テルビウム-二脚型シッフ塩基錯体の構造多様性と発光特性

(東北大学院環境)○小松 真子・益子 直己・鈴木 敦子・壹岐 伸彦 Structure diversity of terbium(III)-bipodal Schiff base complex and luminescence properties (*Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University*) ○Mako Komatsu, Naoki Mashiko, Atsuko Suzuki, Nobuhiko Iki

Luminescent lanthanide (Ln) complexes are expected to be luminescent functional molecules because they sensitize the f-f emission of Ln. We have studied the one-pot synthesis based on the condensation of tripodal amine with salicylaldehyde to form tripodal Schiff base and Ln complexes in a single reaction vessel. We previously found changing the substituents of ligands and alkyl chain lengths result in the various structures of Ln complexes. In this work, we synthesized complex of the bipodal Schiff base N,N'-bis(3methylsalicylideneimino)diethylenetriamine with Tb by a one-pot procedure and analyzed structures of obtained complexes. We intend linking the TbL by a bridging ligand lead We mixed $Tb(CF_3SO_3)_3$, diethyltriamine heteronuclearization. methylsalicylaldehyde (3-MeSal) in the molar ratio of 1:2:3 in methanol (MeOH). When they were mixed under N₂ atmosphere, mononuclear complex were formed (Scheme a). On the other hand, when sodium bicarbonate was introduced to the reaction mixture in the presence of air, carbonate ions bridged three Tb and formed the trinuclear complex (Scheme b). Now we are investigating the luminescence properties of the obtained complexes.

Keywords: Lanthanide; Schiff Base; trinuclear structure

発光性ランタニド(Ln)錯体は、Ln の f-f 発光を増感させることから発光機能性分子として期待されている. 我々は、三脚型アミンとサリチルアルデヒドの脱水縮合による三脚型シッフ塩基生成と Ln 錯体生成が一つの反応容器内で起きるワンポット合成を研究しており、配位子の置換基やアルキル鎖長を変えることで多様な構造の Ln 錯体が得られることを見出している. 本研究では、二脚型シッフ塩基 N,N'-ビス(3-メチルサリチリデンイミノ)ジエチレントリアミンと Ln の錯体を合成した. Ln に架橋配位子を配位させて LnL 部位を連結することで複核化が可能になると考え TbL をワンポットで合成し、得られた錯体の構造を解析した. Tb(CF $_3$ SO $_3$) $_3$, ジエチルトリアミン(dien)、 $_3$ -メチルサリチルアルデヒド($_3$ -MeSal)を $_1$: $_2$: $_3$ のモル比でメタノール(MeOH)中で反応させた. $_2$ 雰囲気下で混合したところ単核錯体が生成し(Scheme a)、反応系に炭酸水素ナトリウムを導入し空気存在下で混合したところ炭酸イオンによって $_3$ つの Tb が架橋された三核錯体が得られることを見出した(Scheme b). 現在、得られた各錯体の発光特性を調査中である.