

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

📅 2025年3月29日(土) 13:00 ~ 15:00 📍 [B]A503(第2学舎 1号館 [5階] A503)

[[B]A503-4pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：井元 健太、周 泓遥

◆ 英語

13:00 ~ 13:10

[[B]A503-4pm-01]

Ln-[Ag(CN)₂]_n配位高分子の分光と磁気特性○大上 裕一郎¹、Olaf Stefanczyk¹、井口 光輔¹、Li Guanping¹、中林 耕二¹、井元 健太¹、大越 慎一¹
(1. 東京大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[B]A503-4pm-02]

チタン-セリウム混合触媒系による可視光照射下でのカルボン酸の脱炭酸-酸素化反応

○玉木 颯太¹、草本 哲郎¹、劔 隼人² (1. 阪大院基礎工、2. 阪大院工)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[B]A503-4pm-03]

ピラゾロン型配位子を有する新規発光性Sm(III)錯体の合成と光学特性評価

○榎本 涼平^{1,2}、荒木 啓介¹、眞先 愛里¹、藤井 孝宜² (1. 相模中研、2. 日大生産工)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[B]A503-4pm-04]

新規結晶スポンジを用いた求核性液体化合物のX線構造解析

○大澤 一弘¹、小池 亮¹、李 鐘光²、池田 睦希²、谷口 慈将³、高田 雄介⁴、権藤 圭祐⁵、永榮 慧⁶、那須 徳廣⁷、Carolina Essen⁸、菊池 貴⁹、佐藤 宗太^{10,11} (1. 花王株式会社、2. 住友ファーマ株式会社、3. キリンホールディングス株式会社、4. 塩野義製薬株式会社、5. 株式会社ダイセル、6. 日産化学株式会社、7. 株式会社三井化学分析センター、8. メルク株式会社、9. 株式会社リガク、10. 東大院工、11. 分子研)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[B]A503-4pm-05]

カンファー骨格を含むβ-ジケトナト配位子を導入したキラルユウロピウム錯体の光物性

○小泉 薫¹、板谷 康佑²、ワン メンフィ^{3,4}、長谷川 靖哉^{3,4}、北川 裕一^{3,4} (1. 北大工、2. 北大院総化、3. 北大院工、4. 北大WPI-ICReDD)

13:50 ~ 14:00

休憩

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[B]A503-4pm-06]

ポリエーテルを含む安息香酸型Eu(III)錯体の合成と光物性

○岡田 京平¹、ワン メンフィ^{2,3}、北川 裕一^{2,3}、長谷川 靖哉^{2,3} (1. 北大工、2. 北大院工、3. 北大WPI-ICReDD)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[B]A503-4pm-07]

ガラクトース部位を持つホスフィンオキシド配位子を用いたEu(III)錯体の合成と光物性

○鈴木 開斗¹、榎戸 雅基²、ワン メンフィ^{3,4}、北川 裕一^{3,4}、三浦 佳子⁵、長谷川 靖哉^{3,4} (1. 北大工、2. 北大院総化、3. 北大院工、4. 北大 WPI-ICReDD、5. 九大院工)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[B]A503-4pm-08]

Eu(III)ジケトナート配位高分子のナノ粒子の配位子交換による合成

○中島 大晴¹、榎戸 雅基²、ワン メンフィ^{3,4}、北川 裕一^{3,4}、長谷川 靖哉^{3,4} (1. 北大工、2. 北大院総化、3. 北大院工、4. 北大WPI-ICReDD)

◆ 英語

14:30 ~ 14:40

[[B]A503-4pm-09]

グアニン四重鎖によって架橋された電気刺激応答性超分子ヒドロゲル

○松井 幹¹、周 泓遥¹、山田 鉄兵¹ (1. 東京大学)

◆ 英語

14:40 ~ 14:50

[[B]A503-4pm-10]

Synthesis of a calcium coordination polymer with flexible components

○HAN XIAO¹, Xin ZHENG^{1,2}, Shin-ichiro NORO^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[B]A503-4pm-11]

核医学治療のためのピリジンホスホン酸アームを有する15員環環状配位子が配位した金属錯体の合成と性質

○山下 謙真¹、浜崎 健太¹、矢島 辰雄²、吉村 崇¹ (1. 大阪大学、2. 関西大学)

Spectroscopy and magnetic properties of Ln-[Ag(CN)₂]_n coordination polymers

(¹The University of Tokyo) ○Yuichiro Oue¹, Olaf Stefanczyk¹, Kosuke Iguchi¹, Guanping Li¹, Koji Nakabayashi¹, Kenta Imoto¹, Shin-ichi Ohkoshi¹

Keywords: fluorescence; lanthanide; silver; magnetism; single molecule magnet

The [Ag(CN)₂][−] ions have a natural predisposition to form Ag⋯Ag bonds, generating diverse structures, including one-dimensional chains and two-dimensional layers. Meanwhile, tris(2-pyridylmethyl)amine (tpa) is a versatile ligand for lanthanide(III) complexes, enhancing their single-molecule magnet (SMM) properties and sensitizing their luminescence. Substituted tpa ligands can be easily synthesized, enabling functionalization. Despite the potential application of such complexes, including luminescence¹, SMM properties², and terahertz absorption³, reports on lanthanides(III)-silver(I) complexes remain scarce, as do studies employing tpa as a coordinating ligand for lanthanides.

