

二つのピロール環を持つβジケトナートとユーロピウムとの配位結合様式

(東理大院理¹・奈良先端大物質²・JST さきがけ³) ○海東 彩加¹・喜多 優貴²・河合 壯²・湯浅 順平^{1,3}

Binding Modes of Europium(III) Complexes Having β-Diketonate Ligands with Two Pyrrole Rings (¹Grad. Sch. Sci., TUS; ²Grand. Sch. Mat. Sci., NAIST; ³PRESTO, JST) Ayaka Kaito,¹ Yuki Kita,² Tsuyoshi Kawai,² Junpei Yuasa^{1,3}

Lanthanide (III) complexes have great interests because of their remarkable spectroscopic features of its intra 4f emission, such as narrow emission bands, large Stokes shifts enabling invisible security printing, and long emission lifetime for bio imaging materials.

For the purpose of construction of structural library of lanthanide, we have isolated and characterized an unusual binding lanthanide(III) complexes. In our previous research, we reported a novel photoactivatable lanthanide(III) luminescence complexes with a β-diketonate having two redox-active pyrroles.

Keywords : Photoreaction; Lanthanide Metal Complex; Luminescence; Europium; Oxidation

ユーロピウムを含む発光性希土類錯体は、内核に存在する *f-f* 遷移に基づく色純度の高い特徴的な発光を示す。このような発光性希土類錯体の鮮やかな発光は発光性表示材料やセキュリティプリントに利用されているほか、長寿命の発光を示すことからバイオイメージング材料としても広く利用されている。一方で、我々は最近アセトニトリル溶液中で Eu(III)イオンにジケトン配位子を配位させることにより、光及び酸素化によって発光性を示すようになる外部刺激応答型の希土類錯体の開発に成功している¹⁾。

本研究では、このような希土類錯体の配位構造のライブラリーを拡充することを目的にケト型錯体の合成と単離を試みた。一般的に、β-ジケトン配位子はエノール型で金属イオンに配位する。本研究においてケト型で配位するジケトン配位子を観測することに成功した。これはジケトナート配位子が脱プロトン化することで、負電荷を帯び、この負電荷を3価の希土類イオンが中和することで錯体化学的に安定な中性錯体を形成するためであると考えられる。本研究では錯体化学的に不安定であると考えられるケト型配位を熱力学的に安定化させる手法について検討を行ったので、その結果について報告する。錯体の溶液中における配位様式はNMR及びESI MSにより調べた。本研究においてケト型ではいいするジケトン配位子を観測することについて検討した。

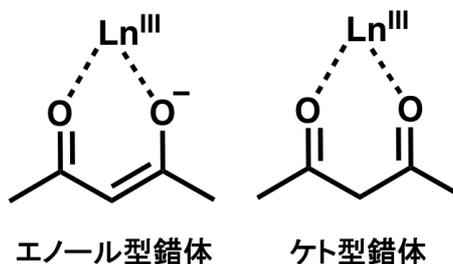


Figure 1. chemical structure of lanthanide complex of enol (left) and keto (right) form.

1) Yuasa, J.; Nakagawa, T.; Kita, Y.; Kaito, A.; Kawai, T. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6748.