

ピラゾロン型配位子を有する新規発光性 Sm(III)錯体の開発

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 真先 愛里

1. 緒言

希土類元素は、可視域や近赤外領域で元素種類に応じた固有の発光色を示し、特殊な4f軌道を持つことから色純度の高い発光を示すことが知られている¹⁾。しかしながら、希土類元素単体ではモル吸光係数が小さく、発光強度が弱くなる問題がある。この対策として希土類元素にモル吸光係数の大きな有機配位子を取り付け、配位子から希土類元素にエネルギー移動させるアンテナ効果によって、モル吸光係数が約1000倍に増強し、強い発光を示すことができる (Fig. 1)。さらに、有機分子を導入することでストークシフトが大きく、有機溶媒に可溶なため、他の様々な材料に導入可能な上、広範囲での波長で励起可能であることからLEDやディスプレイなどの波長変換材料への応用が期待されている。

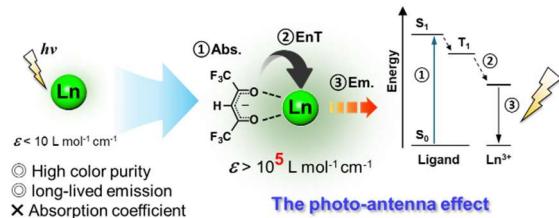


Figure 1. Luminescence mechanism.

現在、発光性希土類錯体の研究は主にEu(III)およびTb(III)錯体に集中しており、これらはそれぞれ赤色および緑色発光材料として広く研究されている。一方で、他の希土類元素に関する研究は相対的に少なく、その光学的性質の詳細は未だ十分に解明されていない。そこで本研究では、Sm元素に注目した。Sm元素の主波長は640 nmと、希土類元素の中で最も深い赤色に発光することが知られている。そのため、Sm錯体を用いることでより高彩度の色を表現することができ、次世代ディスプレイ材料への応用が期待されている。しかしながら現時点で報告されているSm(III)錯体は、いずれも発光量子収率が低く、さらに長波長領域に吸収能を持つSm(III)錯体が限られているため、実用面での課題が残されている²⁾。特に、効率的な発光を得

るためには、配位子からSm(III)イオンへのエネルギー移動を如何に効率よく行うかが一つの鍵となる。これに関連し、Eu(III)錯体の先行研究において、配位子の三重項励起状態 (T_1) と Eu(III)イオンの励起準位とのエネルギー差が 0.25 eV 以上であることが強発光を示す必要条件であることが計算化学から分かっている³⁾。この知見は、Sm(III)錯体においても同様に適用可能であると考え、配位子を設計することにした。

そこで本研究では、強発光を示すSm(III)の開発を目指すことを目的に研究を行った。具体的には、Sm(III)錯体の主励起準位 ($^4G_{5/2}$ 、約2.22 eV) より0.25 eV 以上高い、すなわち2.47 eV 以上の T_1 準位を持つ配位子の設計し、配位子合成後、錯化して、光学特性評価を行ったので、報告する (Fig. 2)。

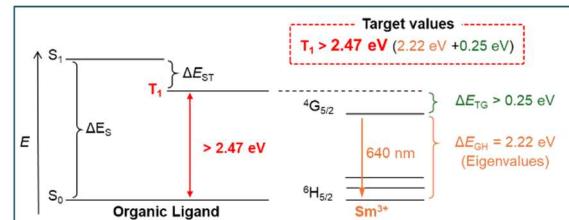
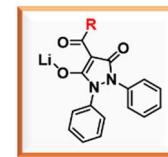


Figure 2 Energy Diagrams.

2. 提案手法・実験方法

まず、DFT 計算に基づき高い T_1 準位を示すピラゾロン型配位子を分子設計したので、検討することにした (Fig. 3)。



Ligand	Pyra1	Pyra2	Pyra3	Pyra4	Pyra5
$R =$					
T_1 (cal)	2.79 eV	2.47 eV	2.46 eV	2.65 eV	2.71 eV

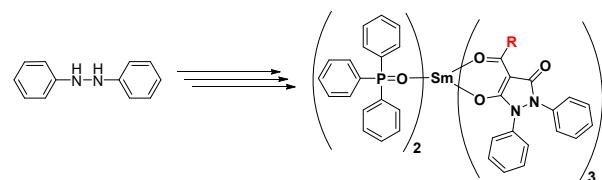
Figure 3. Various Pyrazolone-Based Ligands.

