry was formed at pH 8.4 ~ 11.6. Those complexes were hydrolyzed by more alkaline solution. The relative quantum yield of Tb(III)-CDA complex at pH 11.6 was 0.636 ( $\lambda_{em} = 544$  nm) on a quinine sulfate basis. The luminescence lifetimes of Tb(III)-CDA were calculated as 1.02 ms at pH 8.4 and 1.55 ms at pH 11.6. The luminescence intensities of Tb(III) and Eu(III)-CDA complexes increased from pH 9 to 11 with the deprotonation degree of the 4-hydroxyl group on the complexes. The deprotonated Ln(III)-CDA complex species possibly has a resonance structure of the pyridone type, which would contribute to the highly enhanced luminescence intensity. Detailed photophysical data in terms of photoexcitation and the triplet energy level (low temperature phosphorescence) are given.

**Keywords :** energy-transfer luminescence ; terbium ; europium ; complex ; chelidamic acid.

### 1 諸 言

ランタノイド {Ln(III)} イオンの特徴の一つに、特有の f-f 遷移に基づく発光現象がある。Ln(III) イオンは直接励起して発光させることができるが、f-f 遷移は本来禁制であるのでモル吸光係数が非常に低く、発光の効率は小さい。しかし、モル吸光係数の大きな配位子を持つ Ln(III) 錯体においては、強い発光を観測できる場合がある<sup>1)</sup>。それらの錯体においては、光吸収により生じる配位子の励起一重項状態から、系間交差による励起三重項状態へと至った後、Ln(III) イオンの f 軌道へエネルギー移動

して f-f 遷移により光放射失活する<sup>2)</sup>。テルビウム {Tb(III)} イオンの場合は可視領域に 4 本の鋭い発光ピークが現れ、544 nm の発光ピークが最も強く、ユウロピウム {Eu(III)} イオンの場合は 2 本の鋭い発光ピークが現れ、616 nm の発光ピークが最も強い。この発光はピークが鋭く、ストークスシフトが大きいので励起光の影響を除去することが容易であり、また、長発光寿命であるため、時間分解測光法により妨害蛍光との識別が可能である。これらの特徴から、Ln(III) 錯体は生化学プローブ及び蛍光材料として利用されている。

Ln(III) イオンと錯形成するエネルギー移動発光用配位子は、1) モル吸光係数が大きく、2) 励起一重項状態から励起三重項状態への系間交差の効率が高いこと、及び 3) Ln(III) イオンとの安定度定数が高いことが望まれる<sup>3)</sup>。

<sup>1</sup> 東北大学大学院環境科学研究科: 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07

<sup>2</sup> 北見工業大学工学部: 090-8507 北海道北見市公園町 165

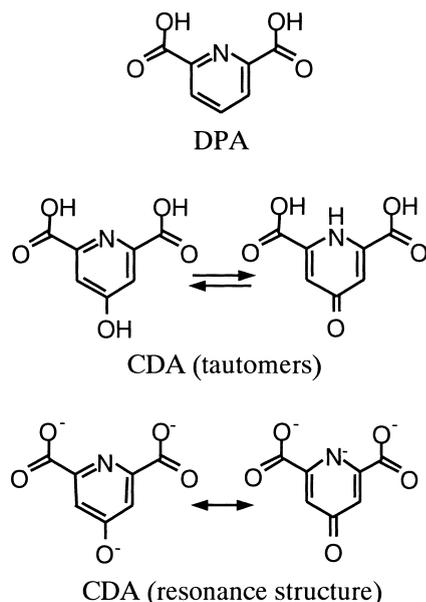


Fig. 1 Tautomers and resonance structure of ligands

Tb(III) イオン及び Eu(III) イオンの発光を増強する配位子としては、 $\beta$ -ジケトンなどの二座配位子<sup>4)5)</sup>、ピリジン-2,6-ジカルボン酸 (ジピコリン酸, DPA) (Fig. 1) などの三座配位子<sup>6)~9)</sup>、ポリアミノカルボン酸などの多座配位子がある<sup>10)11)</sup>。二座あるいは三座配位子の Ln(III) 錯体の安定度定数は小さいが、Tb(III) イオン及び Eu(III) イオンの発光に対してよい増感配位子となる。例えば、Tb(III) イオンの発光は、DPA 錯体においてアコイオンのそのの 1000 倍以上に増強され、同様に Eu(III) イオンの発光もジケトンキレートにおいて増感される。EDTA あるいはジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) のようなポリアミノカルボン酸配位子の Ln(III) 錯体の安定度定数は非常に高いが、これに光吸収部位として芳香環を付与しても、芳香環と金属イオンとの距離が離れているため、発光の増感効率は低い場合が多い<sup>10)</sup>。また、Ln(III) イオンの配位圏に水分子が存在すると、特に Eu(III) イオンの励起状態は O-H 振動へ更にエネルギー移動して消滅する<sup>12)</sup>。そのため、水分子を第一配位圏から極力排除するために、Ln(III) イオンの配位数 (8~9) をすべて DPA などの配位子で満たす必要がある。

