

Academic Program [Oral A] | 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[B]A503(A503, Bldg. 1, Area 2 [5F])

[[B]A503-1vn] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Yuh Hijikata, Kazuma Takahara

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[B]A503-1vn-01]

Luminescence properties of liquid Eu complexes with linoleic acid and the chiral phenanthroline derivative

○Kota Chikaraishi¹, Masashi Hasegawa², Miki Hasegawa¹ (1. Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ., 2. Sch. Sci., Kitasato Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[B]A503-1vn-02]

Theoretical Study on Magnetic Properties of Lanthanide Complexes with Ligand containing Nitroxide Radical.

○Kaito Taka¹, Ren Inoue¹, Koki Masuda, Kohei Tada¹, Ryohei Kishi^{1,2,3,4}, Takayuki Ishida⁵, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,6} (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ., 2. IQB, Osaka Univ., 3. RCSEC, Osaka Univ., 4. ICS-OTRI Osaka Univ., 5. Graduate School of Informatics and Engineering, The Univ. of Electro-Communication, 6. OTRI-Spin, Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[B]A503-1vn-03]

Theoretical study on circular dichroism (CD) spectra of complexes consisting of chiral alcohols and terbium(III) ion.

○Kaho Shibata¹, Shinnosuke Yokoyama², Mitsuki Ota¹, Kohei Tada³, Ryohei Kishi^{3,4,5}, Chihiro Kachi⁶, Yasutaka Kitagawa^{3,4,5,7} (1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Toho University, 3. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 4. RCSEC, Osaka University, 5. ICS-OTRI, Osaka University, 6. Faculty of Science, Toho University, 7. OTRI-Spin, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[B]A503-1vn-04]

Application of a Chiral Terbium Complex with 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton to Optical Oxygen Sensors

○Iori Kawachi¹, Hidetaka Nakai¹ (1. Grad. Sch. Sci. Eng. Kindai Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[B]A503-1vn-05]

Molecular structure and magnetism of a new Zn^{II}-Dy^{III} complex bearing a tripodal multidentate ligand○Koutarou Okada¹, Masaaki Abe¹, Yoshiki Ozawa¹, Kazuma Takahara¹, Akira Yamaguchi¹ (1. Graduate School of Science. University of Hyogo)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[B]A503-1vn-06]

Examination of functional set of DFT method suitable for calculation of magnetic anisotropy of single molecule magnets

○Ren Inoue¹, Kaito Taka¹, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,5}, Ryohei Kishi^{1,2,3,4}, Kohei Tada¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. QIQB, Osaka University, 3. RCSEC, Osaka University, 4. ICS-OTRI, Osaka University, 5. OTRI-Spin, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[B]A503-1vn-07]

Capture of Diluted CO₂ through the Formation of Metal–Carbamate Complex

○Motoyasu Yamasaki¹, Kentaro Kadota¹, Satoshi Horike¹ (1. Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[B]A503-1vn-08]

Synthesis of multinuclear lanthanide(III) complexes having photo-responsive chiral ligands

○Jun Oshima¹, Junpei Yuasa¹ (1. Tokyo University of Science)

リノール酸とキラルなフェナントロリン誘導体を配位子とする液体ユウロピウム錯体の発光特性

(青山学院大理工¹・北里大理²) ○力石 洸太¹・長谷川真士²・長谷川 美貴¹

Luminescence properties of liquid Eu complexes with linoleic acid and the chiral phenanthroline derivative (¹*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*, ²*Sch. Sci., Kitasato Univ.*)

○Kota Chikaraishi¹, Masashi Hasegawa², Miki Hasegawa¹

Luminescent lanthanide complexes have previously been studied mainly in the solid, solution, and thin-films. While, there are few reports of liquid state of lanthanide complexes. Hitherto, linoleic acid (LA) has been used as a ligand to control the melting point of the lanthanide complexes. Here, we will discuss the synthesis and aspects of a novel Eu complex with a tetradentate phenanthroline derivative ligand and LA, and their luminescence properties.

Keyword : Europium Complexes, Linoleic Acid, Liquid, Luminescence, Circularly Polarized Luminescence

発光性液体は、フレキシブルでユニークな発光デバイスへの応用が期待されている¹⁾。一方、希土類錯体を用いた発光性液体の報告はほとんど見当たらない。これまで、円偏光発光(CPL)性希土類錯体 *S/R*-LnL^{val}²⁾のカウンターアニオンを LA に置換した *S/R*-LnL^{val}(LA)₃を報告している³⁾。この錯体は、アモルファス様を示す固体として得られ、LA の比率を増加させると、ガラス状かつ液体状態になる。発光および電子吸収スペクトルから、LA は配位子 L^{val}の一部の末端ピリジンの解離を誘起し、 π 電子共役長が変化した可能性が推測される。なお、この系は CPL を示さない。