In this study, cyanometallate-bridged lanthanide complexes incorporating tris(2-pyridylmethyl)amine were synthesized using Tb(III), Dy(III), Ho(III), and Y(III) ions. Their spectroscopic and magnetic properties were studied (Figure 1), revealing distinct features such as lanthanide-centered luminescence in the Tb(III)-Ag(I) and Dy(III)-Ag(I) systems, lanthanide-centered absorption in the Ho(III)-Ag(I) system, and broad luminescence attributed to extensive Ag⋯Ag bonding in all systems. Notably, all emissions are temperature-dependent. In addition, the Dy(III)/Y(III)-Ag(I) compounds show field-induced single-molecule magnetism, with dilution by Y(III) reducing Dy(III) dipole interactions and increasing the energy barrier. These compounds hold potential for various applications, including lanthanide-centered luminescence thermometry.

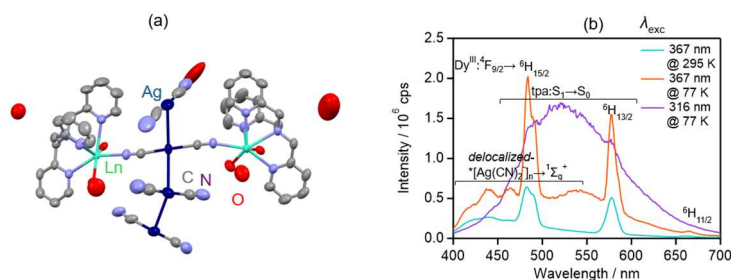


Figure 1. Structural unit of Ln-Ag systems (a) and emission spectrum of Dy-Ag system (b).

1) S. Ohkoshi et al., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 5677-5687. 2) S. Ohkoshi et al., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, 11, 1008-1020. 3) S. Ohkoshi et al., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11, 3906-3918.

チタン–セリウム混合触媒系による可視光照射下でのカルボン酸の脱炭酸–酸素化反応

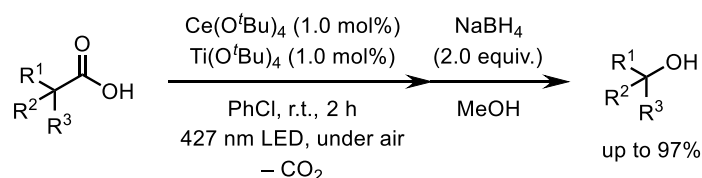
(阪大院基礎工¹・阪大院工²) ○玉木 颯太¹・草本 哲郎¹・劔 隼人²

Catalytic Decarboxylative Oxygenation of Carboxylic Acids by Titanium and Cerium Combined Catalysts under Visible Light Irradiation (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Sota Tamaki,¹ Tetsuro Kusamoto,¹ Hayato Tsurugi²

Photo-induced homolysis of a metal-ligand bond is an efficient strategy for generating organic radicals in a selective manner under mild reaction conditions, which is a key step to develop photocatalytic organic transformations.¹ We previously reported that cerium(IV) carboxylate complexes served as photocatalysts for decarboxylative oxygenation of carboxylic acids under blue LED irradiation, in which homolysis of the cerium(IV)-carboxylate bond generated carboxyl radicals.² We herein report efficient titanium and cerium combined catalysts for decarboxylative oxygenation under visible light irradiation in the presence of air. The photocatalytic activity was strongly affected by the ratio of titanium to cerium: titanium alkoxide was inactive under visible light irradiation, whereas the addition of an equivalent of cerium alkoxide to titanium alkoxide showed the highest catalytic activity among the reactions with different ratios of the two metals, in which cerium(IV) and titanium(IV) containing clusters are formed with a 1:1 ratio of the two metals. In addition, the catalytic activity of the mixed-metal clusters is higher than the previously reported cerium(IV) clusters. Optimization of the reaction conditions and the scope of substrates are disclosed in this presentation.

Keywords: Cerium; Titanium; Carboxylic Acid; Photo-catalytic Reaction; Decarboxylation

遷移金属錯体の光励起を伴う金属–配位子結合の均等開裂は、温和な条件下で選択的に有機ラジカルを発生させる手法として、触媒反応への応用が活発に研究されている¹。われわれは以前に、オキソ架橋 6 核セリウムカルボキシラート錯体におけるセリウム–酸素結合が青色 LED 光の照射下で均等開裂を起こし、カルボキシルラジカルの生成と脱炭酸による有機ラジカル生成を経て、空気雰囲気下において酸素酸化体を与えることを報告している²。今回、セリウムアルコキシドに対して任意の比でチタンアルコキシドを加えた触媒系によりカルボン酸の脱炭酸酸素酸化反応を検討したところ、セリウムとチタンの比が 1:1 の場合に触媒活性が最も高くなることを見出した。さらに、光照射前の反応混合物の質量分析を行うことで、セリウムとチタンが 1:1 の比で含む金属クラスター錯体が生成することを明らかにした。本発表では、反応条件の最適化と基質適用範囲についても報告する。



1) Bhattacharyya, A.; Reiser, O. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 21100.

