

β-ジケトナート配位子の光分解過程の理解と希土類錯体の光耐久性の向上

(立命館大生命科学¹・JST さきがけ²) 岡安 祥徳¹・小林 洋一^{1,2}

Understanding of photodecomposition mechanisms of β-diketonate ligand and improving the photodurability of lanthanide complexes

(¹College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ., ²PRESTO JST) 〇Yoshinori Okayasu,¹ Yoichi Kobayashi^{1,2}

Suppression of photodegradation is important for applications in sensors and organic light-emitting devices. Although energy transfer processes from ligands to lanthanide ions have been extensively studied in recent years, more detailed investigations of the excited-state dynamics are necessary for unveiling the photodegradation mechanism. In this study, we synthesized mono- and dinuclear Eu(III) complexes with β-diketonate ligands (Eu(PhDK)₃ and Eu₂(BTP)₃) and investigated the excited state dynamics in detail using femtosecond to millisecond time-resolved spectroscopic measurements.

The sub-millisecond transient absorption spectra of Eu(PhDK)₃ in acetonitrile show a positive signal at 320 nm immediately after the excitation. This signal was not observed for Y(PhDK)₃, suggesting that it originated from electron transfer from the ligand to the Eu(III) ion. Eu(PhDK)₃ is more decomposed than Y(PhDK)₃, and the electron transfer process promotes photodecomposition.

Keywords: Lanthanide complex; β-diketonate ligand; Photostability; Photodegradation; Time-resolved spectroscopy

特徴的な光学特性を示す希土類錯体は、配位子から希土類イオンへのエネルギー移動過程が詳細に研究されている一方、光分解過程においては未解明な部分が多く、光耐久性の高い分子設計は確立されていない。光分解過程の詳細な理解は分解の抑制につながり、その知見は希土類錯体を用いたセンサーや発光デバイスにおいて重要である。

本研究では、β-ジケトナート配位子を有する単核および二核 Eu(III) 錯体 (Eu(PhDK)₃, Eu₂(BTP)₃) を合成し (Fig. 1a)、フェムト秒からミリ秒の時間分解分光測定を行い、分解メカニズムを詳細に検討したので報告する。

窒素雰囲気下、Eu(PhDK)₃ のアセトニトリル溶液に 355 nm のナノ秒レーザーを照射すると、励起直後から 320 nm に正のシグナルが観測された (Fig. 1b)。このシグナルは電子移動の起こらない Y(PhDK)₃ では観測されず、配位子から Eu(III) イオンへの電子移動に由来することが示唆された。また、Eu(PhDK)₃ の方が Y(PhDK)₃ よりも分解反応が進行するため、電子移動過程が分解を促進することがわかった。

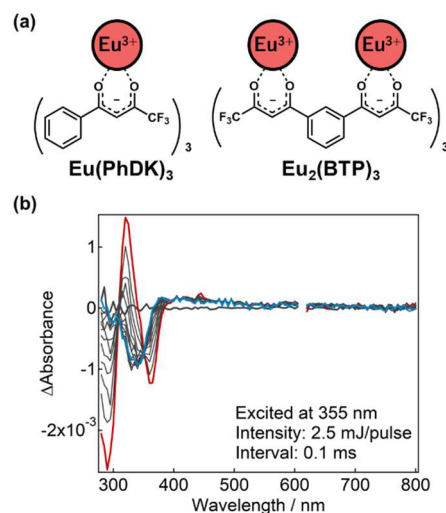


Fig.1 (a) Chemical structure of the Eu(III) complexes. (b) Transient absorption spectra of Eu(PhDK)₃ in acetonitrile (10 μM) on sub-millisecond timescales with a 355 nm nanosecond laser pulse (2.5 mJ pulse⁻¹) under a nitrogen atmosphere at room temperature.