

6 座ピンサー型配位子を有する希土類錯体の発光スペクトルと中心対称性に関わる考察

(青山学院大理工) ○高倉 未悠・大曲 仁美・長谷川 美貴

Luminescence spectral behavior of Eu complexes with the hexadentate-pincer type ligand according to the distortion of central-symmetry configurations (Aoyama Gakuin Univ.) ○Miyu Takakura, Hitomi Ohmagari, and Miki Hasegawa

The characteristic luminescence bands assigned to ff-transitions of lanthanide complexes are enhanced with the photo-excitation energy transfer of the organic ligand. Asymmetrical geometry of ligand field around Eu strongly affects the intensity of electric dipole transitions partially permissible. Here, we aim to elucidate relationship between the molecular symmetry of Eu complexes and the behavior of their ff transitions by using Eu complexes with a hexadentate-pincer type ligand and analogues. The emission band of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions were strongly observed, and these ff-transitions were sensitized by the photo-excitation at both wavelength position of the ligand and ff-absorption band interestingly.

Keywords : Europium complexes; ff-transitions; Luminescence spectra

ランタニド(Ln)錯体は、吸光係数の高い芳香族有機配位子から Ln イオンへの分子内エネルギー移動を介し ff 発光を示す。ff 遷移は本来禁制であるため、Ln イオン周りの配位子場の対称性を歪めると一部許容となる。例えば、中心対称性のない Eu 化合物は、強い ff 吸収帯と $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 発光帯を示す^[1]。本研究では、Fig. に示す Eu 錯体 $\text{EuL}^{\text{py4}[2]}$ およびカウンターアニオンに炭素鎖を導入した誘導体 $\text{EuL}^{\text{py4}}\text{C}_n$ ($n = 8, 12$ および 18) を用い、錯体の分子構造と ff 遷移の相関を議論することを目的とする。

EuL^{py4} および $\text{EuL}^{\text{py4}}\text{C}_8$ の固体の発光および励起スペクトルを Fig. に示す。これらは配位子の吸収帯で励起すると Eu^{3+} に特徴的な ff 発光を示す。 $\text{EuL}^{\text{py4}}\text{C}_8$ の発光帯位置でモニターした励起スペクトルは、ff 吸収帯に対応する帯が明瞭に現れる。これは母骨格には見られない特徴であり、炭素鎖導入に伴い、分子構造に変化が生じたことを示唆する。また、いずれの錯体でも $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 遷移が強くなる。 $\text{EuL}^{\text{py4}}\text{C}_8$ は先の ff 吸収帯の位置で励起しても Eu^{3+} に由来する発光帯を示す。このように ff 遷移を励起光として用い発光が観測される錯体の系は稀である。

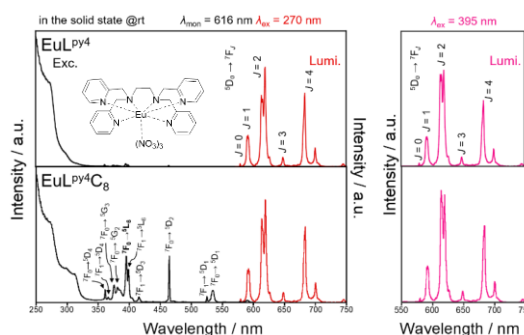


Fig. Luminescence spectra of EuL^{py4} and $\text{EuL}^{\text{py4}}\text{C}_8$ in the solid state at rt ($\lambda_{\text{mon}} = 616$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 270$ and 395 nm).

- 1) N.S. Kariaka, *et al.*, *J. Lumin.*, **2018**, 194, 108-115; R.A. Sa Ferreira *et al.*, *J. Lumin.*, **2006**, 121, 561-567.
- 2) G. Anderegg, F. Wenk, *HELVETICA*, **1967**, 50(8), 2330-2332; S. Ogata, M. Hasegawa, *et al.*, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 6385-6394; M. Hasegawa, *et al.*, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 1225-1234.