三座配位子である DPA は Ln(III) イオンと 1 : 3 錯体を形成し、強く発光する優れた配位子である<sup>13)</sup>。そこで、Ln(III)-DPA 錯体よりも更に強く発光する配位子を探索する目的で、DPA の 4 位にヒドロキシル基を持つ、4 ヒドロキシピリジン-2,6-ジカルボン酸 (ケリダム酸, CDA) (Fig. 1) を検討した。CDA は DPA と同様に、2 つのカルボキシル基及びピリジン環の窒素原子で金属イオンに結合する三座配位子として働き、Ln(III) イオンと 1 : 3 錯体を生成

することが予想される。加えて CDA は高 pH 領域においてヒドロキシル基のプロトンが解離し、生ずる化学種は共鳴構造を持つ可能性がある (Fig. 1)。この共鳴構造においては、電子がピリジン環内に流入し、窒素上の電子密度を高めることによって、エネルギー移動に基づく発光機構に強く影響する可能性を持つものと推測した。

本研究では、Ln(III)-CDA 錯体の吸収・発光スペクトル、モル吸光係数、発光量子収率、発光寿命、励起三重項エネルギー準位などの光物性を測定し、錯形成条件と発光特性の関係を明らかにして、Ln(III) イオンのエネルギー移動発光に対する増感機構の提案と配位子の設計指針を得ることを目的とした。

## 2 実 験

### 2.1 試薬の調製

Tb(III) イオン及びサマリウム {Sm(III)} イオンは、和光純薬製 99.9% 塩化物を、Eu(III) イオンは Aldrich 製 99.9% 塩化物を少量の塩酸及び 2 回蒸留水に溶解し、約 pH 2 の  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  (M) 溶液とした。また、DPA は東京化成製、CDA は Aldrich 製を用い、少量の水酸化ナトリウム及び 2 回蒸留水に溶解し  $0.01 \text{ M}$  溶液とした。緩衝溶液は和光純薬製 Good's Buffer (MES, MOPS, TAPS, CHES, CAPSO, CAPS) を 2 回蒸留水に溶解し、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  溶液とした。硫酸キニーネ  $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  硫酸溶液は関東化学製キニーネ硫酸二水和物を  $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  硫酸に溶解し、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  溶液とした。

### 2.2 装置

分光光度計は、日立製 U-3200 型自記分光光度計を用い、測定には光路長 1 cm の 2 面透過性石英セルを用いた。蛍光光度計は日本分光製 FP-750 型分光光度計を用い、バンドパスは励起側、発光側共に 5 nm に設定した。光路長 1 cm の四面透過性石英セルを用い、励起光及び 2 次光を除去するために、試料と発光側分光器の間の光路に 350 nm のショートカットフィルターを挿入した。また、補正励起スペクトル及び補正発光スペクトルの測定には、日立製日立 850 分光光度計を用いた。補正装置のマニュアルに従い、光量子計 (濃厚ローダミン B エタノール溶液) により励起側の補正を、拡散子及び 2 次標準光源 (タングステンランプ) により発光側の補正を行った。バンドパスを励起側、発光側共に 5 nm に設定した。発光寿命の測定は、SLM-AMINCO 製 AMINCO-BOWMAN series2 Luminescence spectrometer を用い、キセノン励起光源をパルス点灯モードとして測定を行った。バンドパスを励起側、発光側共に 4 nm に設定した。