2) Tsurugi, H.; Satoh, T.; Mashima, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5668.

ピラズロン型配位子を有する新規発光性 Sm(III)錯体の合成と光学特性評価

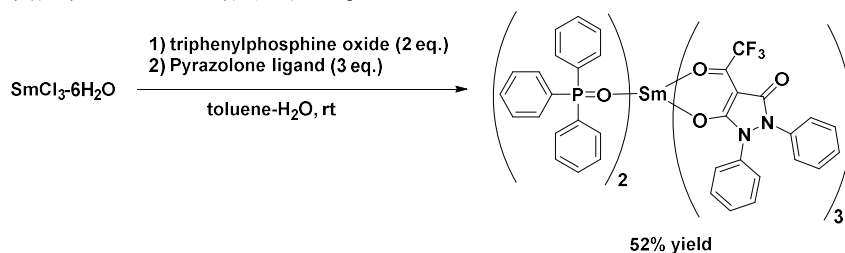
(相模中研¹・日大生産工²) ○榎本 涼平^{1,2}・荒木 啓介¹・眞先 愛里¹・藤井 孝宜²
 Synthesis and Photoluminescent Properties of Novel Luminescent Sm(III) Complexes with Pyrazolone-type Ligands (¹*Sagami Chemical Research Institute (SCRI)*, ²*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○ Ryohei Enomoto,¹ Keisuke Araki,¹ Airi Masaki,¹ Takayoshi Fujii²

Luminescent rare-earth complexes exhibit luminescence specific to the type of rare earth element and are known to exhibit luminescence with a large Stokes shift and high colour purity. In addition, the absorption wavelength can be controlled by the introduced ligands, making them promising candidates for applications as wavelength-conversion material. Among these, Sm (III) complexes have been previously reported; however, their photophysical properties remain suboptimal, posing challenges for practical application. To overcome this challenge, we designed pyrazolone-based ligands that exhibited high T_1 values predicted by DFT calculations, synthesized novel Sm (III) complexes with these ligands, and evaluated their photophysical properties, which will be presented in this report.

Keywords : Lanthanide Complex; Luminescent Material; Samarium; Pyrazolone-type Ligand

発光性希土類錯体は、希土類元素の種類に応じた固有の発光を示し、ストークスシフトが大きく、色純度の高い発光を示すことが知られている。また、導入する配位子によって吸収波長を制御できることから、波長変換材料としての応用が期待されている。これらの希土類錯体の中で、Sm(III)錯体が報告されているが、光学特性が低く、実用化に課題がある。この課題を克服すべく、我々は Sm(III)錯体の光学特性の改善を目指して、DFT 計算により高い T_1 値を示したピラズロン型配位子を設計し、この配位子を有する新規 Sm(III)錯体を合成し、その光学特性評価を行った。

塩化サマリウム六水和物を出発原料にトリフェニルホスフィンオキシドと別途合成したピラズロン型配位子とを反応させることで、新規発光性 Sm(III)錯体を収率 52%で得ることができた。合成した Sm(III)錯体はこれまでに報告されている Sm(III)錯体¹⁾と比べて、より高い発光量子収率を示した。本報告では、合成した Sm(III)錯体の光学特性や各種置換基を変更したピラズロン型配位子の検討結果について報告する。



1a) H. Kawai; C. Zhaoa; S. Tsuruoka; T. Yoshida; Y. Hasegawa; T. Kawai; *J. Alloy. Comp.*, **2009**, 488, 612-614.

1b) A. Ail; Z. Ahmed; K. Iftikhar; R. Uddin; *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 1105-1120.

1c) W.-S. Lo; J. Zhang; W.-T. Wong; G.-L. Law; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 3725-3727.

新規結晶スポンジを用いた求核性液体化合物の X 線構造解析

(花王株式会社¹・住友ファーマ株式会社²・キリンホールディングス株式会社³・塩野義製薬株式会社⁴・株式会社ダイセル⁵・日産化学株式会社⁶・株式会社三井化学分析センター⁷・メルク株式会社⁸・株式会社リガク⁹・東大院工¹⁰・分子研¹¹)

○大澤 一弘¹・小池 亮¹・李 鐘光²・池田 睦希²・谷口 慈将³・高田 雄介⁴・榎藤 圭祐⁵・永榮 慧⁶・那須 徳廣⁷・Carolina Von Essen⁸・菊池 貴⁹・佐藤 宗太^{10,11}

X-ray Structure Analysis of Nucleophilic Liquid Compounds by a New Crystalline Sponge

(¹Kao Corporation, ²Sumitomo Pharma Co., Ltd., ³Kirin Holdings Company, Limited, ⁴Shionogi & Co., Ltd., ⁵Daicel Corporation, ⁶Nissan Chemical Corporation, ⁷Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service Inc., ⁸Merck KGaA, ⁹Rigaku Corporation, ¹⁰Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ¹¹Institute for Molecular Science(IMS))

○Kazuhiro Osawa¹, Ryo koike¹, Shoukou Lee², Mutsuki Ikeda², Yoshimasa Taniguchi³, Yusuke Takata⁴, Keisuke Gondo⁵, Kei Nagae⁶, Norihiro Nasu⁷, Carolina Von Essen⁸, Takashi Kikuchi⁹, Sota Sato^{10,11}

The crystalline sponge (CS) method has been utilized for molecular structure analysis.¹⁾ However, the structure determination of nucleophilic compounds by this method has been restricted because they collapse the crystallinity of CS.²⁾ In this study, we mined MOFs with crystalline sponge functionality from the Cambridge Structural Database, and confirmed that even the structure of liquid nucleophilic compounds which would collapse the conventional crystalline sponge can be determined. In addition, these MOFs can also be stored for a long time in polar solvents, making it possible to apply them to compounds that are only soluble in highly polar solvents. These new CSs would be expected to expand the polar range of compounds to which the CS method can be applied.

