

ソフトな配位子を有するランタノイド錯体の合成と光機能

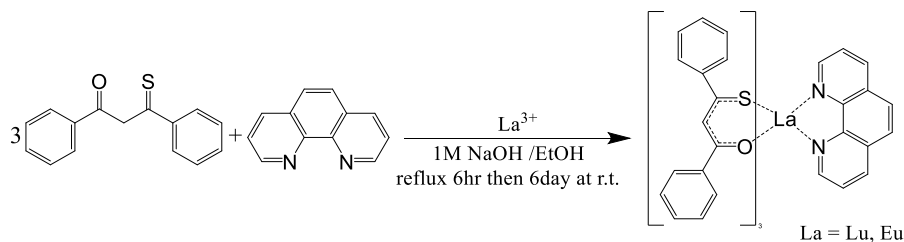
(阪市大院理) ○鈴木 理子・三枝 栄子・三宅 弘之・篠田 哲史

Synthesis of Luminescent Lanthanide Complexes with Soft Ligands (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Michiko Suzuki, Eiko Mieda, Hiroyuki Miyake, Satoshi Shinoda

Lanthanide ions coordinated by organic ligands are known to produce strong, pure-color luminescence. Since lanthanide ions are “hard” ions, hard ligands with O- and N-donor atoms are usually selected, and thus their behavior with soft ligands is not well studied. We aim to systematically elucidate the behavior of lanthanide complexes with S-donor ligands. The diphenyl β -thioxoketone ligand was synthesized as previously reported method.¹⁾ It was attempted to synthesize complexes with Eu^{3+} and Lu^{3+} as the central metals by refluxing the lanthanide salts with 1,10-phenanthroline and β -thioxoketone in ethanol under basic conditions. As a result of several analyses of the reactants, unexpectedly a five-membered ring compound, which is a dimer of β -thioxoketone, was obtained as the final product. This result suggests the formation of some lanthanide complex as a reaction intermediate. The luminescence behavior of the intermediates will also be reported.

Keywords : Lanthanide Complex; β -thioxoketone; Fluorescence;

ランタノイドイオンは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。ハードなランタノイドイオンとソフトな配位子とを組み合わせる錯体の合成やその挙動はあまり知られていない。本研究では、ソフトな元素を配位サイトとするランタノイド錯体の挙動を系統的に明らかにすることを目的とし、ジフェニル β -チオキシケトン配位子の合成および錯体形成反応を行った。配位子は既報の方法にて合成した¹⁾。1, 10-フェナントロリンとともにランタノイド塩を塩基性下エタノール中で還流することにより、 Eu^{3+} および Lu^{3+} を中心金属とした錯体の合成を試みた。反応物について各種分析を行った結果、予想外に、最終生成物として図1に示す β -チオキシケトンの二量体である5員環化合物が得られた (Fig. 1)。この結果から、反応中間体として何らかのランタノイド錯体が形成されていることが示唆される。ランタノイド錯体の合成に加えて中間体の発光挙動についても報告する。



Scheme1. Synthetic procedure and Expected structure of Lanthanide Complex.

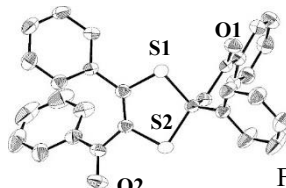


Fig. 1 X-ray crystal structure.

¹⁾ Andrews, P. C. *et al. Dalton Trans.* **2014**, 43, 1279.