### 2.3 実験操作

吸光度及び発光強度の測定は 0.01 M Ln(III) イオン水溶液, 0.01 M 配位子, 塩酸を所定量ビーカーに取り, 2 回蒸留水で 250 ml とし, 最終的に約 pH 1 の溶液を調製した. 吸光度測定では Ln(III) イオン濃度は  $2.0 \times 10^{-5}$  M, 配位子濃度は  $8.0 \times 10^{-5}$  M とし, 発光強度測定においては Ln(III) イオン濃度は  $2.0 \times 10^{-6}$  M, 配位子濃度は  $4.0 \times 10^{-5}$  M とした. pH 測定後溶液の一部を駒込ピペットでセルに取り, 吸光度及び発光強度を測定した後, 水酸化ナトリウムを加え所定の pH にした. 同様にして pH 12 付近まで操作を繰り返して, pH-吸光度曲線あるいは pH-発光強度曲線を作成した. 発光量子収率の測定は, 硫酸キニーネ  $5.0 \times 10^{-2}$  M 硫酸溶液の蛍光量子収率を基準としたときの相対値として求めた. 一定濃度の硫酸キニーネ  $5.0 \times 10^{-2}$  M 硫酸溶液及び Ln(III) 錯体溶液を一定の励起波長, 励起光強度で励起し, 補正スペクトル測定により波数積分値を算出した. 硫酸キニーネ  $5.0 \times 10^{-2}$  M 硫酸溶液の蛍光量子収率は 0.55 とし, 励起波長 200 nm から 390 nm の間では一定であると見なした<sup>14)15)</sup>. 発光寿命の測定は, 装置 (AMINCO-BOWMAN) のりん光測定モードを利用して行った. すなわち, パルス光で試料を繰り返し励起して, その発光減衰曲線を記録し, 1 次減衰プロットの解析により錯体の発光寿命を算出した. 7 W キセノンランプを用い, パルス間隔を 20 ms とした. 励起三重項エネルギー準位は, Gd(III) 錯体の低温りん光スペクトルから 0-0 遷移バンドを推測して決定した. Gd(III) イオン濃度は  $1.7 \times 10^{-4}$  M, 配位子濃度は  $5.0 \times 10^{-4}$  M とし, 77 K (液体窒素) において測定を行った. Tb(III) イオンの定量は, 所定量の CDA 溶液に塩化ナトリウム水溶液, 水酸化ナトリウム水溶液, Tb(III) イオン水溶液を順に加え, 2 回蒸留水を加えて所定濃度の溶液を調製して発光強度を測定した. Tb(III) イオン濃度は  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-11}$  M, CDA 濃度は  $1.0 \times 10^{-5}$  M とし, 水酸化ナトリウムを加えて pH 11.6 とした.

## 3 結果及び考察

### 3.1 錯形成反応挙動の予備的調査

Ln(III) イオンを Tb(III), Eu(III), Sm(III) イオン, 配位子を CDA とし, その混合溶液の発光強度を測定した. 配位子が CDA の場合, Tb(III), Eu(III) 錯体は強く発光したが, Sm(III) 錯体はほとんど発光しなかった. なお, これら Ln(III)-CDA 錯体の吸収スペクトルの形状は一致したため, 錯形成反応は同様に起こっている. 本研究では, 強く発光した Tb(III)-CDA 錯体及び Eu(III)-CDA 錯体の錯形成反応及びエネルギー移動発光特性を検討した.

