

ビスジケトン型架橋配位子を有する多核 Eu(III)錯体のキラル認識機構

(東理大理) ○渡部 佳奈子・緒方 大二・湯浅 順平

Chiral recognition of multinuclear Europium(III) helicates having β -diketonate bridging ligands
(*Fac. Sci., TUS*) ○Kanakano Watanabe, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

In this study, we synthesized multinuclear *R*-Eu(III) and *S*-Eu(III) complexes having β -diketonate bridging ligand and either *R* or *S* tridentate auxiliary ligands. The emission spectra at $\lambda = 611$ nm increased when *S*-Mandelic acid (*S*-MA) was added to *R*-Eu(III) complex. *S*-Eu(III) complex added *R*-MA showed same change. On the other hand, they didn't change when MA and Eu(III) complex have same chirality. These results reveal that this Eu(III) complexes shows chiral recognition.

Keywords : Lanthanide complex; β -diketonate ligand; Chirality recognition

キラリティはタンパク質や核酸、医薬品の特性に大きな影響を及ぼす。特に医薬品では、鏡像異性体同士が異なる薬理活性を示し、そのため分子キラリティを識別する化学的、分光学的な手法の開発が行われてきた。一方で、当研究室ではビスジケトン型架橋配位子を支持配位子とするヘリケート型環状多核ユーロピウム Eu 錯体を合成し、その光機能について研究している¹⁾。

本研究では新規のビスジケトン型架橋配位子 **L** と、三座のキラル補助配位子としてキラルビスオキサゾリン配位子を有した 9 配位の *R*-Eu(III)錯体、*S*-Eu(III)錯体を合成した。これらの錯体は Eu(III)イオンに特徴的な赤色発光を示す。また、Eu(III)イオンに新たな分子が配位できるような空間があることがモデル構造から示唆されている。このような特徴から、新たなキラルゲスト分子を添加して発光スペクトルを測定し、その変化からキラリティを識別できるかを調べた。実験の結果、*S*-Eu(III)錯体に *R*-マンデル酸(*R*-MA)、*R*-Eu(III)錯体に *S*-MA を添加した場合、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 由来の $\lambda = 611$ nm の発光強度が増加した。一方で、*S*-Eu(III)錯体に *S*-MA、*R*-Eu(III)錯体に *R*-MA を添加した場合には、 $\lambda = 611$ nm の発光強度の変化がほとんど見られなかった(Figure)。以上の結果から、本研究で合成した Eu(III)錯体はヘテロなキラル認識を示すことが明らかになった。

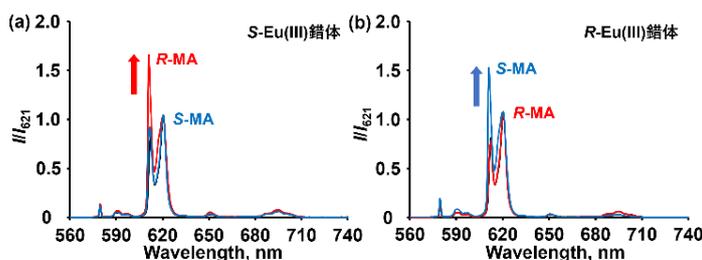


Figure. Normalized emission spectra (I/I_{621}) of *S*-(Eu)₂(L)₃ and *R*-(Eu)₂(L)₃ added *R*-MA [8.8×10^{-4} M (red line)] or *S*-MA [8.8×10^{-4} M (blue line)] in acetone at 298 K. Excitation wavelength: $\lambda_{ex} = 378$ nm.

1) Suko, N.; Itamoto, H.; Okayasu, Y.; Okura, N.; Yuasa, J. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8746-8754.