

可視励起可視/近赤外発光を示す希土類錯体の構造と発光特性

(青山学院大理工¹⁾) ○大曲 仁美¹・Nicolas Marets¹・鎌田 諄¹・長谷川 美貴¹
 Structures and luminescence properties for visible-excitable visible/NIR luminescent lanthanide complexes (¹*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Hitomi Ohmagari,¹ Nicolas Marets,¹ Jun Kamata,¹ Miki Hasegawa¹

Visible light-excitable luminescent lanthanide (Ln) complexes are very useful in biological fields such as bioimaging material. Strong luminescence from Ln ions is taken by complexation with organic ligands with high absorption coefficients. This is called the photo-antenna effect. Previously we have reported LnL, which has 2,2'-bipyridine skeletons as a photo-antenna ligand, exhibits strong luminescence. While there are few reports of visible-light-excited luminescent Ln complexes because the reverse energy transfer is promoted by energy level overlapped or molecular vibration. In this study, we developed visible-light-excited luminescent Ln complex LnL^{NH} complexes (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy and Yb). LnL^{NH} constructs high planarity molecular structure by forming intramolecular hydrogen bonding. Moreover, the photoluminescence quantum yield of LnL^{NH}, especially Eu, Tb and Gd complexes, was remarkably enhanced by cooling.

Keywords : lanthanide complex; luminescence spectra; intramolecular hydrogen bonding

可視から近赤外領域までの発光を示す可視光励起可能な希土類 (Ln) 錯体は、バイオイメージングなど生物分野で非常に有用である。Ln イオンは吸光係数の高い有機配位子と錯体を形成することで、分子内エネルギー移動を経て、強い発光を示す。この光アンテナ効果¹⁾により、これまでに 2,2'-bipyridine 骨格を有する錯体 LnL が強い発光を示すことを報告している²⁾。一方、準位の重なりや分子振動等により逆エネルギー移動が促進されるため、可視光励起型の発光性 Ln 錯体の報告は少ない。本研究では、2 個の 2-(pyridin-2-yl)phenol を ethylenediamine で架橋した配位子 L^{NH} を新規に合成し、一連の LnL^{NH} (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) を開発した³⁾。LnL^{NH} は分子内水素結合により、高い平面構造を形成していた。380 nm で励起でき、それぞれ Ln イオンに由来する発光帯を示した。また、発光量子収率は 77 K で著しく大きくなり、特に Eu, Tb および Gd 錯体は高い温感特性を示す。

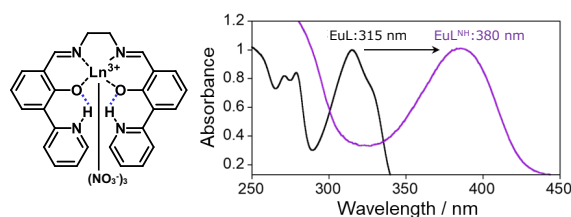


Figure. Molecular structure and absorption spectra of LnL^{NH}.

1) S. I. Weissman *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.; S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.

2) M. Hasegawa et al., *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1225-1234.; M. Hasegawa, H. Ohmagari, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 845-854.

3) H. Ohmagari, N. Marets, Y. Ogihara, M. Hasegawa et al., *Front. Chem.* **2022**, *in print*.