

3P074

有機ユウロピウム (II) サンドイッチクラスターの  
発光量子収率のサイズ変化の起源：エチレンジアミンの  
吸脱着による構造および発光特性変化

(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>KiPAS) ○安部 香菜子<sup>1</sup>、辻 享志<sup>1,2</sup>、角山 寛規<sup>1,2</sup>、  
中嶋 敦<sup>1,2,3</sup>

Origin of size-dependent photoluminescence quantum yield of  
organoeuropium (II) sandwich clusters: Change of structure and optical property induced  
by adsorption/desorption of ethylene diamine

(<sup>1</sup>Keio Univ., <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>KiPAS) ○Kanako Abe<sup>1</sup>, Takashi Tsuji<sup>1,2</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>,  
Atsushi Nakajima<sup>1,2,3</sup>

【序】2 価のユウロピウム (Eu) の有機金属錯体は、4f-5d 許容遷移による強い発光が近紫外から可視領域に観測され、配位子との軌道間相互作用を介してその性質を制御できることから、機能性材料としての応用が期待される。当研究室では、シクロオクタテトラエニル (Cot) およびそのビストリメチルシリル (TMS) 誘導体 (Cot<sup>''</sup>) を配位子として、単核の [Li(Cot)]<sub>2</sub>Eu および Eu(Cot) ユニットが一次元に積層した多層サンドイッチクラスターの合成に成功している [1,2]。TMS 基の導入による発光特性の変化が明らかにされた一方で、異なるサイズ間の発光特性の定量的な比較は、未だなされていない。一方、多層クラスターにおいて、エチレンジアミン (EDA) を作用させることで顕著な発光強度の増大が観測されている [1]。本研究では、配位子を介した Eu<sup>2+</sup> の 1 次元多層化に伴う発光特性の変化およびその起源の解明に向けて研究を行った。

【実験】合成は全て Ar 雰囲気下で行い、溶媒は脱水・脱気したものを用いた。Eu 金属を溶解させた液体アンモニア中に Cot<sup>''</sup> を加え、溶媒和電子を介した酸化還元反応 [1,2] によって単核の [Li(Cot<sup>''</sup>)]<sub>2</sub>Eu (**Eu1**) および多層の (Cot<sup>''</sup>)<sub>n</sub>Eu<sub>m</sub> (**Eu2**) を合成した。合成した試料の発光特性は、量子収率測定装置 QE-1100、蛍光分光光度計 (Horiba, Fluorolog-3)、蛍光寿命測定装置 (Horiba, Deltaflex) を用いた。全ての測定は、気密セル内に試料を封止して行った。寿命測定には、レーザー励起光源 (**Eu1**: 595 nm, **Eu2**: 608 nm, **Eu2-EDA**: 550 nm) を用いた。粉末 X 線回折は、試料を Ar 雰囲気下でキャプラリーに封止し、Cu K $\alpha$ 線源を用いて測定した。

【結果及び考察】**Eu1** および **Eu2** の蛍光励起発光スペクトル (図 1a) では、両者の発光波長 (**Eu1**: 589 nm, **Eu2**: 605 nm) に大きな差異は見られなかった。この類似性は、無置換の Cot 配位子を用いた場合にも同様であった。この遷移が、4f-5d<sub>22</sub> 間の許容遷移であること [2] を考えると、多層化に伴う Eu-Eu 間の相互作用は小さいと考えられる。一方で、発光量子収率 ( $\Phi_F$ ) は、サイズの増加に伴って 1/10 程度に減少した (**Eu1**:  $\Phi_F = 0.25$ , **Eu2**:  $\Phi_F = 0.02$ )。この変化に対応して、蛍光寿命についてもサイズ間で大きな違いが見られた (図 1b)。単核 **Eu1** では、減衰成分はほぼ単一であり、蛍光寿命は Eu 錯体 [3] の中では最も長い部類であった。一方、多層 **Eu2** では、少なくとも 2 つ以上の減衰成分が見られ、い