Keywords : Crystalline Sponge, MOF, X-ray diffraction, Structure Analysis

結晶スポンジ法¹⁾は、分子構造解析法として活用されている。しかし、結晶スポンジに対して求核性のある化合物をこの手法に適用すると、結晶スポンジの結晶性が崩れてしまうため、それらの化合物の適用には制約があった²⁾。本研究では、ケンブリッジ結晶構造データベースの中から、結晶スポンジ機能を持つ MOF を複数見出し、従来の結晶スポンジでは崩壊してしまう常温で液体の求核性化合物に対して、構造決定することに成功した。さらに、これらの MOF は極性溶媒中でも長期保存可能であり、高極性溶媒にしか溶けない化合物への適用が可能であった。本発見により、結晶スポンジ法を適用できる化合物の極性範囲が大きく広がることが期待される。

1) X-ray analysis on the nanogram to microgram scale using porous complexes, Y. Inokuma et al., *Nature* **2013**, 495, 461.

2) X-ray structure analysis of N-containing nucleophilic compounds by the crystalline sponge method, F. Sakurai et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 15035

カンファー骨格を含むβ-ジケトナト配位子を導入したキラルユウロピウム錯体の光物性

(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴) ○小泉 薫¹・板谷 康佑²・ワン メンフィ^{3,4}・長谷川 靖哉^{3,4}・北川 裕一^{3,4}

Photophysical Properties of Chiral Europium Complexes with Camphor-Derived β-Diketonate Ligands (¹*School of Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ³*Faculty of Engineering, Hokkaido University*, ⁴*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University*)
○ Kaoru Koizumi¹, Kosuke Itaya², Mengfei Wang^{3,4}, Yasuchika Hasegawa^{3,4}, Yuichi Kitagawa^{3,4}

Chiral molecules exhibit circularly polarized luminescence (CPL), which is characterized by the differential luminescence intensity of right- and left-handed circularly polarized light^[1]. The luminescence dissymmetry factor (g_{CPL}) defined as $g_{\text{CPL}} = 2 \times (I_{\text{L}} - I_{\text{R}}) / (I_{\text{L}} + I_{\text{R}})$, where I_{L} and I_{R} are the luminescence intensities of left- and right-hand circularly polarized light, respectively. Recently, a luminescent film with large g_{CPL} value ($= 1.2$) was reported using a chiral Eu(III) complex^[2]. In this study, we report on novel luminescent films composed of two types of chiral tetrakis Eu(III) complexes (Fig. 1, TEA[Eu(-tfc)₄] ($g_{\text{CPL}} = +1.54$ in CHCl₃) and TEA[Eu(+pfc)₄] ($g_{\text{CPL}} = +1.28$ in CHCl₃))^[3]. The mixed film (TEA[Eu(-tfc)₄] : TEA[Eu(+pfc)₄] = 1 : 2) provides the largest g_{CPL} value in solid state ($= +1.58$).

Keywords : Luminescence, Chiral, Europium, Camphor, 4f-4f Transition

円偏光発光(CPL)はキラル分子が発光する際に左円偏光と右円偏光に強度差が生じる現象である^[1]。左右円偏光強度の偏りは異方性因子($g_{\text{CPL}} = 2 \times (I_{\text{L}} - I_{\text{R}}) / (I_{\text{L}} + I_{\text{R}})$)によって評価される。ここで I_{L} と I_{R} はそれぞれ左円偏光強度と右円偏光強度である。近年、大きな $|g_{\text{CPL}}|$ 値($=1.20$)を示すキラルな Eu(III)錯体膜が報告された^[2]。本研究ではさらに大きな g_{CPL} 値を示す発光膜の創成を目的とし、二種のテトラキス型キラル Eu(III)錯体(Fig. 1, TEA[Eu(-tfc)₄] ($g_{\text{CPL}} = +1.54$ in CHCl₃)と TEA[Eu(+pfc)₄] ($g_{\text{CPL}} = +1.28$ in CHCl₃)^[3])混合膜を合成し、その光物性について評価した。その結果、混合膜 (TEA[Eu(-tfc)₄] : TEA[Eu(+pfc)₄] = 1 : 2)において固体条件における最大の g_{CPL} 値($= +1.58$)が観測された。

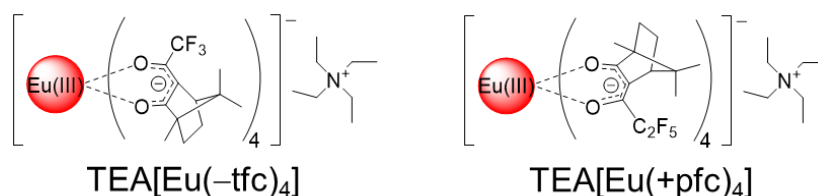


Fig. 1 Chemical structures of tetrakis chiral Eu(III) complexes.

