

ランタノイド化合物における有機配位子から中心金属への エネルギー移動のスイッチング

¹学習院大学理 ²バラナシ・ヒンズー大

○榎本大地¹, Abhineet Verma², Nidhi Dwivedi²,
高屋智久¹, Sailaja S. Sunkari², Satyen Saha², 岩田耕一¹

Switching of energy transfer from organic ligand to central metal in lanthanoid complexes

○Daichi Enomoto¹, Abhineet Verma², Nidhi Dwivedi², Tomohisa Takaya¹,
Sailaja S. Sunkari², Satyen Saha², and Koichi Iwata¹

¹*Gakushuin University, Japan*

²*Banaras Hindu University, India*

【Abstract】

Emission properties of lanthanide compounds, their large Stokes shifts, short line widths and long lifetimes in particular, are suitable for a wide range of applications including imaging and sensing. However, their absorption in the visible region is weak, because it is caused by the forbidden f-f transition. One of the solution for this difficulty is to coordinate an organic chromophore having a large molar extinction coefficient to the lanthanoid metal. In this study, we study the spectroscopic, properties of four lanthanide compounds, by recording their UV-visible absorption spectra, and visible and near-infrared emission spectra. We discuss the energy transfer process from the organic chromophore to the lanthanoid metal based on the results of the spectroscopic measurements.

【序】

ランタノイドイオン (Ln^{3+}) の f-f 遷移による発光は禁制遷移であり、線幅が狭く寿命が長いという特性を有する。そのため、基礎および応用の両面から Ln^{3+} の f-f 遷移による発光に興味が高まっている。大きなストークスシフトおよび比較的長い蛍光寿命を有するランタノイド化合物は、蛍光イメージングおよびセンサーなど、広範囲の用途に適する。しかし、ランタノイド単体にはモル吸光係数が小さいという難点がある。この難点を解消するために、大きなモル吸光係数を有する有機発色団を配位させることが検討されている[1]。本研究では、有機発色団を配位させた6種類のランタノイド化合物の紫外可視吸収スペクトルと可視・近赤外領域での発光スペクトルを測定して、その結果をもとに有機配位子の構造の小さな差異が有機発色団から中心ランタノイド金属へのエネルギー移動の効率にどのような影響を与えるかを検討した。

【実験方法】

チタンサファイア再生増幅器から出力光を光パラメトリック増幅器（OPA）に導入して、波長 365 nm でパルス幅 100 fs の光パルスに変換した。この光パルスを励起光として測定試料のメタノール溶液に照射した。試料からの発光を分光器で分散させて InGaAs アレイ検出器でマルチチャンネル検出した。

【結果・考察】

6 種類あるランタノイド化合物のうち、配位子の R としてエチル基をもつ 3 種類では可視領域で配位子からの強い蛍光を観測した。R としてメチル基をもつ 3 種類ではこの蛍光の強度が小さかった。さらに Tb-Me では特徴的なランタノイドの発光を可視領域で観測した。近赤外領域では、Nd-Me と Nd-Et でランタノイドの発光を観測した。Nd-Me では発光強度が特に大きかった。Nd-Me では配位子から中心ランタノイドへ効率よくエネルギーが移動していることが示唆される。Tb-Me でもランタノイドからの特徴的な発光を観測できたことから、配位子の R がメチル基の場合、配位子からランタノイドへのエネルギー移動がエチル基の場合よりも高効率で行われていることが示唆される。

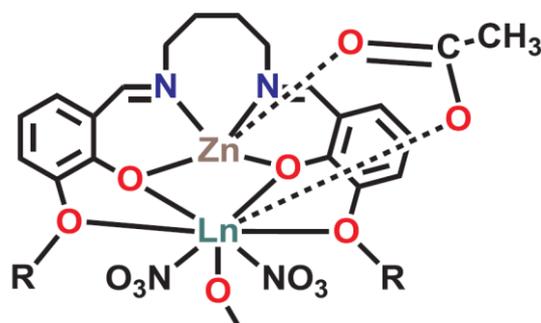


Fig. 1. Structure of sample compounds.

Table 1. Combination of ligand and lanthanoid

	R	
Ln	Methyl	Ethyl
Tb	Tb-Me	Tb-Et
Er	Er-Me	Er-Et
Nd	Nd-Me	Nd-Et

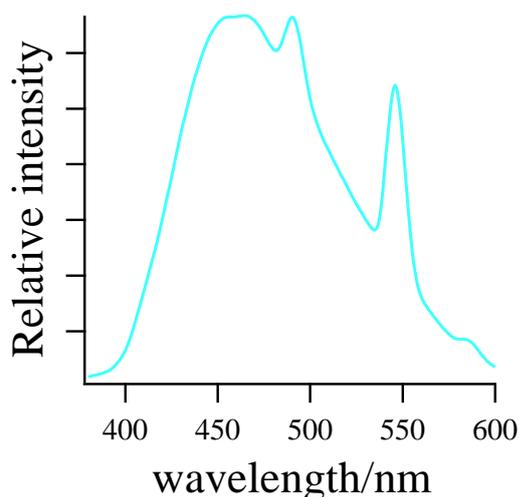


Fig. 2. Visible emission spectrum of Tb-Me.

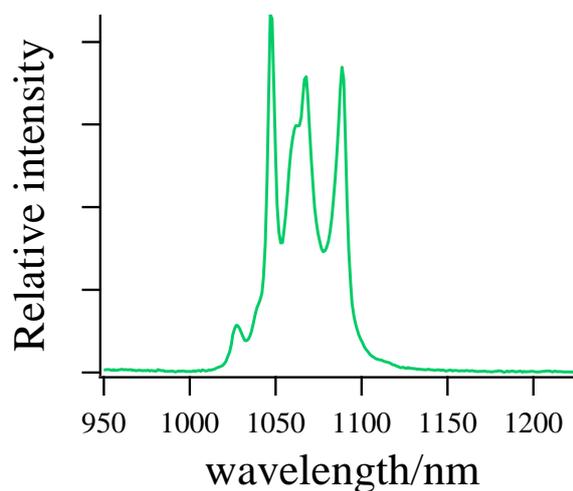


Fig. 3 Near IR emission spectrum of Nd-Me.

【参考文献】

[1] N. Dwivedi, S.K. Panja, A. Verma, T. Takaya, K. Iwata, S.S. Sunkari, S. Saha, *J. Luminesc.* **192**, 156 (2017).