本研究では、液体で CPL 性を示す希土類錯体の作成を目的としている。ここでは先の課題を凌駕するためにビピリジン部位を、剛直なフェナントロリンにした L^{valphen}を配位子に希土類錯体 *S*-EuL^{valphen}(LA)₃を設計した。

S-EuL^{valphen}(LA)₃は、高い発光量子収率を示し、当初の目的通り CPL も示した。*S*-EuL^{valphen}(LA)₃の粉末の融点測定および形状の観察を行ったところ、約 110 °Cで完全に融解した。このとき、*S*-EuL^{valphen}(LA)₃の目視での発光強度は、液体状態で弱まった一方で、融解後室温に戻すと発光強度が回復した。本系の Gd 錯体の合成も行い、本系の希土類錯体群 *S*-LnL^{valphen}(LA)₃のエネルギーダイアグラムに関する考察も行った。

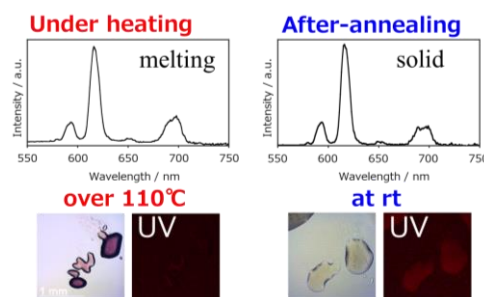


Fig. Luminescence spectra (top: $\lambda_{ex} = 362$ nm) and visual photographs (bottom) at under heating and after annealing.

- 1) F. Lu, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, K. Nagura, S. Ishihara, T. Nakanishi *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 2577-2582.
- 2) M. Hasegawa, H. Ohmagari, M. Iwamura, K. Nozaki, et al., *ChemPlusChem*, **2020**, 85, 294-300.
- 3) 吉川, 大曲, 長谷川, 錯体化学会第 72 回討論会, **2022**.

ニトロキシドラジカルを含む配位子を持つランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・電通大院工⁵・阪大 OTRI-Spin⁶) ○高 海斗¹・井上 廉¹・益田 晃希¹・多田 幸平¹・岸 亮平^{1,2,3,4}・石田 尚行⁵・北河 康隆^{1,2,3,4,6}

Theoretical study on magnetic properties of lanthanide complexes with ligand containing nitroxide radical. (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴ICS-OTRI Osaka University, ⁵Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, ⁶OTRI-Spin, Osaka University) ○Kaito Taka,¹ Ren Inoue,¹ Koki Masuda,¹ Kohei Tada,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Takayuki Ishida,⁵ Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4,6}

The lanthanide complexes are actively investigated because some of them show single-molecule magnet (SMM) behavior. In addition, the single-ion magnets with organic radical ligand have also been reported. We have discussed how orbital interactions between the 2p orbitals of ligands and the 4f orbitals of lanthanide (Ln) ion affect the magnetic anisotropy in SMM behavior. However, the relationship between 4f of Ln and radical in ligand is still unclear. Therefore, in this study, we investigate the effect of interaction between 4f and 2p radical on SMM property using quantum chemical calculations.

Keywords : Single-molecule magnets; Quantum chemical calculations; Lanthanide complexes; Radical Ligands; Orbital interactions

ランタノイド(Ln)イオンを有する錯体の一部は単分子磁石(SMMs)としての性質を示すことから、盛んに研究が行われている。近年、この単イオン磁石の配位子に有機ラジカルを導入した系が報告された。これまで我々のグループでは、ランタノイド(Ln)錯体の単分子磁性において、配位子の 2p 軌道と Ln の 4f 軌道相互作用が磁気異方性に与える影響を議論してきた。他方、ラジカルを有する配位子の軌道が単イオン磁石の磁性に与える影響については未解明な点が多い。そこで本研究では、ニトロキシドラジカルを含む Ln 錯体を対象に、量子化学計算によって 4f 軌道と 2p ラジカル軌道間の相互作用と磁気異方性の関係を調べた。具体的には、石田らによって報告された錯体¹⁾(Fig. 1)について、密度汎関数理論(DFT)法により磁気異方性パラメータ(*D*)値の計算を行い、軌道相互作用と *D* 値との関係を議論した。

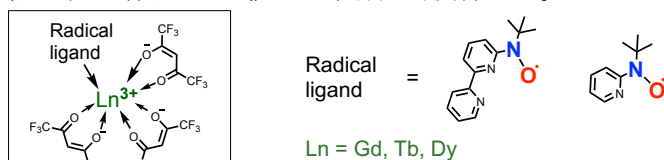


Fig. 1 The Ln-NO radical complexes

1) (a) T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri and T. Ishida, *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 860 (b) T. Kanetomo and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2014** 53 (20), 10794-10796 (c) M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **2015** 54 (12), 5732-5738 (d) T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, and H. Nojiri, *Polyhedron*, **2013**, 66, 183-187