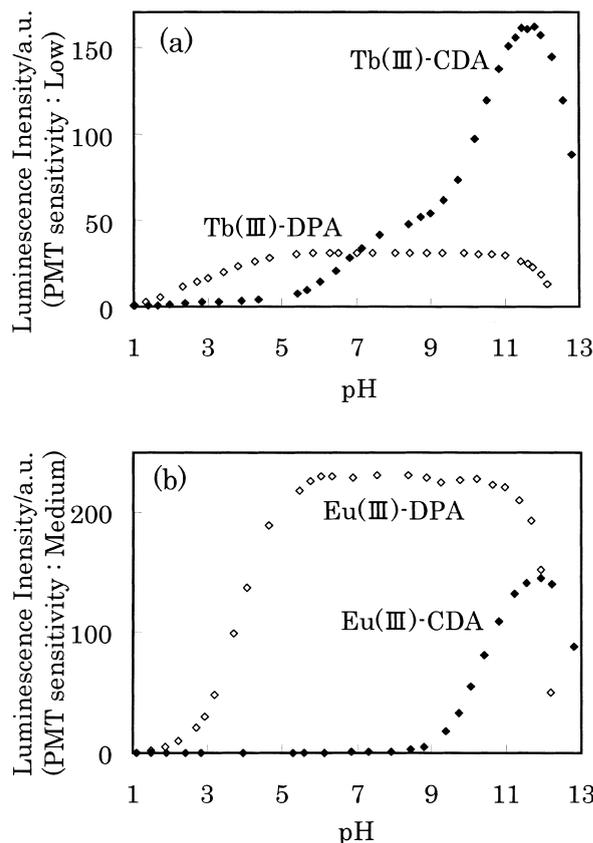


Fig. 2 Effect of pH on the Ln(III) complexes fluorescence

(a) Tb(III) complex: Tb(III)  $2.0 \times 10^{-6}$  M, DPA  $4.0 \times 10^{-5}$  M, CDA  $4.0 \times 10^{-5}$  M;  $\lambda_{ex}$ : 271 nm;  $\lambda_{em}$ : 544 nm. (b) Eu(III) complex: Eu(III)  $2.0 \times 10^{-6}$  M, DPA:  $4.0 \times 10^{-5}$  M, CDA:  $4.0 \times 10^{-5}$  M;  $\lambda_{ex}$ : 271 nm;  $\lambda_{em}$ : 616 nm

### 3.2 発光スペクトル及びその pH 依存性

Ln(III)-CDA 錯体の pH 11.6 の励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した. Tb(III) 及び Eu(III) 錯体の励起スペクトルの形状は一致したことから, 発光の励起は配位子に依存している. また, 発光スペクトルの発光ピークはそれぞれ Ln(III) イオン特有であり, Tb(III) イオンの場合は 544 nm, Eu(III) イオンの場合は 617 nm に最大の発光ピークが出現する. この結果より, 両錯体の発光はエネルギー移動によるものと分かる. Tb(III)-CDA 錯体の発光強度は, Eu(III)-CDA 錯体のその約 3.5 倍である. Ln(III)-CDA 錯体の吸収スペクトルの形状が一致していることから判断して, この発光強度の相異は CDA の励起三重項エネルギー準位から f 軌道への分子内エネルギー移動効率の相異が原因であるものと考察した.

Fig. 2 に, Ln(III)-CDA 錯体及び Ln(III)-DPA 錯体の発光強度の pH 変化を比較した結果を示す. Tb(III)-DPA 錯体の発光強度は pH 6.0~10.0 の間で一定になっているのに対し, Tb(III)-CDA 錯体では pH 5.0 から徐々にその発

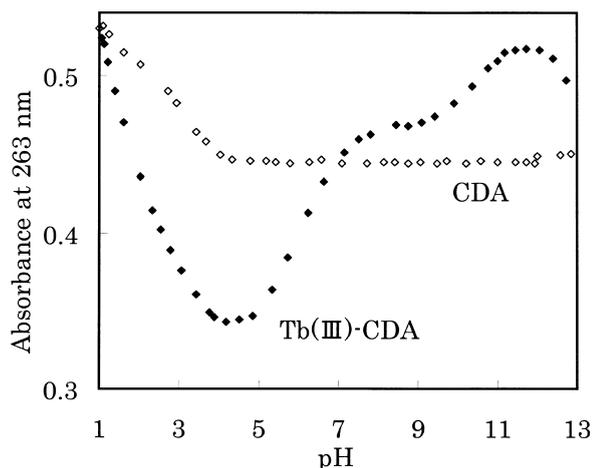


Fig. 3 Effect of pH on the Tb(III)-CDA complex absorbance at 263 nm

Tb(III):  $2.0 \times 10^{-5}$  M; CDA:  $4.0 \times 10^{-5}$  M

光強度が増加し、pH 9.0 から更に急激に増加し、pH 11.6 において最大となり、その値は Tb(III)-DPA 錯体の約 4 倍である。pH 11.6 以上における発光の急激な減少は、Tb(III)錯体の加水分解によるものと推測した。また、Eu(III)-DPA 錯体は Tb(III)-DPA 錯体と同様に、pH 6.0～10.0 の間で発光強度が一定になっているのに対し、Eu(III)-CDA 錯体では pH 9.0 から急激に発光強度が増加し、pH 11.9 において最大となることが分かった。

