

発光性 Sm 錯体の合成および光学特性評価

日大生産工(院) ○榎本 涼平 日大生産工 藤井 孝宜
 公益財団法人 相模中央化学研究所 荒木 啓介 眞先 愛里

1. 緒言

発光性希土類錯体は、希土類元素の種類に応じて固有の発光色を示し、ストークスシフトが大きく、色純度の高い発光を示すことが知られている。発光原理は、アンテナ効果として有機配位子が光吸収して励起状態となり、項間交差によって三重項状態に遷移する。その後、希土類金属イオンにエネルギー移動し、基底状態に戻る際に発光を示す (Figure 1)。このため、配位子を変更することで吸収波長を制御でき、波長変換材料としての応用が期待されている。

希土類錯体の中でサマリウム(Sm)錯体が知られており、ディスプレイ用途としての使用が期待されている。しかしながら、これまでに知られている Sm 錯体の光学特性は主に粉体で評価されており、粉体と希釈状態での比較は行われていないのが現状である。実用化の際には粉体状態で使用されることは無く、希薄状態での使用が想定されるため、2つの状態間での分光特性の違いを評価することは非常に重要であると考えられる。そこで本研究では、既存の発光性 Sm 錯体を合成し、粉体と PMMA 膜(希薄状態)との異なる状態での光学特性 (吸収・発光スペクトル, 発光量子収率など) の評価を行ったので報告する。

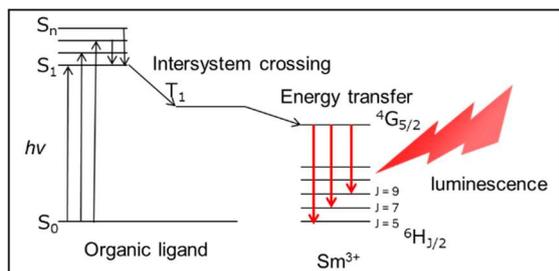


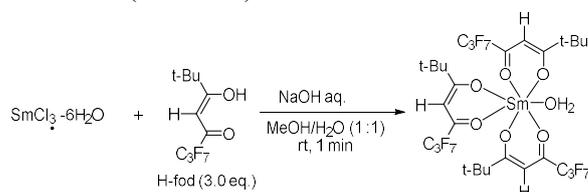
Figure 1. Mechanisms of Luminescence in Lanthanide Complexes.

2. 実験

フッ素化β-ジケトンである6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione (H-fod) と補助配位子として L = bathophenanthroline

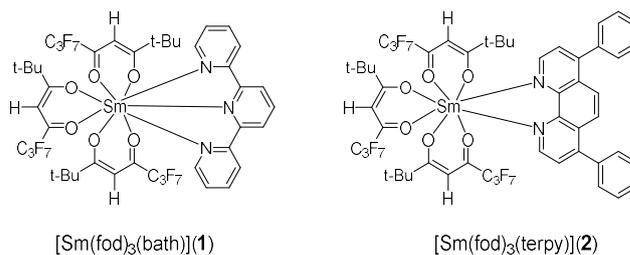
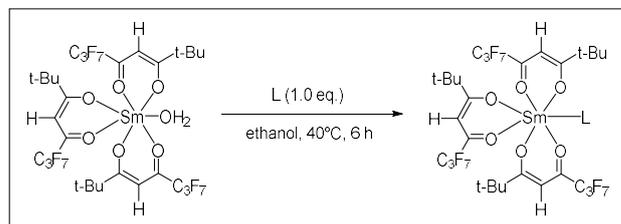
(bath) (1) と terpyridine (terpy) (2) を用いて、2つの発光性Sm錯体を合成し、異なる配位子による光学特性などの影響を調査することにした。

初めに発光性Sm錯体1, 2の合成を行った。初めに、pH=4~6, メタノール中、塩化サマリウム六水和物とH-fodを加え、室温で反応させることでfodが3つ配位したアクア錯体を収率53%で得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of Aqua Complex.

次に、合成したアクア錯体と bath又はterpyを、メタノール中、40℃で6時間攪拌させることで、それぞれ収率28%と61%でSm錯体1¹⁾, 2²⁾を得た (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of Sm Complexes 1, 2.