[1] J. Han, et al., *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800538 (2018). [2] Y. Kitagawa, et al., *Commun. Chem.*, **3**, 119 (2020). [3] M. Tsurui, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, 34 (2024).

ポリエーテルを含む安息香酸型 Eu(III)錯体の合成と光物性

(北大工¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○岡田 京平¹・ワン メンフィ^{2,3}・北川 裕一^{2,3}・長谷川 靖哉^{2,3}

Synthesis and Photophysical Properties of Polyether-Functionalized Benzoate-Typed Eu(III) Complexes (¹*School of Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ³*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University*) ○Kyohei Okada,¹ Mengfei Wang,^{2,3} Yuichi Kitagawa,^{2,3} Yasuchika Hasegawa^{2,3}

Eu(III) complexes with bright red emission and long luminescence lifetimes hold great promise as luminescent probes. Recently, we successfully incorporated Eu(III) complex into tumor cells and observed that change in the luminescence property correlates with the malignancy of the tumor cells¹. This discovery highlights the potential of Eu(III) complexes for tumor diagnostics. Medical studies have suggested that alterations in the metabolism of amino acids are connected to tumor cell activities². Therefore, Eu(III) complex-based probes designed for *in vitro* and *in vivo* amino acid sensing provide a highly reliable tumor diagnostic method. In this study, we propose a straightforward molecular design for Eu(III) complexes capable of interacting with amino acids in aqueous environments. The synthesis and luminescence properties of polyether-functionalized benzoate-typed Eu(III) complex were reported.

Keywords : *Europium; Complex; Amino Acid; Water-soluble*

Eu(III)錯体は明るい赤色発光と長い発光寿命を有し、発光プローブとして広く利用されている。近年、我々は Eu(III)錯体を腫瘍細胞内に取り込むことに成功し、その発光特性は腫瘍細胞の悪性度に依存して変化することを見出した¹。この発見は、Eu(III)錯体が腫瘍診断において有望であることを示している。また、医学研究において、アミノ酸の代謝の変化は腫瘍細胞の活動と関連付けられてきた²。このことから、Eu(III)錯体を用いた *in vitro* および *in vivo* のアミノ酸センシング用発光プローブの開発は、信頼性の高い腫瘍診断法を提供することが可能である。本研究では水中でアミノ酸と相互作用する可能性を備えたシンプルな分子設計を提案し、ポリエーテル基を有する安息香酸型 Eu(III)錯体の合成とその発光特性を報告する。(図 1)

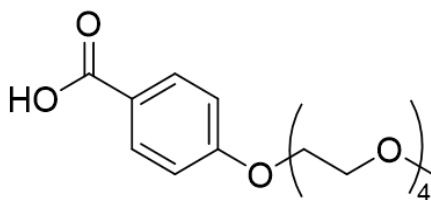


図 1 配位子の分子設計

1) M. Wang, M. Kono, Y. Yamaguchi, J. Islam, S. Shoji, Y. Kitagawa, K. Fushimi, S. Watanabe, G. Matsuba, A. Yamamoto, M. Tanaka, M. Tsuda, S. Tanaka, Y. Hasegawa, *Sci Rep* 14, 778 (2024). 2) P. Stepka, V. Vsiansky, M. Raudenska, J. Gumulec, V. Adam, M. Masarik, *Curr. Med. Chem.* 28, 7, 1270–1289 (2021).

ガラクトース部位を持つホスフィンオキシド配位子を用いた Eu(III)錯体の合成と光物性

(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴・九大院工⁵) ○鈴木 開斗¹・榎戸 雅基²・ワン メンフィ^{3,4}・北川 裕一^{3,4}・三浦 佳子⁵・長谷川 靖哉^{3,4}

Synthesis and Photophysical Properties of Eu(III) Complexes with Phosphine Oxide Ligands Containing Galactose Groups (¹Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., ³Fac. Eng., Hokkaido Univ., ⁴WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., ⁵Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.) ○Kaito Suzuki,¹ Masaki Enokido,² Mengfei Wang,^{3,4} Yuichi Kitagawa,^{3,4} Yoshiko Miura,⁵ Yasuchika Hasegawa^{3,4}

Lanthanide(III) (Ln(III)) complexes exhibit long-lived emission with apparent large Stokes shift based on 4f-4f transition, which are promising bioimaging applications. The introduction of sugar groups in terbium(III) complexes is expected to improve their water solubility and sensing property for lectin (proteins interacting with sugars).¹ Eu(III) complexes with sugar groups have not been reported to possess lectin sensing ability, and the enhancement of luminescent intensity was required to get the sensing ability.² In this study, we introduce the galactose group into highly luminescent Eu(III) complex, [Eu(hfa)₃(tppo)₂] (hfa; hexafluoroacetylacetonate, tppo; triphenylphosphine oxide, Fig.1a).³ Emission lifetime of synthesized Eu(III) complex, [Eu(hfa)₃(tppo-Gal)_n], in a methanol 10% aqueous solution was longer than that in a methanol solution (Fig. 1b).