### 3.3 錯体組成

Fig. 2 に示した Ln(III)-DPA 錯体は pH 6.0～10.0 において、1:3 錯体を形成することが確認されている<sup>13)</sup>。そのため、発光強度はその範囲において一定である。そこで、Tb(III)-CDA 錯体について、様々な pH においてモル比法を用いて錯体組成を決定したところ、pH 8.4～10.6 において 1:3 錯体であることが確認された。このことは pH 9 付近の急激な発光強度の増大は、錯体組成変化とは関係のないことを示している。Tb(III)-ヒドロキソ錯体の生成によって錯形成反応が定量的に進行しないことから、発光強度が最大であった pH 11.6 においては、モル比法を用いて錯体組成を確認することができなかった。一方、Eu(III)-CDA 錯体では、錯体内に配位している水分子による O-H 振動へのエネルギー移動失活が原因で、発光強度測定を用いるモル比法によって組成を決定することは困難であった。

Fig. 3 に Tb(III)-CDA 錯体の吸光度の pH 変化を示す。ここでは、最も解析しやすい波長 (263 nm) の吸光度を示した。決定した錯体組成に基づいて、配位子 CDA 自身の吸光度変化と比較して考えると、pH 1.0 から pH 8.3 までの吸光度変化は、錯形成反応に対応するものである。ま

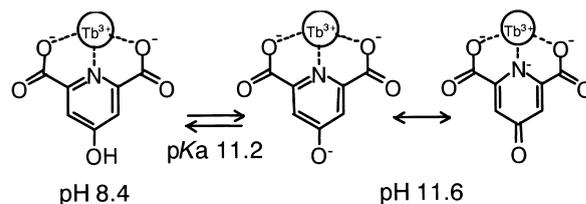


Fig. 4 Resonance structures of Tb(III)-CDA complex at pH 11.6

た、pH 8.3～9.0 の間で吸光度がほとんど変化していないことから、pH 8.3 以上では 1:3 錯体が定量的に生成しているものと結論される。更に pH 9.0～11.6 において再び吸光度が変化しているが、錯体組成に変化がないのであるから、これは Tb(III) イオンに配位している CDA の OH 基のプロトン解離に基づく錯体の吸光係数の増大によるものと推測した。最後に pH 13.5 においては、錯体の吸光度は配位子のみのそれに一致することから、錯体が定量的に分解したものと推察した。

### 3.4 錯体の推定構造

ここで、pH 9.0～11.6 における吸光度の変化を、CDA の OH 基のプロトン解離に基づくものとし、酸解離定数を計算したところ、1 プロトン解離を仮定すると  $pK_a$  11.2 となり、 $[Tb(cda)_3]$  の 3 つ OH 基のプロトンのうち 1 つが解離したという結果となった。Fig. 4 に  $[Tb(cda)_3]$  の錯体構造を示す。pH 8.4 における  $[Tb(cda)_3]$  はプロトン解離していないが、pH 11.6 における  $[Tb(cda)_3]$  は 1 つのプロトンが解離している構造となり、プロトン解離した錯体は、共鳴構造を持つことが予測できる。この共鳴構造の寄与により  $-O^-$  上の電子がピリジン環内に流入し、エネルギー移動発光効率を高めたと考えられることができる。

Fig. 5 に、pH 8.4 及び 11.6 における Tb(III)-CDA 錯体の吸収スペクトル及び非補正励起スペクトルを示す。吸収スペクトルを比較すると、pH 8.4 ではピークが 278 nm であるのに対し、pH 11.6 ではそのピークは小さくなり、短波長側に新しいピークが出現した。両者の形状が異なっていることから、錯体の構造が変化していることが示唆される。一方、非補正励起スペクトルを比較すると両者ともピークが 271 nm にあり、スペクトル形状はほぼ等しい。これらの結果から、pH 8.4 では Tb(III)-CDA 錯体の 278 nm の吸収ピークは無放射遷移の確率が高く、本質的な励起バンドは 271 nm の吸収ピークに由来するものと考えられることができる。

### 3.5 光物理定数

Tb(III) 及び Eu(III)-CDA 錯体の光物理定数を Table 1

に示す. Ln(III)-CDA 錯体について, pH 8.4 及び 11.6 の光物理定数を比較した. 本研究で得られた [Tb(cda)<sub>3</sub>] の発光量子収率 ( $\phi = 0.636$ ) は水溶液中の値としては極めて大きい. この値を超えるものには Tb(III)-テトラアザトリフェニレン誘導体錯体に関する  $\phi = 0.67$  があるが<sup>16)</sup>, その測定媒体は水を含まないアセトニトリルである. Ln(III)-CDA 錯体は高 pH では, 発光量子収率が Tb(III) 錯体の場合は約 3 倍, Eu(III) 錯体の場合は約 50 倍に増加

