

Schiff塩基を配位子とする 新規希土類金属錯体の合成と蛍光特性

日大生産工(院) ○若山泰斗

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 諸言

金属錯体は、中心金属イオンへの有機分子等の配位により形成されており、ユニークな特性を有している。中心金属イオンと配位子の組み合わせにより、光学特性や磁気特性等をコントロールすることが可能であることから、光学材料、磁性材料、触媒、分子認識材料等として広く活用されている。

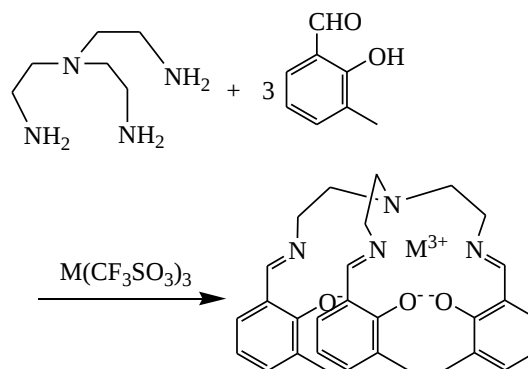
金属錯体の配位子として、さまざまな有機化合物が報告されている。その中でも有用な配位子の一つに、 Schiff塩基が上げられる。例えば、トリス(2-アミノエチル)アミン(tren)とサリチルアルデヒドあるいはその誘導体との脱水縮合によって得られる Schiff塩基は、金属イオンとの錯形成反応において多座配位子として機能する。^{1), 2)}

本研究で取り上げる希土類金属には、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)およびランタン(La)からルテチウム(Lu)までの17元素が含まれている。希土類金属錯体の配位数は、3配位から12配位のものまで報告されている。また、LaからLuまでは、ランタニド収縮により原子番号が大きくなるにつれてイオン半径が減少する傾向にある。それに伴い、希土類金属錯体の配位数も減少していくのが一般的である。従って一連の希土類金属において、同じ配位子を用いても同一構造の金属錯体を得ることは難しい。

本研究では、 Schiff塩基の三脚型配位子(H₃L)および、 Sc, LaおよびLuの希土類金属錯体の合成を行い、 X線結晶構造解析によりその構造を決定した。得られた結果を基に、配位構造におけるイオンサイズの影響について検討を行った。また、合成した金属錯体の蛍光特性についても報告する。

2 H₃Lおよび[ML] (M=Sc, La, Lu)の合成

溶媒にメタノールを使用し、 trenと3-メチルサリチルアルデヒドの脱水縮合によって配位子(H₃L)を合成した。希土類金属錯体[ScL], [LaL]および[LuL]は、希土類金属トリフラート(M(CF₃SO₃)₃, M = Sc, La, Lu)存在下で、 trenと3-メチルサリチルアルデヒドの脱水縮合により合成した(Scheme 1)。



Scheme 1 Synthetic route of complexes.

粉末として単離した配位子(H₃L)および希土類金属錯体 [ML] (M = Sc, La, Lu)について、 IR, 有機元素分析, ESI-MSで同定した。得られた粉末について、 DMFから再結晶を行った結果、単結晶が得られた。

3 実験結果および考察

IR, 有機元素分析, ESI-MSの結果から、得られた化合物は、 Schiff塩基の配位子(H₃L)および Schiff塩基を配位子とする希土類金属錯体 [ML] (M = Sc, La, Lu)であることが確認できた。またX線結晶構造解析により、配位子(H₃L)および希土類金属錯体[ScL], [LaL(DMF)], [LaL(CH₃OH)]CH₃OH, [LuL]の

Synthesis, Characterization, and Fluorescence Properties of Rare Earth Complexes of a Tripodal Heptadentate Schiff-base Ligand

Yasuhiro WAKAYAMA, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA,
Yoshihiro KIKKAWA, Yoriko SONODA, Midori GOTO and Masatoshi KANESATO

構造を決定した。Fig. 1に、H₃Lおよび[ScL]の結晶構造を示した。

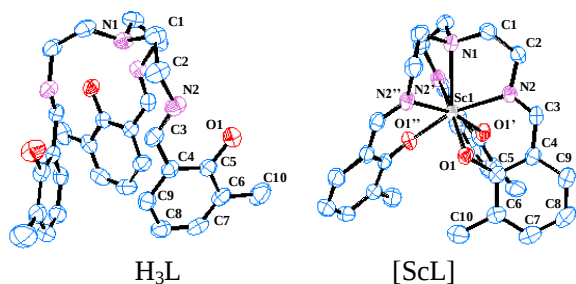


Fig. 1 Molecular structures of H₃L and [ScL].

