

非対称三座配位子を有する 9 配位 Eu(III)錯体の溶媒による構造変化と光学特性評価

(東理大院理) ○岡安 祥徳・湯浅 順平

Solvent induced structural change and optical properties of nona-coordinated Eu(III) complexes having unsymmetric tridentate ligand

(Grad. Sch. Sci., TUS) ○Yoshinori Okayasu, Junpei Yuasa

The nona-coordinated chiral Eu(III) complexes ((*R*)-iPr, (*R*)-iBu, and (*R*)-Ph) have been synthesized. Comparing the emission spectra in the crystal and in solution, the emission spectrum of (*R*)-iPr and (*R*)-iBu in acetonitrile shows the same spectrum shape as that in the crystal. However, the emission spectrum of (*R*)-Ph in toluene shows the same spectrum shape as that in the crystal. Slight differences in the substituents result in different coordination structures of the nona-coordinated Eu(III) complex in solution.

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

金属錯体の構造や光学特性は中心金属の性質によって決定される。希土類イオンは適切な配位子設計を施すことで、色純度の高い鮮やかな発光を示し魅力的な光学特性を示す。一方で、高次の配位数をとり、置換活性であることから希土類イオンの種類や配位子のわずかな違いで異性体構造を生成することが知られている。これに関連し

て、当研究室では三座補助配位子と非対称な β -ジケトナート配位子によって構成される非対称 9 配位 Eu(III)錯体の溶液中での構造決定方法論に関して報告している¹⁾。

本研究では、側鎖に異なる置換基を有する非対称な三座補助配位子を 1 分子、 β -ジケトナート配位子を 3 分子もつ 9 配位 Eu(III)錯体の溶液中での構造と光学特性を評価した。

これらの 9 配位 Eu(III)錯体の溶液中での構造を推定するために、結晶の発光スペクトルと低極性および高極性溶媒での発光スペクトルを測定した(Figure 1)。興味深いことに側鎖に Ph をもつ錯体ではトルエン溶液中と結晶中での発光スペクトル形状が一致し、側鎖に iPr, iBu をもつ錯体はアセトニトリル溶液中と結晶中での発光スペクトル形状が一致した。このことから、側鎖のわずかな違いによって溶液中での 9 配位 Eu(III)錯体の構造が異なることがわかった。

1) Okayasu, Y.; Yuasa, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 6867–6874.

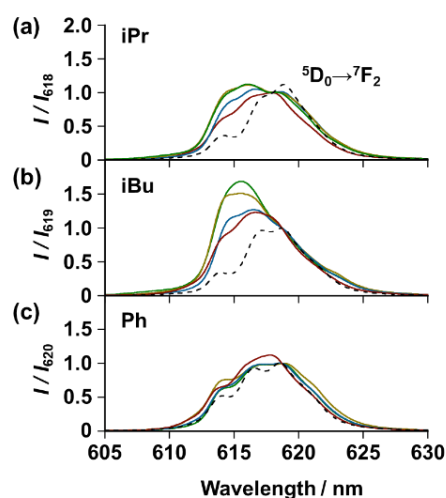


Figure 1. (a)–(c) Emission spectra of (*R*)-iPr, (*R*)-iBu, and (*R*)-Ph in toluene(yellow line), CHCl₃(green line), CH₂Cl₂(blue line) and CH₃CN(black line) (concentration: 1.0×10^{-5} M), where the emission intensity is normalized at the 620 nm.