β -チオキソケトンを用いた近赤外発光ランタノイドイオンの低エネルギー励起

(阪公大院理)○鈴木 理子・三枝 栄子・三宅 弘之・篠田 哲史 Low-energy excitation of near-infrared-emitting lanthanide ions using β-thioxoketone (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Michiko Suzuki, Eiko Mieda, Hiroyuki Miyake, Satoshi Shinoda

Lanthanide ions coordinated by organic ligands are known to produce strong, pure-color luminescence. In this study, we attempted to synthesize lanthanide complexes with diphenyl- β -thioxoketone ligands that use the soft element sulfur as a coordination site, and confirmed their luminescent behavior. We attempted to synthesize complexes with Yb³⁺, Nd³⁺, and Er³⁺ as the central metal by heating lanthanide salts and 3eq. β -thioxoketone with 1eq. 1,10-phenanthroline in ethanol under basic conditions for 5 minutes. The near-infrared emission spectra of the resulting solids were measured, and characteristic near-infrared emissions corresponding to the central metal were detected. The excitation spectra all had maxima in the visible light region, and excitation in the low-energy region was observed compared to conventional complexes with dioxo type ligands. We will also report on our investigations into structural analysis using various measurements.

Keywords: Lanthanide Complex; β -thioxoketone; Near-infrared emission; Low-energy excitation

ランタノイドイオンは適切な有機配位子を配位させることにより、強く色純度の高い発光が得られることが知られている。ランタノイドイオンがハードな酸であることから、ソフトな塩基をドナーとする錯体についての報告例は少ない。本研究では、ソフトな元素である硫黄を配位サイトとする、ジフェニル- β -チオキソケトン配位子を有したランタノイド錯体の合成を試み、発光挙動を調査した。既報にある類似の錯体合成方法 $^{1)}$ を参考に、ランタノイド塩 $(Yb^{3+},Nd^{3+},Er^{3+})$ に対して 3 当量の β -チオキソ

ケトンとともに 1 当量の 1,10-フェナントロリンを塩基性条件下エタノール中で 5 分間 加熱することにより、錯体の合成を行った。生成した固体の近赤外発光スペクトルを測定した結果、中心金属に応じた特徴的な近赤外発光が観測された (Fig.1)。励起スペクトルはいずれも可視光領域にも極大を持ち、従来のジオキソ型配位子をもつ錯体と比較して低エネルギーでの光励起が可能であった。また各種スペクトルによる構造解析の検討についても報告する。

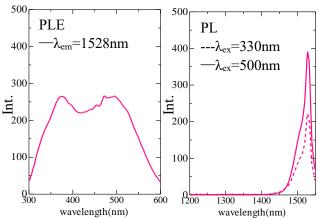


Fig. 1. NIR PEL • PL spectra of Er³⁺ complex Solid state(slit: em:5nm, ex=5nm)

¹⁾ A.I. Voloshin et al., *Journal of Luminescence*, **2001**, 93, 115–118.