キラルアルコールとテルビウム(III)イオンからなる錯体の円二色性スペクトルに関する理論研究

(阪大基礎工¹・東邦大院理²・阪大院基礎工³・阪大 QIQB⁴・阪大 RCSEC⁵・阪大 ICS-OTRI⁶・東邦大理⁷・阪大 OTRI-Spin⁸) ○柴田 果歩¹、横山 眞之介²、太田 光城¹、多田 幸平³、岸 亮平^{3,4,5,6}、加知 千裕⁷、北河 康隆^{3,4,5,6,8}

Theoretical study on circular dichroism (CD) spectra of complexes consisting of chiral alcohols and terbium(III) ion. (¹*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Science, Toho University*, ³*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ⁴*QIQB, Osaka University*, ⁵*RCSEC, Osaka University*, ⁶*ICS-OTRI, Osaka University*, ⁷*Faculty of Science, Toho University*, ⁸*OTRI-Spin, Osaka University*) ○Kaho Shibata¹, Shinnosuke Yokoyama², Mitsuki Ota¹, Kohei Tada³, Ryohei Kishi^{3,4,5,6}, Chihiro Kachi-Terajima⁷, Yasutaka Kitagawa^{3,4,5,6,8}

Optically active compounds are widely used in various fields such as pharmaceuticals and agrochemicals. Therefore, an importance of the chiral spectroscopic analysis has been increasing. Circular dichroism (CD) spectra provide information to distinguish optical isomers, and help a classification of the stereostructures so that it plays an important role in chemistry and biology. In recent years, a time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculation is also useful to simulate the CD spectra, but its functional and basis set dependency is not clear. In this study, therefore, we first examined the CD spectra by the TD-DFT calculations and compared with some experimental results to confirm the their reliability. We then simulated the CD spectra of the terbium(III) complexes with chiral alcohols in ligand, and compared to the experimental results.
Keywords : quantum chemical calculation,; density functional theory (DFT) method; diastereomer; chiral alcohol; circular dichroism(CD) spectrum

光学活性物質は医薬品や農薬などのさまざまな分野で広く利用されており、キラル分光分析の重要性もますます高まっている。円二色性 (CD) スペクトルは分子の光学異性体が区別でき、立体構造を帰属できるため、化学や生物学などで重要な役割を担っている。近年では時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 法を用いて、CD スペクトルの帰属が可能となっているが、汎関数依存性や基底関数依存性は十分に明らかになっていない。そこで本研究ではまず、いくつかのキラルアルコールに着目し、TD-DFT 計算で得られた CD スペクトルをすでに報告されている実験結果と比較し、計算手法の妥当性を検証した。その後、Fig. 1 に示した、キラルアルコールを取り込んだテルビウム(III)錯体について、同じように CD スペクトルを実験結果と比較し、議論した。この計算結果については、当日発表する。

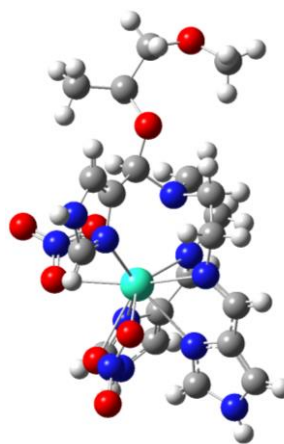


Fig. 1 キラルアルコールを取り込んだ
テルビウム(III)錯体

1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するキラルなテルビウム錯体の光学式酸素センサーへの応用

(近畿大院総理工¹⁾ ○河内 惟織¹・中井 英隆¹

Application of a Chiral Terbium Complex with 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton to Optical Oxygen Sensors (¹*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*)
○Iori Kawachi,¹ Hidetaka Nakai¹

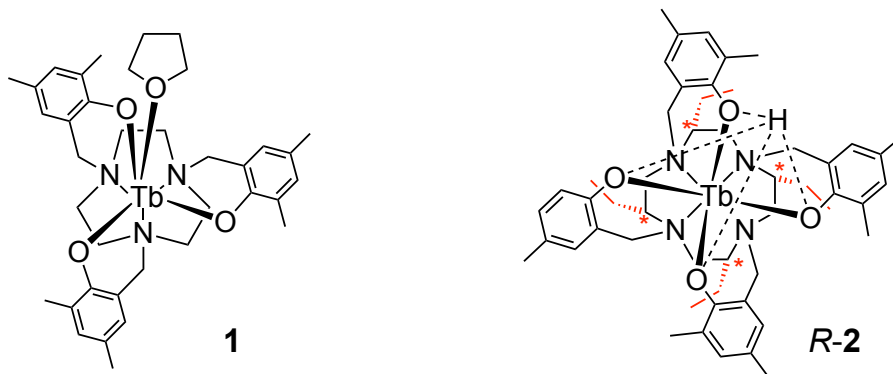
Recently, optical oxygen sensors using trivalent lanthanide complexes as a probe for f-f emission have been attracting attention. In this context, we have recently found that an independently developed "achiral" terbium(III) complex with a 1,4,7-triazacyclononane (tacn = C₆H₁₂N₃) skeleton, [$\{({}^{\text{MeMe}}\text{ArO})_3\text{tacn}\}\text{Tb}^{\text{III}}(\text{THF})\]$ (**1**, ${}^{\text{MeMe}}\text{ArO} = \text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, THF = C₄H₈O), can be applied as a high-performance optical oxygen sensor.¹

