

## チオビスフェノール配位子を用いる近接したテルビウム 4 核クラスター錯体

(東北大院環境<sup>1</sup>) ○唐島田 龍之介<sup>1</sup>・柴山 泰弘<sup>1</sup>・壹岐 伸彦<sup>1</sup>

Thiobisphenol Ligands Assembled Proximate Tetranuclear Terbium Cluster Complex  
(<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University) ○Ryunosuke Karashimada,<sup>1</sup>  
Yasuhiro Shibayama,<sup>1</sup> Nobuhiko Iki<sup>1</sup>

Lanthanide (Ln) complexes show narrow emission bands and long lifetime of Ln luminescence by energy-transfer luminescence. Our laboratory has found that thiacalix[4]arene-*p*-tetrasulfonate (TCAS) and Ln are assembled to form a cluster complex (Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub>) in aqueous solution, which shows good luminescent properties. In this paper, we focused on 2,2'-thiobisphenol (TBP, Fig. 1) ligand, having a partial skeleton of TCAS, and will show formation of new Ln complex based on TBP ligand. According to X-ray crystallographic analysis, 4:4 complex (Tb<sub>4</sub>TBP<sub>4</sub>) formed (Fig. 1). Four Tb<sup>3+</sup> located at each apex of the tetrahedral cluster which has a μ<sub>4</sub>-O donor at the center. The Tb-Tb distances in Tb<sub>4</sub>TBP<sub>4</sub> are in close proximity (Tb1-Tb1\*:3.472, Tb2-Tb2\*:3.449 Å). Each Tb<sup>3+</sup> center is coordinated by 8 donor atoms (O, S, O atoms of TBP, two O atoms of neighboring two TBP ligands, two O atoms of methanol, and O atom of μ<sub>4</sub>-O). The excitation and emission spectra in solid state exhibited broad absorption band assigned to π-π\* transition of TBP and sharp emission band assigned to <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> transition of Tb luminescence which has a long lifetime (0.82 ms).

**Keywords :** Lanthanide complex, sulfur, cluster, energy-transfer luminescence

ランタニド (Ln) 錯体は配位子からのエネルギー移動により Ln 中心の先鋭で長寿命な発光を示す。当研究室ではチアカリックス[4]アレーン-*p*-テトラスルホン酸 (TCAS) が水溶液中で Ln と自己組織的にクラスター錯体 (Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub>) を形成し、優れた発光特性を示すことを見出してきた。本研究では、TCAS の部分骨格に当たる 2,2'-チオビスフェノール (TBP, Fig. 1) に着目し、新規クラスター錯体の形成を検討した。X 線結晶構造解析により、μ<sub>4</sub>-O を中心に 4 つの Tb<sup>3+</sup> が四面体の頂点に位置する 4 核クラスター構造を持つ 4:4 錯体 (Tb<sub>4</sub>TBP<sub>4</sub>) が確認された (Fig. 1)。Tb 間距離は Tb1-Tb1\*:3.472, Tb2-Tb2\*:3.449 Å と非常に近接していた。各 Tb<sup>3+</sup> は、1 つの TBP 由来の O, S, O 原子と隣接する 2 つの TBP の O 原子、2 つのメタノールの O 原子、さらに μ<sub>4</sub>-O が配位した 8 配位構造であった。錯体の固体試料の発光特性を調査したところ、励起スペクトルに TBP 由来の π-π\* 遷移、発光スペクトルでは Tb 由来の先鋭な発光帯 (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>, J=6, 5, 4, 3) が観測され、TBP から Tb へのエネルギー移動発光を示し、この Tb 発光は 0.82 ms と長寿命発光を示した。

