

2C07

ユウロピウム(II)-シクロノナテトラエンサンドイッチナノクラスターの構造および発光特性

(慶大理工¹, JST-ERATO²) ○川崎健志郎¹, 杉山理恩¹, 辻 享志^{1,2}, 岩佐 豪^{1,2}, 角山寛規^{1,2}, 中嶋 敦^{1,2}

Structure characterization and photoluminescence property of europium (II) – cyclononatetraene sandwich nanoclusters

(Keio Univ.¹, JST-ERATO²) ○Kenshiro Kawasaki¹, Rion Sugiyama¹, Takashi Tsuji^{1,2}, Takeshi Iwasa^{1,2}, Hironori Tsunoyama^{1,2}, Atsushi Nakajima^{1,2}

【序】有機ランタノイド錯体は、ランタノイド金属の4f電子に由来する特異的な発光特性を有し、有機配位子との相互作用を介してその性質を制御できることから、機能性材料への応用が期待されている。当研究室では、ユウロピウム2価イオン(Eu²⁺)とシクロオクタテトラエニル(COT²⁻)が交互に一次元配列したEu-COT多層サンドイッチクラスターが気相中で生成することを発見し[1]、機能材料応用に向けた湿式大量合成の開発を進めている。これまでに、Eu-COTクラスターの最小単位である、[(DME)Li(COT)]₂Euおよび[(DME)Li(COT'')]₂Eu (COT'' = C₈H₆(SiMe₃)₂)の合成に成功している[2]。これらの化合物は赤から橙色の発光を示し、COTへ置換基(-SiMe₃)を導入することにより、発光波長(623 nm → 594 nm)はほとんど変化しないものの、蛍光量子収率は大きく向上する(2.4% → 21%)という特徴を示す。この化合物では、COT²⁻に加えて両端にLi⁺イオンを結合させてサンドイッチ構造を形成させている。

本研究では、有機ユウロピウムサンドイッチクラスターの配位環境による物性制御を目的として、Eu²⁺の両側を1価負イオンの有機配位子で終端したサンドイッチクラスターに着目し、COT²⁻と同じ10π電子系を有する9員環の平面型モノアニオンであるシクロノナテトラエニル(CNT⁻)を有機配位子として用いた(CNT)₂Euを合成し、その構造と発光特性を評価した。

【実験】反応は全てAr雰囲気下(酸素濃度1.0 ppm以下)で行い、溶媒は脱水・脱気したものをを用いた。テトラヒドロフラン(THF)中、カリウムによって9-メトキシビシクロ[6.1.0]ノナトリエンを開環させることでKCNTを合成した[3]。さらにTHF中で、KCNTとヨウ化ユウロピウムの配位子交換反応により(CNT)₂Euの橙色粉末を得た。

【構造評価】誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)を用いた定量分析から、(CNT)₂Euサンプルには38.5 wt%のEuが含まれており、(C₉H₉)₂Euの理論値(41.3 wt%)と比較的良好一致を示した。SQUIDを用いた磁化率の温度変化から求めた(CNT)₂Euの磁気モーメント(7.80 μ_B)はEu(II)の理論値(7.94 μ_B)とほぼ一致しており、全てのEuが+2価であることを確認した。図1に(CNT)₂Euのラマンスペクトルおよび密度汎関数法(DFT法)を用いたシミュレーションを示す。観測されたすべてのピークは、(CNT)₂Euサンドイッチ錯体の計算結果と対応しており、合成した錯体は図1に示したサンドイッチ構造をとっていると結論した。

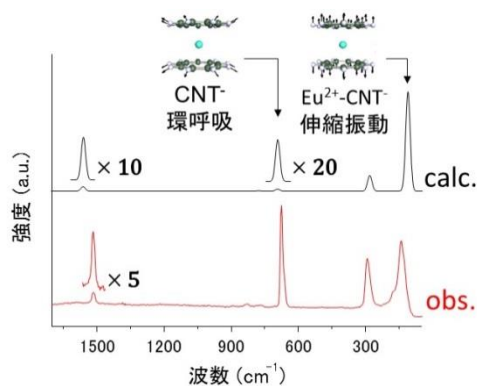


図1 (CNT)₂EuのRamanスペクトル

赤：実測値、
黒：DFT計算(B3LYP/def-SV(P))