得られた Sm 錯体を CHCl₃ に溶かした後、この溶液を用いて 1wt%PMMA 膜を作製し、粉体と PMMA 膜中での各種光学測定を行い、分光特性を比較した。

Synthesis and Optical Characterization of Luminescent Sm Complexes

Ryohei ENOMOTO, Takayoshi FUJII, Keisuke ARAKI, and Airi MASAKI

3. 結果と考察

初めに吸収スペクトルの測定結果を示す (Figures 2, 3). 吸収スペクトルでは, 錯体**1**, **2**ともに粉体状態では長波長吸収化が見られた。これは, 分子間相互作用によるものだと考えられる。

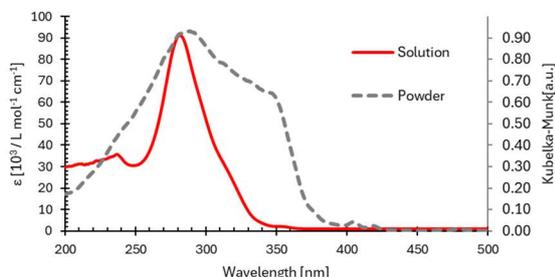


Figure 2. Absorption Spectra of Sm(fod)₃(bath) **1** (powder or 1.0×10⁻⁵ M chloroform Solution).

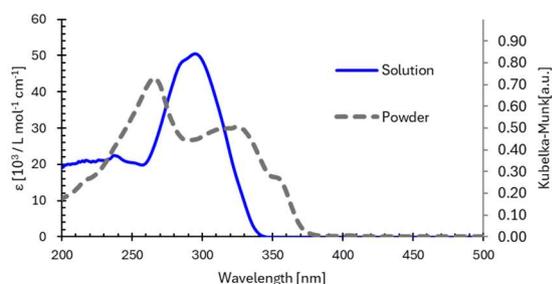


Figure 3. Absorption Spectra of Sm(fod)₃(terpy) **2** (powder or 1.0×10⁻⁵ M chloroform Solution).

次に, 錯体**1**, **2**の発光スペクトルの測定結果を示す (Figure 4). 発光スペクトルでは, それぞれの準位に帰属される波形 [⁴G_{5/2}→⁶H_{J/2} (J = 5, 7, 9, 11)] が見られ, これらは異なる波形を示していた。これは, Smイオンへの配位環境によってシュタルク分裂を引き起こした結果であると考えられる。

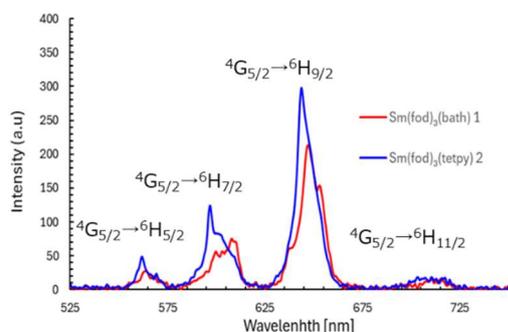


Figure 4. Emission Spectra of Sm Complexes **1**, **2**.

3.3 発光量子収率

最後に, Sm錯体**1**および**2**の粉体および1wt%PMMA膜状態における発光量子収率について測定を行った (Table 1). 錯体**2**の粉体での発光量子収率 ($\lambda_{ex} = 360$ nm) は測定できたが, PMMA膜状態では発光量子収率が測定できなかった。これは, PMMA膜の拡散反射スペクトルで360 nmに吸収がないことが原因であると考えられる。これは, 365 nmの光を照射した際の様子でも, PMMA膜状態の錯体において発光が弱くなっていることから確認された。

Table 1 Quantum Yield of Sm Complexes **1**, **2**.

| Sm Complex | Quantum Yield | | | |
|---------------------------------------|---------------|--------|----------|--------|
| | powder | | 1wt%PMMA | |
| | 360 nm | 320 nm | 360 nm | 320 nm |
| Sm(fod) ₃ (bath) 1 | 3 | 3 | 4 | 3 |
| Sm(fod) ₃ (terpy) 2 | 3 | 3 | — | 3 |

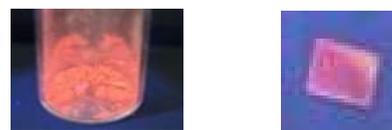


Figure 5. Appearance of Sm Complexes **1** (left : powder, right : 1wt%PMMA).

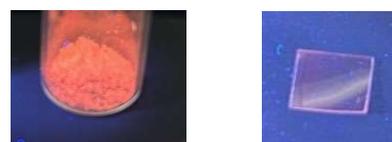


Figure 6. Appearance of Sm Complexes **2** (left : powder, right : 1wt%PMMA).

4. まとめ

発光性 Sm 錯体を合成し, 粉体状態と PMMA 膜状態での光学評価を行い, 比較した。その結果, 吸収スペクトルでは長波長吸収化するという違いや発光スペクトルの形状変化が見られた。一方, 発光量子収率に関しては大きな違いが見られなかった。評価項目によっては異なる状態での評価は必須であることが示唆された。

今後は, 新規な有機配位子からなる発光性 Sm 錯体を合成し, 光学評価を行っていく。

参考文献

- 1) C. S. Springer; Jr., D. W. Meek; R. E. Sievers *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 1105-1110.
- 2) A. Ail; Z. Ahmed; K. Iftikhar; R. Uddin *Dalton Trans*, **2024**, *53*, 1105-1120.