Development of Novel Luminescent Sm(III) Complexes with Pyrazolone-type ligands

Ryohei ENOMOTO, Takayoshi FUJII, Keisuke ARAKI and Airi MASAKI

3. 実験結果および考察

ヒドラゾベンゼンを出発原料として2段階の反応を経てピラゾロン型配位子を合成し、それの中程度の収率でピラゾロン型配位子を得た⁴⁾。その後、塩化サマリウム六水和物を出発原料とし、2当量のトリフェニルホスフィンオキシドおよび3当量のピラゾロン型配位子を加えて室温下で反応させることで、新規Sm(III)錯体を中程度の収率で合成した (Scheme 1)。目的化合物の構造は、¹H, ¹⁹F NMR およびESI-MS によって確認した。さらに、Sm(Pyra1)₃(TPPO)₂について単結晶X線構造解析により構造を決定した(Fig. 4)。



Scheme 1. Syntheses of Sm(III) complexes.

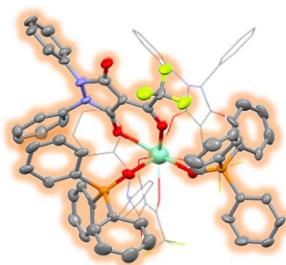


Figure 4. Molecular structure of Sm(Pyra1)₃(TPPO)₂

(The hydrogen atoms are omitted clarity.).

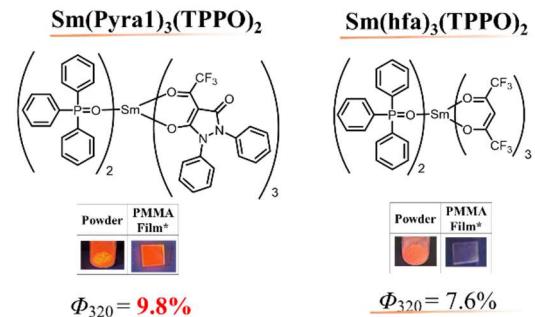


Figure 5. Comparison of optical properties.

合成した各Sm(III)錯体はいずれもSm(III) 由来の約600 nm付近の橙色および645 nm付近の赤色発光ピークが観測された。中でもCF₃基を持つピラゾロン配位子を用いた錯体では発光が顕著に増強され、最大 $\Phi = 9.8\%$ という高い発光量子収率を示した (Fig. 5)。これは従来報告されているSm(hfa)₃(TPPO)₂ の値 ($\Phi \sim 7.6\%$) を上回る値である。このように、より高い発光

量子収率を示したのは、Sm(hfa)₃(TPPO)₂ よりも配位環境の対称性が低下しており、その構造的非対称性によって本来禁制である 4f-4f 遷移の一部が電気双極子遷移として許容化したためであると考えられる。

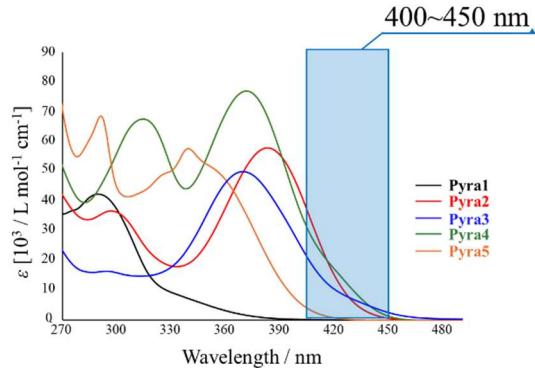


Figure 6. Absorption spectra of Sm Complexes (1.0×10⁻⁵ M Chloroform Solution).

一方、ピラゾロン骨格にトリフェニルアミン (TPA) 基を導入した Sm(III)錯体では、吸収スペクトルが大きく赤方偏移し、吸収端($\epsilon > 1000$) は496 nmに達した (Fig. 6)。これはTPA部位の電子供与により分子内電荷移動(CT)遷移が生じたためと考えられる。TD-DFT 計算でも HOMO-LUMO ギャップの縮小が確認され、青色光励起による Sm(III) 発光が観測されたことから、長波長吸収と強発光の両立が実現した。

4. まとめ

本研究では、高いT₁準位を持つピラゾロン型配位子を用いて新規発光性Sm(III)錯体の開発に成功した。CF₃基導入配位子によりSm(III)錯体の発光量子収率は最大約9.8%に達し、従来報告値を上回った。またTPA基導入配位子により紫外域に限られていた吸収特性を青色光まで拡大し、青色光励起可能なSm錯体を開発した。これらの知見は、深赤色発光を示すSm(III)錯体の発光効率向上および長波長励起化に有効な分子設計指針を示すものであり、次世代ディスプレイ材料等への応用が期待される。

参考文献

- 1) J., -C., Bunzli; *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2729–2755.
- 2) A., Ail; Z., Ahmed; K., Iftikhar; R., Uddin; *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 1105–1120.
- 3) A., Dadabhoy; S., Faulkner; P., G., Sammes; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 2359–2360.
- 4) J., J., Vennerstrom; T., J., Holmes; *Dalton J. Med. Chem.*, **1987**, 30, 563–567.