【発光特性評価】図 2(a)に(CNT)₂Euおよび[(DME)Li(COT)]₂Eu(以下、Eu-COT)の、蛍光発光および励起スペクトルを示す。(CNT)₂Euは 516 nm の青緑色発光を示し、Eu-COT の発光に比べ 0.4 eV ブルーシフトしている。(CNT)₂Euの紫外可視吸収スペクトル(図 2(b))に現れる最も低いエネルギー側の吸収帯も、Eu-COT に比べて 0.4 eV シフトしていた。加えて、両者の吸収スペクトルは、時間依存 DFT 法による計算結果とよく対応している。理論計算から、いずれの場合においても、最も低いエネルギー側の吸収は 4f-5d_z 遷移に帰属でき、(4f)⁶(5d)¹状態が第一電子励起状態である。すなわち、図 2(a)の発光は、いずれも 4f-5d 許容遷移であり、4f および 5d 軌道のエネルギーが配位子場によって変化することでシフトしていると考えられる。両者での配位子場の違いを定性的に見積もるため、各最安定構造において配位子がつくる静電ポテンシャルを DFT 計算から求めた。図 3 は、z 軸方向ポテンシャル曲線であり、ポテンシャルが大きいほど電子の感じる静電反発が大きいことを示している。いずれの場合も中心付近のポテンシャルが高く、原点(Eu 原子位置)近傍に分布する軌道ほど不安定化が大きい。したがって、Eu の 4f および 5d_z 軌道は、定性的に図 4 のように変化する。すなわち、(CNT)₂Eu と Eu-COT のいずれの場合も Eu 原子の 4f、5d_z 軌道は配位子場によって不安定化するものの、4f 軌道の不安定化は Eu-COT で相対的に大きくなる。このように、価数を変えた有機配位子のつくる静電場と原子軌道の空間分布の違いによって、発光波長のブルーシフトが起きたと結論した。

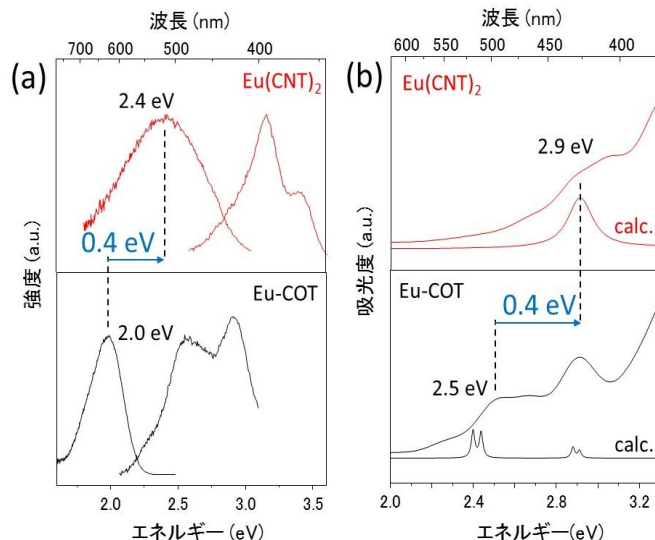


図 2 (CNT)₂Eu および Eu-COT の (a) 蛍光発光および励起スペクトル (b) 紫外可視吸収スペクトル

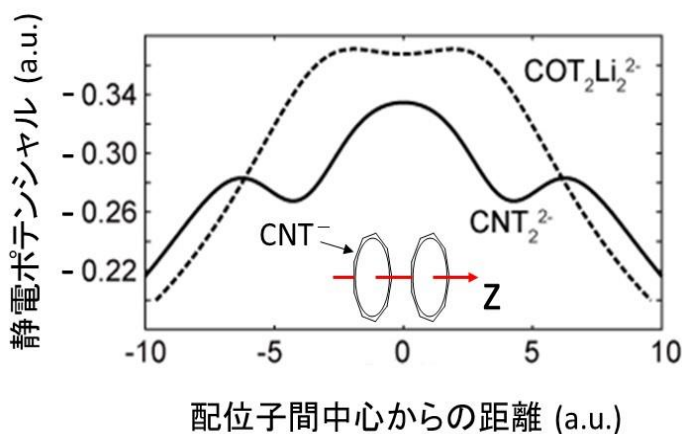


図 3 (CNT)₂Eu および Eu-COT の最安定構造において配位子がつくる静電ポテンシャル曲線

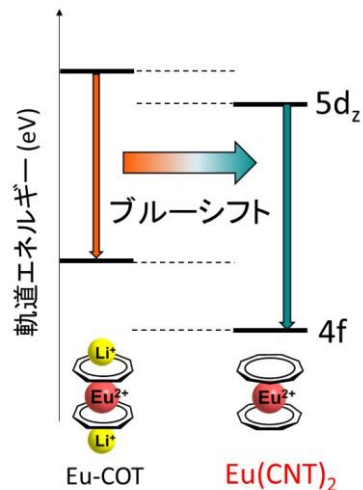


図 4 (CNT)₂Eu および Eu-COT の軌道エネルギー図

[1] N. Hosoya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 9.

[2] T. Tsuji *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595-596, 144-150.

[3] T. J. Katz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5194.