ずれも **Eu1** より短寿命であった。蛍光寿命の主成分と量子収率から、輻射 ( $k_f$ ) および無輻射の速度定数 ( $k_{nr}$ ) を算出したところ、 $k_f$  は両者で変わらないのに対して、 $k_{nr}$  は多層化に伴って著しく増大した (表 1)。 $k_f$  がほぼ等しいことは、両者ともに Eu イオン上に局在化した  $4f - 5d_{22}$  間の遷移であることを示している。サイズに伴う  $k_{nr}$  の増加は、多層化に伴って配位子を介して Eu イオンが隣接することによって、近接する Eu イオンへの励起エネルギー移動の確率が高まり、エネルギー移動に伴う無輻射失活過程が加速されたと考えられる。

多層 **Eu2** における Eu-Eu 間の距離の変化を期待して、**Eu2** に EDA を作用させて、発光特性を調べた。**Eu2** に EDA を作用させると (**Eu2-EDA**)、発光波長が 660 nm から 560 nm へブルーシフトした (図 2a)。この変化は可逆的であり、**Eu2-EDA** から EDA を真空除去したサンプルは、**Eu2** と同一の発光波長を示した。このブルーシフトは、極性溶媒中において予想されるシフト方向とは逆であることから、 $\text{Eu}^{2+}$  に EDA が配位したものと考えられる。加えて、**Eu2-EDA** の蛍光量子収率 (表 1) および蛍光寿命 ( $\tau$ ) (図 2b) は、単核 **Eu1** (図 2b) とほぼ等しく、算出した  $k_f$ 、 $k_{nr}$  (表 1) も同程度であった。**Eu2-EDA** は EDA 等の極性溶媒に溶解しないこと、EDA の配位によるブルーシフトが可逆的であることから、EDA の配位後も **Eu2** の一次元構造は保たれていると考えられる。**Eu2-EDA** では、EDA の配位による立体障害によって Cot-Eu-Cot 間の距離が伸長していると考えられ、この構造変化によって近接する Eu 間の距離が長くなったことが、量子収率の増加の原因であると考えられる。したがって、多層 Eu-Cot サンドイッチクラスターの発光特性、特に量子収率の向上においては、Eu-Eu 間距離の制御が極めて重要であることがわかった。発表では粉末 X 線回折の結果と併せて議論する。

#### 【文献】

- [1] T. Tsuji, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 58.  
 [2] T. Tsuji, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595, 144.  
 [3] J. Jiang, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 170, 1-29.

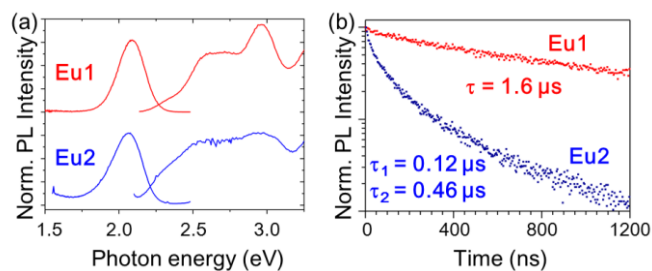


図 1 単核 **Eu1** と多層 **Eu2** の励起発光スペクトル (a) と蛍光減衰曲線 (b).

表 1 **Eu1** および **Eu2** の蛍光量子収率および輻射の速度定数

|          | 単核 <b>Eu1</b>     | 多層 <b>Eu2</b>     |                    | 多層 <b>Eu2</b> ( EDA ) |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| $\Phi_F$ | 25%               | 2%                |                    | 25%                   |
| $k_f$    | $1.4 \times 10^5$ | $1.3 \times 10^5$ | $0.33 \times 10^5$ | $2.5 \times 10^5$     |
| $k_{nr}$ | $4.7 \times 10^5$ | $81 \times 10^5$  | $21 \times 10^5$   | $7.5 \times 10^5$     |

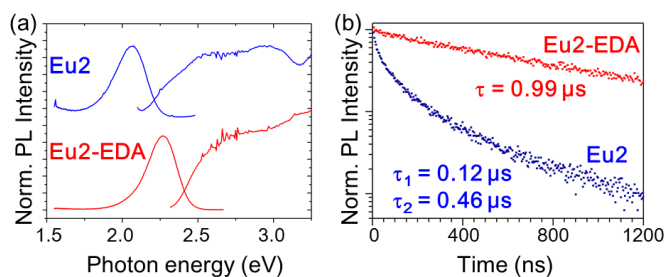


図 2 **Eu2** および **Eu2-EDA** の励起発光スペクトル (a) および蛍光減衰曲線 (b).