

三脚型配位子を有する擬らせん構造の新規希土類金属錯体の合成と性質

日大生産工(院) ○藤元 祐太

日大生産工 柏田 歩, 松田 清美

産総研 吉川 佳広, 園田 与理子, 後藤 みどり,
金里 雅敏

1 緒言

トリス(2-アミノエチル)アミン(tren)は, 1分子内に3個の1級アミンを有しており, サリチルアルデヒドあるいはその誘導体と反応してシッフ塩基を形成する。このシッフ塩基は, 多座配位子として機能することから, 三脚型¹⁾, 環状型, かご型等, さまざまなタイプの金属錯体が合成され, そのユニークな特性が報告されている。

我々は, Fig. 1に示した三脚型配位子(H_3L^n)に様々な置換基を導入することによって, 希土類金属錯体の性質をコントロール出来るのではないかと考えた。本発表では, フルオロ基, 及びエトキシ基を導入した配位子(H_3L^1 , H_3L^2)を用いて, 中心金属イオン:配位子を1:1で合成した希土類金属錯体の構造, 及び特性について報告する。

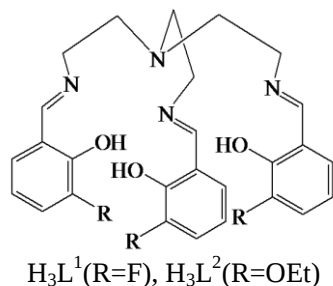


Fig. 1 Structure of ligand H_3L^n .

2 実験方法および測定方法

溶媒にメタノールを使用し, 希土類金属トリフラート($M(CF_3SO_3)_3$, $M = Y, Eu, Tb, Y(Eu)$)をテンプレートにして, tren及び3-フルオロサリチルアルデヒドから, 4種類の希土類金属錯体を合成した結果, いずれも粉末とし

て単離することができた。得られた $[ML^1]$ ($M = Y, Eu, Tb, Y(Eu)$)について, ESI-MS, FT-IR, 有機元素定量分析で同定した。さらに, 分光蛍光光度計で蛍光スペクトル及び蛍光量子収率を測定した。 $[YL^1]$, $[EuL^1]$, 及び $[TbL^1]$ の粉末については, 溶媒にDMFを使用し再結晶を行った結果, 単結晶が得られたことから, X線結晶構造解析によりその構造を決定した。

同様の方法でtren及び3-エトキシサリチルアルデヒドから, 5種類の希土類金属錯体($[ML^2]$ ($M = Y, Nd, Eu, Tb, Dy$))を合成した。 $[NdL^2]$ 及び $[EuL^2]$ 以外の錯体は, 粉末として単離することができた。得られた粉末についてESI-MS, IR, 元素分析で同定した。また, DMFから再結晶により得られた単結晶について, X線結晶構造解析によりその構造を決定した。

また, $[NdL^2]$ が沈殿しなかったことから, Nd及びDyの混合金属錯体 $[Nd(Dy)L^2]$ を合成した。粉末として単離することが出来たことから, 粉末試料中の Nd^{3+} 及び Dy^{3+} の存在割合を求めるために, ICP-AESを用いて Nd^{3+} 及び Dy^{3+} の定量を行った。また, 粉末を単離した際のろ液, 及びDMFから再結晶により得られた結晶についてもICP-AESで測定を行った。

3 実験結果

$[ML^1]$ ($M = Y, Eu, Tb, Y(Eu)$)は, ESI-MS, FT-IR, 有機元素定量分析の結果から, 中心金属イオン:配位子が1:1で錯形成していることが分かった。また, $[ML^1]$ ($M = Y, Eu, Tb$)はX線結晶構造解析により, 三脚型で4個のNと3個のOが配位した, 7配位の擬三重らせん構造であることが明らかになった(Fig. 2)。さらに, それぞれの分子内における三脚のねじ

Synthesis and Properties of New Pseudo-Helical Rare Earth Complexes of Tripodal Ligands

Yuuta FUJIMOTO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA, Yoshihiro KIKKAWA, Yoriko SONODA, Midori GOTO and Masatoshi KANESATO

れ角度は全て等しく、中心金属イオンのイオン半径が小さくなるほど、三脚のねじれ角度は増加する傾向を示した。また、 $[\text{YL}^1]$, $[\text{EuL}^1]$, $[\text{TbL}^1]$ の粉末の蛍光スペクトルを測定した結果、それぞれ青、赤、緑の蛍光発光が観測された。 $[\text{YL}^1]$, $[\text{EuL}^1]$, $[\text{TbL}^1]$ は、同一配位子を有しながら、中心金属イオンを変えるだけで光の3原色の蛍光発光を示すことが分かった。また、 $[\text{Y}(\text{Eu})\text{L}^1]$ の粉末の蛍光スペクトルを測定した結果、 $[\text{EuL}^1]$ と同様に赤色に相当する波長領域にスペクトルが観測されたが、青色に相当する波長領域のスペクトルは、 $[\text{YL}^1]$ に比べて小さくなった。さらに、 $[\text{Y}(\text{Eu})\text{L}^1]$ の蛍光量子収率は、 $[\text{EuL}^1]$ の蛍光量子収率より大きな値を示した。YにはEu錯体が本来持っている赤色発光を増強する効果があることが示唆された。