している. pH 8.4 における Eu(III)-CDA 錯体の場合, 配位している水分子の影響が大きいためエネルギー移動効率が低下し, ほとんど発光しなかったものと考察した. pH 11.6 における Tb(III)-CDA 錯体の発光寿命 ( $\tau$ ) は 1.55 ms であり, pH 8.4 における値 ( $\tau = 1.02$  ms) より長いことが分かった. Gd(III)-CDA 錯体の低温りん光スペクトルから, 励起三重項エネルギー準位 ( $T_1$ ) は 23100~24800  $\text{cm}^{-1}$  の範囲にあり, pH の変化 (pH 8.34~11.6) に依存しないことが明らかとなった. ここで, f-f 遷移の放射遷移速度は pH に依存しないと考え, 高 pH における発光寿命の増加は f-f 無放射遷移速度の減少に起因すると推察した. [Eu(cda)<sub>3</sub>] は pH 11.6 においては 1.37 ms という長い発光寿命を示したが, pH 8.4 においては発光強度が小さいため, 発光寿命は測定できなかった.

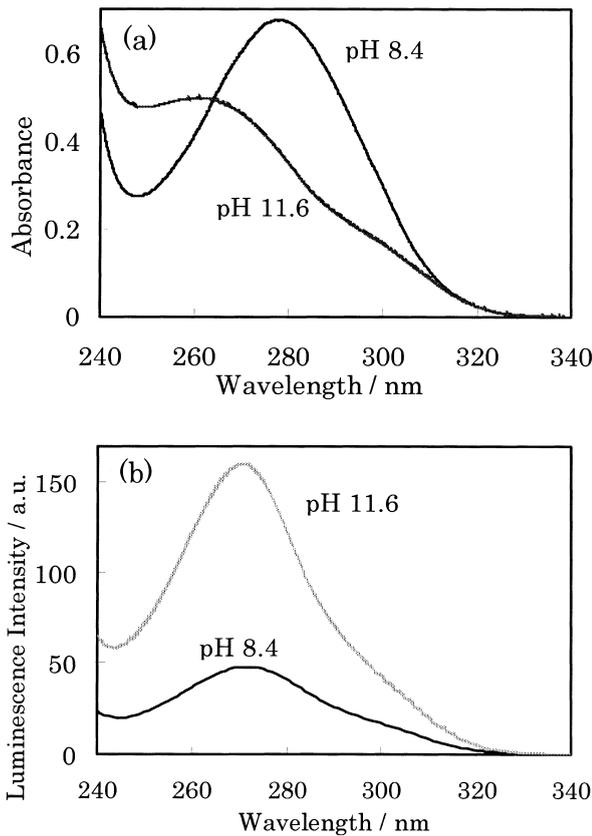


Fig. 5 Absorbance and uncorrected excitation spectra of Tb(III)-CDA complex

(a) Absorbance spectra: Tb(III)  $2.0 \times 10^{-5}$  M, CDA  $8.0 \times 10^{-5}$  M. (b) Uncorrected excitation spectra: Tb(III)  $2.0 \times 10^{-6}$  M, CDA:  $4.0 \times 10^{-5}$  M;  $\lambda_{em}$ : 544 nm

### 3.6 定量試薬への応用

CDA を用いる Tb(III) イオンの定量に関する予備的な検討を行う目的で, Tb(III) イオンの検量線を作成した.  $1.0 \times 10^{-9}$  M よりも低濃度領域では, Tb(III) 錯体の 544 nm の発光ピーク上に CDA の蛍光が重なり, 検量線は上方へ湾曲する. pH 11.6 における検出限界 ( $S/N = 3$ ) は,  $1.0 \times 10^{-9}$  M であった.

