

## 特異な八配位構造を有する希土類錯体の光物性評価

(北大院工\*, 北大院総化\*\*) 長谷川靖哉\*, 宮田康平\*\*

【序】Eu(III)錯体は f 軌道の電子遷移に基づく赤色発光を示すことから、ディスプレイや光学デバイス用材料として近年盛んに研究されている。この Eu(III)錯体の発光は磁気双極子遷移( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ )及び電気双極子遷移( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )から構成され、電気双極子遷移に由来する発光スペクトル形状は配位環境に大きく依存することが知られている。我々は希土類錯体の配位子構造を低振動化および非対称化させることで、それらの発光量子収率や放射速度定数が増大することを報告してきた<sup>1),2)</sup>。

希土類錯体は一般に 8 から 12 配位の構造を形成することが知られている。しかし、その幾何学配位構造と発光特性の相関についてはあまりよく知られていない。本研究では希土類錯体の幾何学配位構造と発光特性の相関を明らかにするため、ホスフィンオキシド二座配位子の化学構造が異なる 2 種類のユーロピウム錯体  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  と  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  ( $\text{t-Bu-xantpo}$ ) を合成した (図 1)。ここでは、これら 2 種類の希土類錯体の幾何学構造と発光特性の相関について報告する。

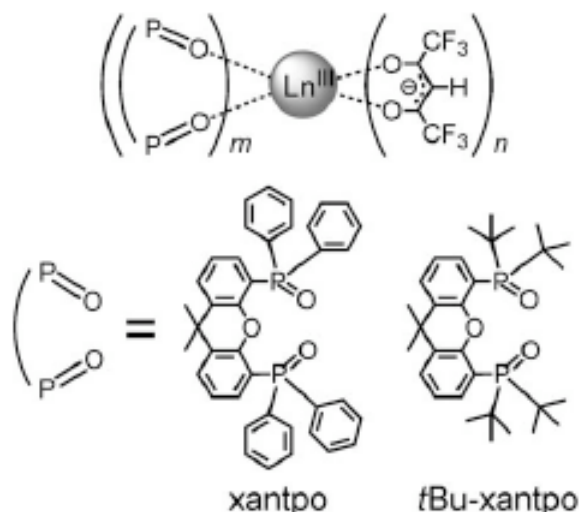


Fig. 1 Chemical structures of  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$ .

【実験】 $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  および  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  錯体 (hfa: hexafluoroacetylacetonato) は、ホスフィンオキシド二座配位子 (xantpo, t-Bu-xantpo) と  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  錯体を methanol 中で加熱攪拌して合成した。これらの Eu(III)錯体は IR、NMR、ESI-MS、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定を行った。重水素化アセトン中における Eu(III)錯体の吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命および発光量子収率測定を行い、光物性を評価した。さらに、得られた発光量子収率および発光寿命から放射速度定数および無放射速度定数を算出した。

【結果と考察】各 Eu(III)錯体の X 線結晶構造解析の結果、 $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  錯体は、ホスフィンオキシド配位子と hfa 配位子がそれぞれ 2 分子から構成される 8 配位型スクウェア・アンチプリズム構造であることがわかった。一方、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$

錯体はホスフィンオキシド配位子が 1 分子、hfa が 3 分子から構成される 8 配位型トリゴナル・ドデカヘドロン構造を有することが明らかとなった。

スクウェアアンチプリズム構造の対称性は  $D_{4d}$  であるのに対し、トリゴナルドデカヘドロン構造の対称性は  $D_{2d}$  であることから、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  錯体は  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  錯体に比べて対称性の低い配位構造を形成していることが明らかとなった<sup>3</sup>。

次に、それぞれの  $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の 465 nm 励起 ( $\text{Eu}(\text{III})$  イオン由来の  $4f-4f$  遷移)

による重水素化アセトン溶液中の発光スペクトル測定を行った。 $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の  $f-f$  電子遷移に基づく 578 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ )、592 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ )、613 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )、650 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ )、698 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ) の発光が観測された。各  $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の発光量子収率および発光寿命測定から放射速度定数 ( $k_r$ ) および無放射速度定数 ( $k_{nr}$ ) を求めた。その測定結果を Table 1 に示す。

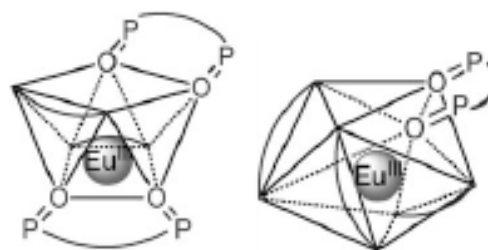


Fig. 2 Geometrical structures of  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$ .

Table 1 Photophysical properties of  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$

	$\Phi / \%$	$\tau_{\text{obs}} / \text{ms}$	$k_r / \text{s}^{-1}$	$k_{nr} / \text{s}^{-1}$
$\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$	55	1.3	$4.4 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2$
$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$	67	1.2	$5.5 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$

[a] Emission quantum yields for  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes were determined by comparison with the integrated emission signal (550–750 nm) of  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{biphepo})]$  as  $\Phi=0.60$ . Excitation at 465 nm. Emission lifetime ( $\tau_{\text{obs}}$ ) of the lanthanide complexes were measured by excitation at 355 nm (Nd:YAG 3 $\omega$ ). [c] Radiative rate constants  $k_r = \Phi / \tau_{\text{obs}}$ . [d] Nonradiative rate constants  $k_{nr} = 1 / \tau_{\text{obs}} - k_r$ .

$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tBu-XANTPO})$  の  $k_r$  は  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{XANTPO})_2$  よりも高いことから、8-TDH 構造による配位構造の対称性の低下が放射過程を増大させることがわかった。一方、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tBu-XANTPO})$  の  $k_{nr}$  は溶媒の誘電率によらずほぼ一定値を示したことから、8-TDH 構造は 8-SAP に比べ強固な構造であることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1697-1702 (2003).
- 2) K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida and Y. Wada, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3029 (2007).
- 3) Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, H. Kawai and T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 803 (2008).
- 4) K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* **17**, 521-528 (2011).