Keywords : Europium; Complex; Sensing; Luminescent Probe; Sugar

三価の希土類(Ln(III))錯体は 4f-4f 遷移に基づく見かけ上の大きなストークスシフトを示す長寿命の発光を示すことから、バイオイメージングへの応用が多数報告されている。配位子に糖部位を導入した Tb(III)錯体は水への溶解性とレクチン(糖と相互作用するタンパク)への感応性を有すると報告されている¹⁾。糖部位を導入した Eu(III)錯体はレクチンのセンシング能は報告されておらず、発光強度の改善が必要とされた²⁾。本研究では強い赤色発光を示す[Eu(hfa)₃(tppo)₂] (hfa; hexafluoroacetylacetonate, tppo; triphenylphosphine oxide, Fig. 1a)³⁾にガラクトース基を導入した Eu(III)錯体 [Eu(hfa)₃(tppo-Gal)_n]を報告する(Fig. 1b)。合成した錯体のメタノール 10%水溶液における発光寿命はメタノール溶液に比べて長かった。

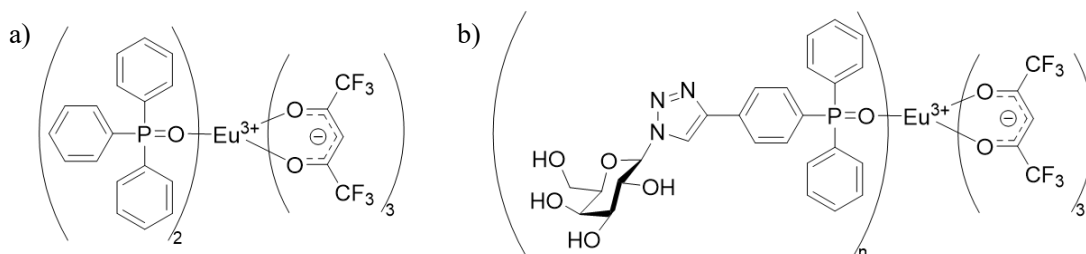


Fig. 1 Molecular structure of (a) [Eu(hfa)₃(tppo)₂] and (b) [Eu(hfa)₃(tppo-Gal)_n].

1) K. Wojtczak et al., *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 8384. 2) R. Brooks et al., *J. Inorg. Chem.*, **2013**, 498598. 3) Y. Hasegawa et al., *J. Phys. Chem. A.*, **2003**, 107, 1697-1702.

Eu(III)ジケトナート配位高分子のナノ粒子の配位子交換による合成

(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴) 中島 大晴¹・榎戸 雅基²・ワン メンフィ^{3,4}・北川 裕一^{3,4}・長谷川 靖哉^{3,4}

Preparation of Eu(III) Diketonate Coordination Nanoparticles by Ligand Exchange (¹Sch. of Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. of Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., ³Fac. of Eng., Hokkaido Univ., ⁴WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○ Taise Nakajima¹, Masaki Enokido², Mengfei Wang^{3,4}, Yuichi Kitagawa^{3,4}, Yasuchika Hasegawa^{3,4}

Eu(III) complexes exhibit long-lived luminescence with high color purity. Eu(III) coordination polymers, in which Eu(III) ions are linked with multidentate ligands, have attracted attention as sensing materials for temperature and oxygen pressure¹⁾. Rigid coordination polymers generally show poor solubility in either water or organic solvents. Therefore, nanoparticulation to achieve good dispersion in solvents is required. Nanoparticles of Eu(III) coordination polymers (Eu(III) coordination nanoparticles) synthesized by solvothermal method and micelle method have been reported^{2,3)}. It suggested that crystal phase and photophysical properties of the nanoparticles obtained by these bottom-up method depend on the crystal growing process. In this study, novel top-down method for preparing Eu(III) coordination nanoparticles is demonstrated. Here, we report on the nanoparticulation of $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(m\text{-dpb})]_n$ by ligand exchange reaction with monodentate or bidentate phosphine oxide (Fig.1). The average particle size of Eu(III) coordination polymers decreased by 27 % using this method.

Keywords: Europium, Nanoparticle, Ligand Exchange, Coordination Polymer, Luminescence

3 価のユウロピウム(Eu(III))錯体は 4f-4f 遷移に由来した色純度の高い長寿命な赤色発光を示す。Eu(III)を多座配位子で連結した配位高分子は、温度や酸素分圧のセンシング材料として注目されている¹⁾。剛直な配位高分子は水や有機溶媒に溶けにくいいため、ナノサイズ化による溶液分散が重要とされている。Eu(III)配位高分子のナノ粒子(Eu(III)配位ナノ粒子)はソルボサーマル法やミセル法により合成されており、これらのボトムアップ法では結晶成長過程に依存した結晶相のおよび光物性が報告されている^{2,3)}。本研究ではトップダウン法による Eu(III)配位高分子結晶のナノ粒子化を検討した。ここでは、 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(m\text{-dpb})]_n$ と単座・二座のホスフィンオキシド配位子の配位子交換による Eu(III)配位粒子の合成を報告する(Fig.1)。配位子交換により Eu(III)配位粒子の平均粒径は最大で 27 %小さくなった。