いずれの希土類金属錯体も擬三重らせん構造を示したが、その配位構造は、中心金属イオンの種類によって異なることが分かった。

[ScL]および[LuL]は、中心金属イオンに4個の窒素原子と3個の酸素原子が配位した7配位構造であるのに対して、[LaL(DMF)]および[LaL(CH₃OH)]CH₃OHでは、配位子の他にDMFまたはCH₃OHの溶媒分子が1個配位した8配位構造であることが明らかとなった。イオン半径は、Sc, Lu, Laの順で大きくなることが知られている。La錯体は他の金属錯体とは異なり、8配位のため単純に比較はできないが、金属錯体の配位結合の距離は、イオン半径が大きくなるにつれて、長くなることが分かった。

同一の三脚型配位子を有する[ScL], [LaL(DMF)], [LuL]のらせん構造をねじれ角C1-N1-M1-O1で評価した。[LuL]のねじれ角C1-N1-M1-O1をFig. 2に示した。

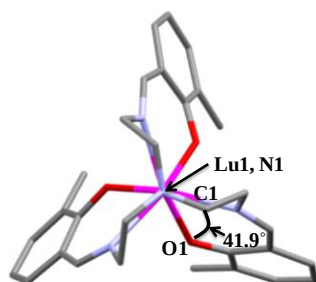


Fig. 2 Schematic diagrams of [LuL]. The torsion angle (C1-N1-Lu1-O1) value was shown in this figure.

金属錯体のらせん構造のねじれ角は、イオン半径が大きくなるにつれて、小さくなることが明らかとなった(Table 1)。

得られた配位子および金属錯体を紫外線照射下で観察したところ、配位子(H₃L)は蛍光を示さなかったのに対して、いずれの金

Table 1 The torsion angle values of [ML]

	[ScL]	[LaL(DMF)]	[LuL]
C1-N1-M1-O1	53.0°	21.5°	41.9°
C1'-N1-M1-O1'	52.5°	0.1°	41.9°
C1''-N1-M1-O1''	54.2°	15.1°	41.9°

属錯体も、青色蛍光を示した。配位子および金属錯体のDMSO溶液について蛍光測定したところ、[ScL], [LaL]および[LuL]は、それぞれ452 nm, 451 nmおよび452 nmにピークを有する青色領域にブロードな蛍光スペクトルが観測された(Fig. 3)。H₃Lにも僅かに蛍光スペクトルが観測されたが、目視では確認できないほど微弱な蛍光であった。また、[LaL], [LuL]に比べて[ScL]は、強い蛍光を示すことが明らかとなった。

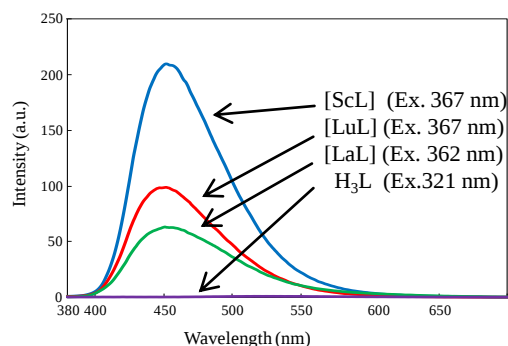


Fig. 3 Emission spectra of H₃L and [ML] (M = Sc, La, Lu) in DMSO solutions (2.0×10⁻⁵ M).

4 結論

新規の配位子(H₃L)および同一の配位子を有する希土類金属錯体[ScL], [LaL(DMF)], [LaL(CH₃OH)]CH₃OH, [LuL]の合成に成功した。[ScL]および[LuL]は、7配位の擬三重らせん構造であるのに対して、[LaL(DMF)]および[LaL(CH₃OH)]CH₃OHは、溶媒分子が配位した8配位の擬三重らせん構造であることが明らかとなった。希土類金属錯体の配位結合距離およびらせん構造のねじれ角は、中心金属のイオン半径に対応して、変化することを見出した。

蛍光スペクトル測定の結果、錯形成に伴って青色蛍光を示すことが明らかとなった。[LaL], [LuL]に比べて[ScL]は、強い蛍光を示すことから、中心金属イオンが蛍光強度に影響を及ぼしていることが示唆された。

「参考文献」

- 1) S. Mizukami, H. Houjou, M. Kanesato and K. Hiratani., *Chem. Eur. J.*, 9, (2003), 1521.
- 2) M. Kanesato, K. Nagahara, K. Igarashi, K. Sato and Y. Kikkawa., *Inorg. Chim. Acta*, 367, (2011), 225.