

Eu(III)ジケトナート配位高分子のナノ粒子の配位子交換による合成

(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴) 中島 大晴¹・榎戸 雅基²・ワン メンフィ^{3,4}・北川 裕一^{3,4}・長谷川 靖哉^{3,4}

Preparation of Eu(III) Diketonate Coordination Nanoparticles by Ligand Exchange (¹Sch. of Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. of Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., ³Fac. of Eng., Hokkaido Univ., ⁴WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○ Taise Nakajima¹, Masaki Enokido², Mengfei Wang^{3,4}, Yuichi Kitagawa^{3,4}, Yasuchika Hasegawa^{3,4}

Eu(III) complexes exhibit long-lived luminescence with high color purity. Eu(III) coordination polymers, in which Eu(III) ions are linked with multidentate ligands, have attracted attention as sensing materials for temperature and oxygen pressure¹⁾. Rigid coordination polymers generally show poor solubility in either water or organic solvents. Therefore, nanoparticulation to achieve good dispersion in solvents is required. Nanoparticles of Eu(III) coordination polymers (Eu(III) coordination nanoparticles) synthesized by solvothermal method and micelle method have been reported^{2,3)}. It suggested that crystal phase and photophysical properties of the nanoparticles obtained by these bottom-up method depend on the crystal growing process. In this study, novel top-down method for preparing Eu(III) coordination nanoparticles is demonstrated. Here, we report on the nanoparticulation of $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(m\text{-dpb})]_n$ by ligand exchange reaction with monodentate or bidentate phosphine oxide (Fig.1). The average particle size of Eu(III) coordination polymers decreased by 27 % using this method.

Keywords: *Europium, Nanoparticle, Ligand Exchange, Coordination Polymer, Luminescence*

3 価のユウロピウム(Eu(III))錯体は 4f-4f 遷移に由来した色純度の高い長寿命な赤色発光を示す。Eu(III)を多座配位子で連結した配位高分子は、温度や酸素分圧のセンシング材料として注目されている¹⁾。剛直な配位高分子は水や有機溶媒に溶けにくいいため、ナノサイズ化による溶液分散が重要とされている。Eu(III)配位高分子のナノ粒子(Eu(III)配位ナノ粒子)はソルボサーマル法やミセル法により合成されており、これらのボトムアップ法では結晶成長過程に依存した結晶相のおよび光物性が報告されている^{2,3)}。本研究ではトップダウン法による Eu(III)配位高分子結晶のナノ粒子化を検討した。ここでは、 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(m\text{-dpb})]_n$ と単座・二座のホスフィンオキシド配位子の配位子交換による Eu(III)配位粒子の合成を報告する(Fig.1)。配位子交換により Eu(III)配位粒子の平均粒径は最大で 27 %小さくなった。

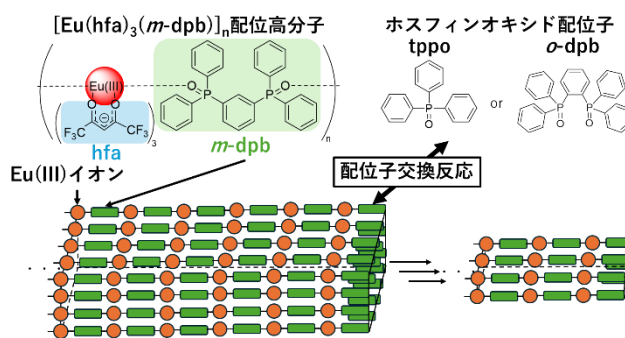


Fig.1 配位子交換による配位粒子合成.

1) Y. Hasegawa et al., *J. Photoch. Photobiol. C* **2022**, 51, 100485. 2) H. Dongqin et al., *J Nanopart. Res.* **2015**, 17, 310. 3) M. Enokido et al., *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 23785.