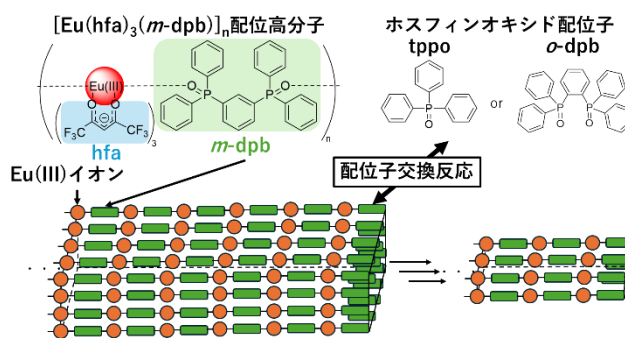


Fig.1 配位子交換による配位粒子合成.

1) Y. Hasegawa et al., *J. Photoch. Photobiol. C* **2022**, 51, 100485. 2) H. Dongqin et al., *J Nanopart. Res.* **2015**, 17, 310. 3) M. Enokido et al., *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 23785.

Electrostimuli-responsive supramolecular hydrogel cross-linked by guanine quadruplex

(School of Science, The University of Tokyo) ○Kan Matsui, Hongyao Zhou, Teppei Yamada

Keywords: Guanine quadruplex; Supramolecular gel; Electrochemistry; Polyethylene glycol

Guanine-terminated PEG (G_2 -PEG) is known to form supramolecular hydrogels in the presence of alkali metal cations (K^+).¹ This gelation is caused by the formation of a network structure with guanine quadruplexes as crosslinking points, which are cation-templated assembly of four guanines. Recently, we discovered that PEG chain forms the helical structure by incorporating K^+ into the helices in aqueous triiodide (I_3^-) solution. The oxygen atoms of PEG coordinate to K^+ while iodine molecule (I_2) and I_3^- are located outside the PEG helices.

In this presentation, we aimed to switch the mechanical properties of G_2 -PEG hydrogels by electrochemical redox reaction of KI; when iodide (I^-) is oxidized to I_3^- in G_2 -PEG hydrogel matrix containing KI, the PEG moiety of G_2 -PEG is expected to form the helical structure and coordinate to K^+ . In other words, the oxidation of I^- allows G_2 -PEG to coordinate to K^+ at two different sites—the guanine residue and the PEG chain. This conformational change in the PEG chain may result in two possible changes in the physical state of hydrogel: a) if K^+ is lost from the G-quadruplex and bound by the PEG chain, the G_2 -PEG hydrogel would collapse, and the hydrogel turns into sol phase (Figure 1 (a)). b) if K^+ remains in the G-quadruplex and PEG forms the helix at the same time, the hydrogel remains as gel phase, while its physical properties such as viscosity and elasticity may change (Figure 1 (b)). Our preliminary result showed that aqueous solution of G_2 -PEG forms a viscous gel after addition KI, which is consistent with the report by Lehn et al.¹ Further, addition of I_3^- in the gel transformed the gel into dark viscous precipitate. This dark precipitate is more viscous than the precipitate formed by unmodified PEG, possibly because of the coordination of K^+ by the G_2 terminal. More detailed studies such as the influence of molecular weight of PEG on this phase transformation upon the addition of I_3^- are ongoing, and the result will be presented to elucidate the structural change of G_2 -PEG.

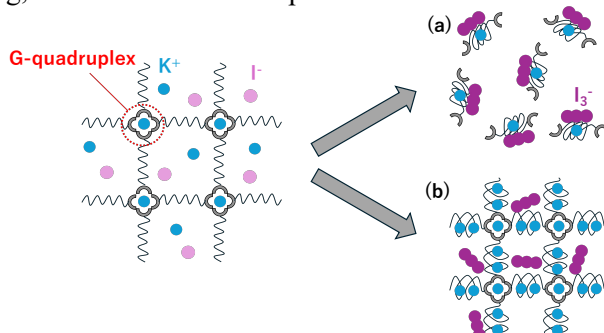


Figure 1. Structural change of G_2 -PEG after the addition of I_3^- : (a) when K^+ is lost from the G-quadruplex (b) when K^+ remains in the G-quadruplex.

1) A. Ghoussoub, J. M. Lehn, *Chem. Com.* **2005**, 46, 5763-5765.

Synthesis of a calcium coordination polymer with flexible components

(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University) ○Han Xiao,¹ Xin Zheng,^{1,2} Shin-ichiro Noro^{1,2}

Keywords: Coordination polymer; Light metal cation; Phase transition

Recently, coordination polymer (CP) liquids/glasses have garnered significant attention due to their absence of grain boundary and high processability.^{1,2} In terms of the metal cation for CP liquid/glasses, existing research primarily focused on heavy metal cations, while CP liquid/glasses with light metal cations are relatively scarce. Considering that calcium cation offers several advantages, including biocompatibility, affordability, and abundance, this study targeted Ca CP liquid/glasses.