Tb(III)-CDA 錯体を高 pH 領域で定量的に形成させるためには, 大過剰の CDA を共存させておく必要があるが, ブランク蛍光が増大し Tb(III) イオンの定量限界が悪化する. その解決法の一つは時間分解測光法であり, ms レベルの寿命をもつ Tb(III)-CDA 錯体と ns レベルの CDA 蛍光は, この方法によりそれぞれのシグナル分離が可能となり, Tb(III)-CDA 錯体の極めて大きな発光量子収率を考えると, 本法の適用により  $10^{-12}$  M レベルの検出限界が得られるものと期待される. また, 本研究で得た CDA 錯体に関する知見から, 配位子設計の指針として, CDA 上の -OH の酸解離平衡を酸性側へシフトさせる分子デザインの可能性が得られる. 本研究で利用した CDA に見られるようなピリジン-ピリドン型の互変異性体は, 高機能エネルギー移動発光用配位子の設計のための基本配位子構造と

Table 1 Absorption and luminescence properties of Ln(III) complexes

Complexes	pH	$\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\phi$	$\tau/\text{ms}$	$T_1 \text{ level}/\text{cm}^{-1}$
Tb-CDA	8.4	2.24 (271 nm)	0.231	1.02	23100-24800
Tb-CDA	11.6	2.09 (271 nm)	0.636	1.55	
Eu-CDA	8.4	2.24 (271 nm)	0.002	—	
Eu-CDA	11.6	2.08 (271 nm)	0.109	1.37	
Tb-DPA	8.4	1.52 (271 nm)	0.249	2.04	
Eu-DPA	8.4	1.51 (271 nm)	0.157	1.50	
Tb-DPA <sup>a)</sup>	9.2	1.28 (275 nm)	0.21	2.25	
Eu-DPA <sup>a)</sup>	9.2	1.53 (271 nm)	0.12	1.65	

a) ref.3

なりうることが期待される。

本研究の一部は文部科学省「21世紀COEプログラム，大分子複雑系未踏化学」研究費で行われた。記して感謝します。

### 文 献

- 1) W. R. Dawson, J. L. Kropp, M. W. Windsor: *J. Chem. Phys.*, **45**, 2410 (1966).
- 2) S. Sato, M. Wada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1955 (1970).
- 3) M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodoriguez-Ubis, J. Kankare: *J. Luminescence*, **75**, 149 (1997).
- 4) A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov: *J. Luminescence*, **91**, 49 (2000).
- 5) Y. Matsuda, S. Makishima, S. Shionoya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1513 (1968).
- 6) J. B. Lamture, Z. H. Zhou, A. S. Kumar, T. G. Wensel: *Inorg. Chem.*, **34**, 864 (1995).
- 7) N. Arnaud, E. Vaquer, J. Georges: *Analyst*, **123**, 261 (1998).
- 8) J. B. Lamture, T. G. Wensel: *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4141 (1993).
- 9) B. S. Panigrahi: *J. Alloys and Compounds*, **334**, 228 (2002).
- 10) S. Saito, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1817 (2000).
- 11) M. Xiao, P. R. Selvin: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7067 (2001).
- 12) W. D. Horrocks, Jr., D. Sudnick: *Acc. Chem. Res.*, **14**, 384 (1981).
- 13) T. D. Barela, A. D. Sherry: *Anal. Biochem.*, **71**, 351 (1976).
- 14) C. A. Parker, W. T. Rees: *Analyst*, **85**, 229 (1960).
- 15) J. N. Demas, G. A. Crosby: *J. Phys. Chem.*, **75**, 991 (1971).
- 16) E. B. van der Tol, H. j. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, F. j. Steemers, E. G. Kerver, W. Verboom, D. N. Reinhoudt: *Chem. Eur. J.*, **4**, 2315 (1998).

### 要 旨

ランタノイド {Ln(III)} 錯体のエネルギー移動発光用配位子として，4-ヒドロキシピリジン-2,6-ジカルボン酸 (ケリダム酸, CDA) を検討した。テルビウム {Tb(III)} 及びユウロピウム {Eu(III)}-CDA 錯体の錯形成条件及び発光特性に関する検討の結果，pH 8.4～11.6 において生成する 1:3 錯体が発光種であり，Tb(III)-CDA 錯体の相対発光量子収率は pH 11.6 において 0.636 ( $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$ ) であった。また，その発光寿命は pH 8.4 において 1.02 ms，pH 11.6 において 1.55 ms であった。Tb(III) 及び Eu(III)-CDA 錯体の発光は pH 9.0 から急激に増大するが，それは 4位のヒドロキシル基のプロトン解離に対応している。プロトン解離した Ln(III)-CDA 錯体には共鳴構造が存在することが予測され，この共鳴構造の寄与により発光強度が増大したものと推察した。Tb(III) 及び Eu(III)-CDA 錯体の光物理定数を測定し，錯形成反応及びエネルギー移動発光特性を検討した。