

有機ユウロピウム（II）サンドイッチクラスターの 発光における配位子場の影響

¹慶大理工, ²KiPAS

○安部香菜子¹, 角山寛規¹, 中嶋敦^{1, 2}

Effect of Ligand Field on Photoluminescence of Organoeuropium(II) Sandwich Clusters

○Kanakano Abe¹, Hironori Tsunoyama¹, Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

² Keio Institute of Pure and Applied Sciences (KiPAS), Keio University, Japan

【Abstract】

Organoeuropium(II) sandwich clusters, in which an Eu^{2+} ion is sandwiched with planar aromatic ligands, exhibit bright photoluminescence (PL) in visible region originating from 4f-5d allowed transition. PL wavelength for multi-decker sandwich clusters with cyclooctatetraenyl (Cot^{2-}) ligands is almost the same with that for the mononuclear complex, where the PL originates from 4f-5d₂₂ transition localized on the Eu ion with negligible interaction between neighboring ions. On the other hand, the mononuclear complex with cyclooctatetraenyl (Cnt^-) ligands exhibits a blue-green emission at 516 nm. Differences of PL wavelength with size and ligands are discussed based on their electronic structures calculated with density functional theory.

【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可視域に観測され、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^{2-}) を配位子とした、単核 ($\text{Eu}[\text{Li}(\text{Cot})]_2$) および多層 ($\text{Eu}_n(\text{Cot})_{n+1}$) のサンドイッチクラスター [1,2] および、同じ 10 π 電子系を有するシクロノナテトラエニル (Cnt^-) を有機配位子とする単核 ($\text{Cnt})_2\text{Eu}$ の合成に成功し、配位子の違いによって発光波長がブルーシフトすることを明らかにした [3]。本研究では、Cot、Cnt およびシクロペンタジエニル (Cp) とのを配位子とするサンドイッチクラスターの電子構造の比較から、配位子場と発光波長の関係について系統的に議論した。さらに 2 つの配位子を組み合わせた二核サンドイッチクラスターの合成を進めた。

【方法】

合成は脱気・脱水した溶媒中、Ar 雰囲気下で行った。Eu 金属を溶解させた液体アンモニア中に Cot 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 $[\text{Li}(\text{Cot})]_2\text{Eu}$ (**Eu1**) および多層の $(\text{Cot})_n\text{Eu}_m$ (**Eu2**) 合成した。 $\text{Eu}(\text{Cnt})_2$ (**Eu3**) は、 EuI_2 に $\text{K}(\text{Cnt})$ を加え配位子置換反応により合成した [3]。発光スペクトル測定は、気密セル内に試料を封止し、蛍光分光光度計 (Horiba, Fluorolog-3) を用いて行った。量子化学計算は、Gaussian09 を用い、密度汎関

数法 (DFT; B3LYP/def-SV(P)) にて最適化した構造について、軌道解析を行った。

【結果・考察】

Eu1, Eu2, Eu3 の蛍光スペクトルを図1に示す。**Eu1** と **Eu2** の発光波長はそれぞれ 623 nm と 620 nm でありサイズの違いによる発光波長の変化はほとんどみられない。DFT 計算から、どちらの遷移も、Eu 上に局在化した 4f-5d₂₂ 遷移であり、その励起エネルギーもほぼ同程度であった。すなわち、Eu イオンが Cot 配位子を介して隣接する影響は小さいと考えられる。

一方、Cp 誘導体を配位子とする (C₅Ph₅)₂Eu [5] の発光波長は 616 nm であり、配位子の電荷状態が異なるにもかかわらず、**Eu1** と発光波長が類似している。10 個のπ電子をもつ Cot 配位子では、(π_σ)²(π_π)⁴(π_δ)⁴ 電子配置であり、π_δ 軌道と Eu の 5d_δ 軌道

が相互作用する結果、5d_δ 軌道が上昇し、5d_σ 軌道が LUMO となる (図 2 左)。一方、6 個のπ電子をもつ Cp 配位子は、(π_σ)²(π_π)⁴ 電子配置であり、非占有のπ_δ 軌道と Eu 5d_δ 軌道が結合性相互作用する結果、Eu の 5d_δ 軌道が LUMO となる (図 2 右)。Cot と Cnt は、ともに 10π電子系であり、Eu の 5d_σ 軌道が LUMO となる。**Eu3** では配位子近傍の静電反発が **Eu1** に比べて大きく、配位子近傍の電子密度が高い 5d_σ 軌道が静電反発の影響を大きく受けるために発光波長が高エネルギー側にシフトする。サイズと配位子が発光特性に与える影響について理解を深めるために Cot と Cnt 配位子を組み合わせた二核サンドイッチクラスター[(Cnt)Eu]₂(Cot)の合成を進めており、発表では複核化による発光特性の変化を併せて議論する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Tsuji *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **595**, 144 (2014).
- [2] T. Tsuji *et al.* *J. Phys. Chem.C.* **118**, 5896 (2014).
- [3] K. Kawasaki *et al.* *Chem. Commun.* **53**, 6557 (2017).
- [4] S. Harder *et al.* *Chem Eur J.* **19**, 12272 (2013).
- [5] R. P. Kelly, *et al.*, *Organometallics.* **34**, 5624 (2015).

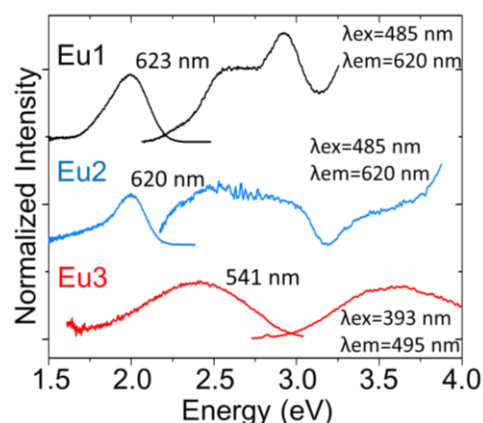


Fig. 1 PL excitation and emission spectra at RT of **Eu1, Eu2** and **Eu3**

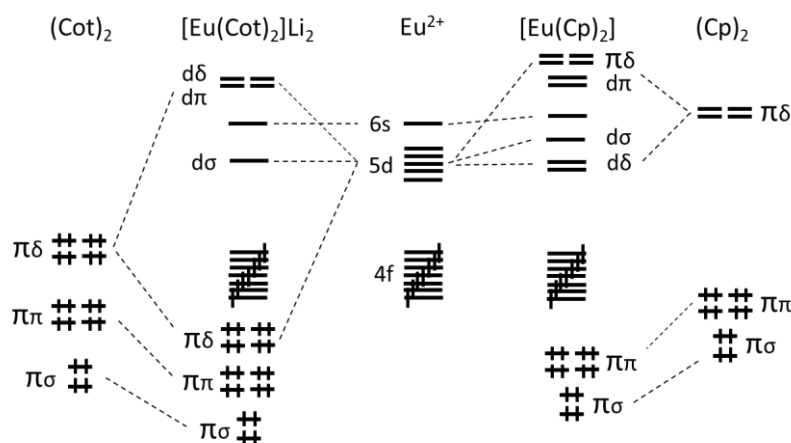


Fig. 2 Molecular orbital diagrams for Eu²⁺ sandwich clusters.