

コラニュレンを有する β -ジケトン配位子と Eu(III) 錯体の合成と光物性

(奈良先端大物質) ○田野 遼祐・Marine Louis・河合 壯・山田 美穂子

Syntheses and Photophysical Properties of β -Diketone Ligands with a Corannulene Skeleton and their Europium(III) complexes (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Ryosuke Tano, Marine Louis, Tsuyoshi Kawai, Mihoko Yamada

The 4f-4f band emission of Eu^{III} is promoted by the antenna effect where aromatic ligands, with a large absorption coefficient (ϵ), absorb incident photons leading to excitation of the lanthanide center through energy transfer. However, the trade-off in π -conjugated ligands between large ϵ and proper control of the excited triplet energy level calls for a new design strategy for antennas. We have synthesized a novel series of β -diketone ligands with a corannulene skeleton as a promising motif for the antenna due to its significant ϵ and suitable excited energy levels. Red emission was observed after the reaction of the β -diketone ligands, $\text{Eu}(\text{III})$, and a N,N,N-tridentate ligand in a 3:1:1 ratio suggesting the formation of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes. Their photophysical properties will also be discussed in detail

Keywords : Corannulene, Eu complex, Emission, β -Diketone, Curved aromatic compound

Eu^{III} 錯体は芳香族分子を光捕集アンテナとして導入することで強い発光を示す。 π 共役を拡張すると、モル吸光係数 ϵ が増大し光捕集能は向上するが、エネルギー準位は低下する。そのため Eu^{III} の発光に必要なエネルギー準位を保ちつつ ϵ を増大させることは困難である。コラニュレンは平面状化合物とは異なる傾向を示すことから、このジレンマを克服できる可能性がある。本研究では、 Eu^{III} 錯体の新規設計指針の確立を目指して、コラニュレンを導入した新規 β -ジケトン配位子を合成し、その Eu^{III} 錯体形成と光物性について検討した。

アセチルコラニュレンとトリフルオロ酢酸エチルを反応させることで、コラニュレン骨格を有する新規 β -ジケトン配位子 **L1** を合成した。同様の手順で、3'-または4'-コラニュレニルアセトフェノンとトリフルオロ酢酸エチルをそれぞれ反応させることで、**L2** および **L3** を合成した。配位子 **L1**、 Eu^{III} 、および(*R,R*)/(*S,S*)-2,6-ビス(4-イソプロピル-2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン (*i*Pr-pybox) を 3:1:1 で反応させ、 Eu^{III} の特徴赤色発光バンド(図 1.)を示す、 $\text{Eu}(\text{L1})_3(\text{iPr-pybox})$ 錯体の形成を確認した。配位子 **L2**、**L3** を用いた同様の実験でも発光スペクトルから錯体形成を確認した。

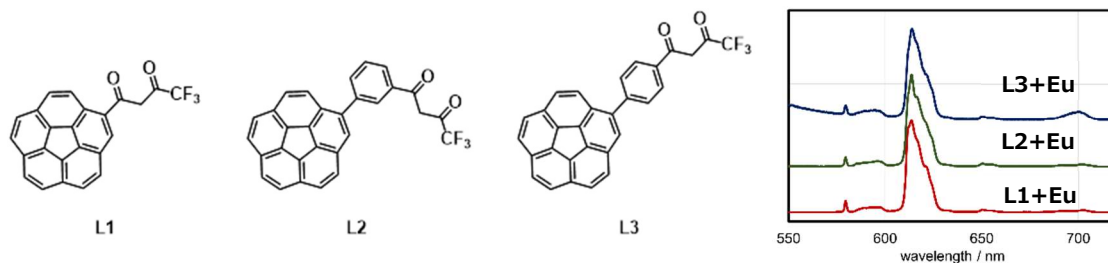


図 1. 配位子 **L1**、**L2**、および **L3** の構造と Eu 錯体の蛍光スペクトル