The 1D Ca CP $[\text{Ca}(\text{NTf}_2)(\text{bppdo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NTf}_2$, in which NTf_2 (bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) and bppdo (1,3-bis(4-pyridyl)propane-*N,N'*-dioxide) are flexible components to construct CP liquid/glasses, was synthesized from $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ and bppdo in methanol solution. The secondary building units of $[\text{Ca}_2(\text{pyridine-}N\text{-oxide})_2]$ are bridged by the bppdo ligand to form a 1D doubly linked chain structure (Figure 1). The detailed phase transition behavior will be presented.

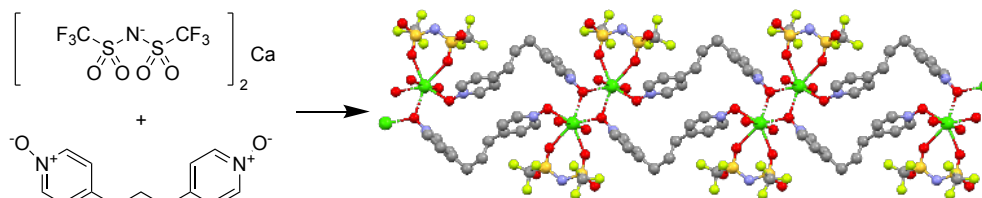


Figure 1. Structure of 1D Ca CP.

1) T. Bennett, S. Horike, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *11*, 431. 2) X. Zheng, M. Kato, Y. Uemura, I., Yagi, K. Takahashi, S. Noro, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1257.

核医学治療のためのピリジンホスホン酸アームを有する 15 員環環状配位子が配位した金属錯体の合成と性質

(阪大院理¹・関大工²) ○山下 謙真¹・浜崎 健太¹・矢島 辰雄²・吉村 崇¹

Synthesis and Properties of the Metal Complexes with the 15-membered Cyclic Ligand Bearing Pyridine Phosphonate Arms for Nuclear Medicine (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²School of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University) ○Kenshin Yamashita,¹ Kenta Hamasaki,¹ Tatsuo Yajima,² Takashi Yoshimura¹

Nuclear medicine therapy using radioactive metal elements is effective in the treatment of cancer. In this therapy, a drug containing radioactive metal ions is administered into the body, and the drug is delivered to a target site such as a tumor. Therefore, we currently need the ligands that can form stable complexes with alpha-ray emitting nuclides (²²³Ra²⁺, ²²⁵Ac³⁺) with large ionic radii. In this study, we synthesized a new 15-membered N₃O₂-type cyclic ligand (H₆tp15c5, Fig 1) to improve the stability of ²²³Ra and ²²⁵Ac complexes. We synthesized and characterized the complexes with non-radioactive Ba²⁺ and La³⁺ which are similar properties to ²²³Ra²⁺ and ²²⁵Ac³⁺. The potentiometric titration showed that the stability constant of the Ba complex is log *K*_{BaL} = 7.76. The stability constant of the La complex exhibited greater (log *K*_{LaL}=15.33) than the complexes with the ligands^{1, 2} which have been used in clinical applications and ²²⁵Ac³⁺ labeling experiments (Table 1).

Keywords : nuclear medicine; cyclic ligand; radioactive metal complex

がん治療に有効な手段として、放射性金属元素を利用した核医学治療法が存在する。この治療法では、放射性金属イオンを含む薬剤を生体内へ投与し、腫瘍などの標的部位へこの薬剤を特異的に集積させる。薬剤が放射性金属イオンを標的部位に到達させるための配位子として、イオン半径が大きなα線放出核種(²²³Ra²⁺、²²⁵Ac³⁺)と安定な錯体を形成するものが求められている。そこで本研究では²²³Ra、²²⁵Ac錯体の安定性向上を狙って、新規 15 員環 N₃O₂ 型環状配位子 (H₆tp15c5) を合成した (Fig. 1)。さらに、この配位子と²²³Ra²⁺や²²⁵Ac³⁺と性質が近似し、かつ非放射性の Ba²⁺及び La³⁺の錯体を合成し、本錯体の性質を調べた。電位差滴定法の結果から、Ba 錯体においては従来の配位子より大きな安定性を得ることはできなかった (log *K*_{BaL}=7.760)。一方、La 錯体は大きな安定性を示し (log *K*_{LaL}=15.33)、臨床応用や²²⁵Ac³⁺標識実験がなされている配位子^{1, 2}よりも大きな安定性を有することがわかった (Table 1)。

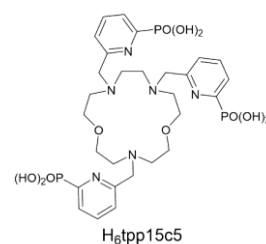
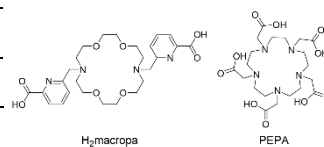


Fig 1. 新規配位子の構造

Table 1. 各配位子における La 錯体の安定度定数(log *K*_{LaL}, L=ligand)

	H ₆ tp15c5	H ₂ macropa ¹	PEPA ²
log <i>K</i> _{LaL}	15.33	14.99	13.57



1. A. Roca-Sabio, *et al.*, *Dalton. Trans.*, **2011**, 40, 384 – 392
2. M. Kodama, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1270 – 1273