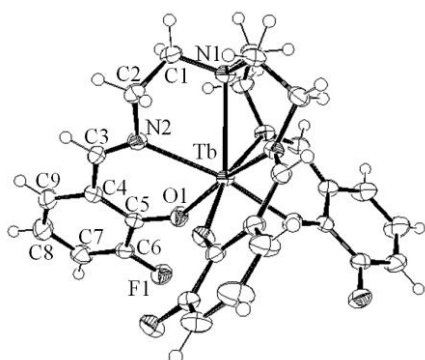


Fig. 2 ORTEP diagram of $[\text{TbL}^1]$.

$[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}$)は、 $[\text{ML}^1]$ と同様に中心金属イオン：配位子が1：1の三脚型の金属錯体で4個のNと3個のOが配位した、7配位の擬三重らせん構造であることが明らかになった(Fig. 3)。ただし $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ では、内部に1個の水分子が存在しており、2つのエトキシ基の酸素と水素結合を形成していた。内包された水分子の影響で、 $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の三脚のねじれ角度は、 $[\text{ML}^1]$ とは異なることが分かった。

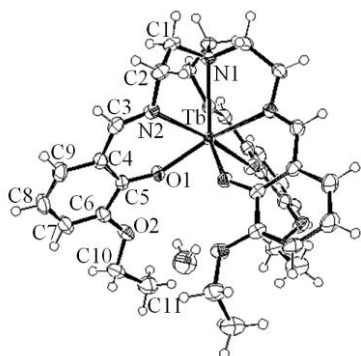


Fig. 3 ORTEP diagram of $[\text{TbL}^2]$.

混合錯体 $[\text{Nd}(\text{Dy})\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ はESI-MSで測定した結果、それぞれ単核錯体であることがわかった。ICP-AESの結果、粉末中及び結晶中の Dy^{3+} の割合は、 Nd^{3+} に対して90%以上であった。一方、ろ液中の Nd^{3+} の割合は、 Dy^{3+} に対して76%であった(Table 1)。これらの結果から Nd^{3+} と Dy^{3+} の混合状態における錯形成反応を利用して、 Dy^{3+} 錯体を優先的に析出させることが出来た。

Table 1 The ratio of $\text{Nd}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ in the mixtures.

	Nd^{3+} (%)	Dy^{3+} (%)
粉末試料	8.99	91.01
結晶	0.81	99.19
ろ液	76.32	23.68

4 まとめ

$[\text{ML}^1]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}(\text{Eu})$)及び $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}$)は、ESI-MS, FT-IR, 有機元素定量分析の結果から、中心金属イオン：配位子が1：1の金属錯体であることが分かった。

$[\text{YL}^1]$, $[\text{EuL}^1]$, $[\text{TbL}^1]$ は、同一構造で光の3原色の蛍光発光を示すユニークな金属錯体であることが分かった。また、 $[\text{Y}(\text{Eu})\text{L}^1]$ は $[\text{EuL}^1]$ より発光量子収率が大きかったことから、YにはEu錯体が有する赤色発光を増強する効果があることが示唆された。

$[\text{ML}^1]$ 、及び $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ は、三脚型で7配位の擬三重らせん構造であることが明らかになった。また、中心金属のイオン半径とねじれ角の間には、相関関係がみられた。 $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ には、1個の水分子が内包されていた。イオン半径の大きい Nd^{3+} 及び Eu^{3+} では、沈殿物が析出してこなかったことから、内包されている水分子が錯体の溶解度に影響していると考えられる。

$[[\text{Nd}(\text{Dy})\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の粉末試料、結晶及び、ろ液についてICP-AESで測定した結果、イオン半径の小さい Dy^{3+} 錯体が析出物に濃縮されていたのに対して、イオン半径の大きい Nd^{3+} 錯体はろ液に濃縮されていた。得られた結果から、錯形成反応を利用した希土類の相互分離に応用できる可能性が示唆された²⁾。

「参考文献」

- 1) M. Kanesato, K. Nagahara, K. Igarashi, K. Sato, Y. Kikkawa, M. Goto, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 367, 225.
- 2) Y. Fujimoto, A. Kashiwada, K. Matsuda, Y. Kikkawa, Y. Sonoda, M. Goto, M. Kanesato, *Proceedings of ECO-MATES 2011*, in press.