

## 4 座のフェナントロリン誘導体の構造と希土類イオンとの相互作用

(青山学院大理工<sup>1</sup>) ○吉田雄斗<sup>1</sup>・大曲仁美<sup>1</sup>・山本侑貴奈<sup>1</sup>・長谷川美貴<sup>1</sup>

Structures of tetradentate phenanthroline derivatives and their interactions with lanthanide ions

(<sup>1</sup>College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)

○Yuto Yoshida,<sup>1</sup> Hitomi Ohmagari,<sup>1</sup> Yukina Yamamoto,<sup>1</sup> and Miki Hasegawa<sup>1</sup>

Lanthanide (Ln) complexes exhibit a high color-purity-luminescence bands through photo-antenna effect originated from ff-transitions. Therefore, the number of reports of dual luminescent Ln complexes showing ff-transitions and  $\pi\pi^*$  luminescence is not many. In this study, we report an aspect of the interaction and luminescence properties, when the ligand  $L^{\text{dimphen}}$ <sup>[1,2]</sup> which crosslinked two phenanthroline (phen) moieties was coordinated with Ln ion.  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  in acetonitrile at rt shows the ff emission bands at 580, 593, 616, 650 and 686 nm assigned to the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$ , and 4, respectively) transition of  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 298$  nm). Simultaneously, the  $\pi\pi^*$  luminescence band appeared around 500 nm. It means that  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  shows dual-luminescence. It was proposed that  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  partly dissociates as a free phen and as a coordinated one to  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . According to the continuous variation method using Ag ions for electronic absorption and luminescence spectra, it was found that the Ag ions reacted to  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$ . In addition, luminescence intensity of  $\pi\pi^*$  transition was weakened by adding Ag ion suggesting that Ag ions coordinated to a free phen moiety of  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$ . Thus,  $L^{\text{dimphen}}$  acts two roles as a photo-antenna moiety to enhance ff luminescence and an independent fluorophore.

希土類(Ln)錯体は、光アンテナ効果を経由し Ln 由来の色純度の高い ff 発光を示す。そのため、中心金属および配位子由来の多重発光を示す錯体は稀である。本研究では、2 個のフェナントロリン(phen)を架橋した 4 座配位子  $L^{\text{dimphen}}$ <sup>[1,2]</sup> と Ln イオンとの相互作用および発光特性について有用な知見が得られたので報告する。 $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  はアセトニトリル中室温で励起した場合 580, 593, 616, 650 および 686 nm に  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  および 4)への ff 遷移に帰属される Eu イオン由来の発光帯を示す( $\lambda_{\text{ex}} = 298$  nm)。同時に 500 nm 付近に配位子の  $\pi\pi^*$  遷移に由来する発光帯が観測され、この錯体が多重発光性であることがわかった。 $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  には、Eu イオンに配位している phen と配位していない phen があることを想定し、Ag イオンを用いた連続変化法によるスペクトル変化から溶液中の構造を考察した。その結果、Ag イオンが  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  と相互作用していることがわかった。特に  $\pi\pi^*$  発光帯の強度が弱くなったことから、Ag イオンは  $\text{Eu}L^{\text{dimphen}}$  のフリーな phen 骨格に結合することが示唆された。以上から、 $L^{\text{dimphen}}$  の 2 個の phen は Ln イオンと相互作用する際、一方はアンテナ配位子、他方は独立した発光団として機能する。

1) M. T. Youinou, R. Ziessel, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2144-2148.

2) H. Ohmagari, S. Hayami, et al., *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 494-498.

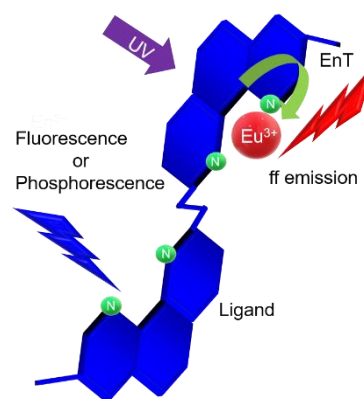


Fig. Assumed roles of luminophores.