

三重結合スペーサーによって Eu-Eu 間を伸長させた多核 Eu(III)錯体の合成と物性評価

(東理大理) ○元木 千朝・湯浅 順平

Synthesis of multinuclear europium(III) complexes having long Eu-Eu distances

(Fac. Sci., TUS) ○Chiasa Motoki, Junpei Yuasa

In this study, chiral dinuclear Eu(III) complexes have been synthesized by reacting β -diketonate ligands bridged by ethynyl spacer with europium acetate. Titration of the tridentate auxiliary ligands against the Eu(III) complexes show that the chiral Eu(III) complexes form in a stoichiometry of 1:2. The optical properties of the nona-coordinated Eu(III) complexes evaluated by absorption and emission, circular dichroism and circular polarized luminescence spectrum measurements.

Keywords : Lanthanide complex; β -diketonate ligand; Circularly polarized luminescence; Circular dichroism

発光性希土類錯体は内殻に遮蔽された f 軌道の遷移に基づく色純度の高い発光を示す。この希土類錯体は 8–12 配位の高次の配位数をとることができ、配位結合の柔軟性が高いといった特徴があることから新たな超分子錯体の構築要素として期待されている。またこの錯体は架橋配位子と金属イオンの配位結合によってヘリケート錯体となることが明らかになっている。これに関して我々は異なる長さのスペーサーをもつ 3 種類のビスジケトン型架橋配位子を用いて M_2L_3 型の二核希土類錯体を合成し、メディエーターの長さがキラリティーの認識に与える影響について報告している¹⁾。

本研究では、三重結合スペーサーを用いて Eu-Eu 間の距離を 17.5 Å に伸長させた新規超分子錯体を合成した。また、スペーサーとして塩基性化合物であるピリジンを用いることで、新たな錯体構造の構築を目的に研究を行った。三重結合スペーサーによって架橋された β -ジケトン配位子(Py-3-BDK)は、菌頭カップリングとクライゼン縮合によって合成した。この配位子に対して 0.67 当量の酢酸ユーロピウムを配位させることによって、新規二核 Eu(III)前駆体錯体を合成し、その生成は $^1\text{H NMR}$ から確認した。またこの前駆体錯体に対して、三座補助配位子として (R,R)-Ph-Pybox を配位させることでキラル錯体を合成した。前駆体錯体に対して三座補助配位子を滴定すると、円二色性(CD)スペクトル変化から 1:2 の量論で錯形成することがわかった (Figure 1)。

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

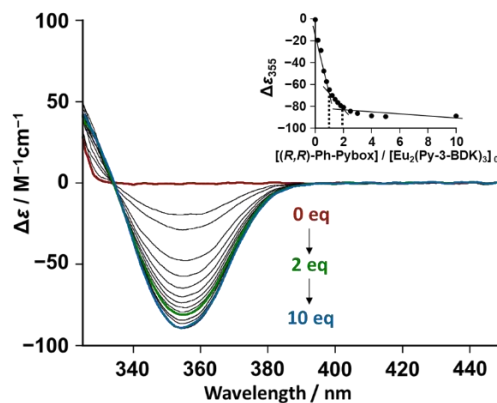


Figure 1. CD spectra of $\text{Eu}_2(\text{Py-3-BDK})_3$ (11.8 μM) with the presence of (R,R)-Ph-Pybox (0 eq (red) – 2 eq (green) – 10 eq (blue)) in acetone at 298 K. Inset: Plot of $\Delta\epsilon$ at 355 nm vs. $[(\text{R,R})\text{-Ph-Pybox}] / [\text{Eu}_2(\text{Py-3-BDK})_3]_0$.