In this presentation, we report that a newly developed "chiral" terbium(III) complex with a 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen = C₈H₁₆N₄) skeleton, [$\text{H}\{({}^{\text{MeMe}}\text{ArO})_4R/S\text{-Et-cyclen}\}\text{Tb}^{\text{III}}\]$ (*R/S*-**2**, *R/S*-Et-cyclen = (C₂H₅)₄C₈H₁₂N₄),² can be utilized as an optical oxygen sensor using circularly polarized luminescence as a probe.

Keywords : Terbium Complex; Chiral Complex; Optical Oxygen Sensor

近年、3 価のランタニド錯体を利用した f-f 発光をプローブとする光学式酸素センサーが注目を集めている。その中で、我々は最近、独自に開発した 1,4,7-トリアザシクロノナン(tacn = C₆H₁₂N₃)骨格を有する「アキラル」なテルビウム(III)錯体 [$\{({}^{\text{MeMe}}\text{ArO})_3\text{tacn}\}\text{Tb}^{\text{III}}(\text{THF})\]$ (**1**, ${}^{\text{MeMe}}\text{ArO} = \text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, THF = C₄H₈O)が、高性能な光学式酸素センサーとして応用できることを見出している¹⁾。

本発表では、新たに開発した 1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(cyclen = C₈H₁₆N₄)骨格を有する「キラル」なテルビウム(III)錯体 [$\text{H}\{({}^{\text{MeMe}}\text{ArO})_4R/S\text{-Et-cyclen}\}\text{Tb}^{\text{III}}\]$ (*R/S*-**2**, *R/S*-Et-cyclen = (C₂H₅)₄C₈H₁₂N₄)が²⁾、円偏光発光をプローブとする光学式酸素センサーとして利用できることを報告する。



1) H. Nakai *et al.*, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 9126. 2) H. Matsui, S. Suga, H. Nakai, *the 103rd Annual meeting of CSJ* **2023**, K504-2pm-06.

三脚型多座配位子からなる新規 $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ 錯体の分子構造と分子磁性

(兵庫県立大院理) ○岡田 航太朗・高原 一真・小澤 芳樹・山口 明・阿部 正明

Molecular structure and magnetism of a new $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ complex bearing a tripodal multidentate ligand (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Koutarou Okada, Kazuma Takahara, Yoshiki Ozawa, Akira Yamaguchi, Masaaki Abe

Single-molecule magnets (SMMs) are the compound in which each molecule independently behaves as a magnet. By the combination of lanthanide(III) and diamagnetic metal center, construction of well-independent and high-performance SMM could be realized. In our study, we aim to provide a series of multinuclear complexes using dysprosium(III) and terbium(III) acetates which show high magnetic behavior. We therefore report on the synthesis, crystallization, structural analysis, and magnetic behavior of new 3d-4f heterodinuclear complexes, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$), containing a nonadantate tripodal ligand, 1,1,1-tris[(3-methoxysalicylideneamino)methyl]ethane (H_3L), which is helpful for building multinuclear complexes. Magnetic susceptibility measurements indicated paramagnetism originated from lanthanide(III). In the molecular structure of complexes, one of three ligand arms is free from coordination, which is a good precursor for versatile multimetallic architectures.

Keywords : *Single-Molecule Magnet; Tripodal Ligand; Dinuclear Complex; Lanthanide*

化合物中で個々の分子が独立した磁石としてふるまうものを「単分子磁石」という。4f 軌道由来の高い磁気モーメントを有するランタノイドと、分子間の磁氣的相互作用を最小化する反磁性金属中心を同時に導入することでより独立した高性能な単分子磁石の合成が可能になる。本研究では、ランタノイドの中でも高い磁性を示すジスプロシウム(III)およびテルビウム(III)酢酸塩と、多核錯体の構築に有用な三脚型九座配位子 1,1,1-tris[(3-methoxysalicylideneamino)methyl]ethane (H_3L)¹⁾ を含む新規 3d-4f 二核錯体 $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$) の合成、結晶化、および構造解析を行った (図 1)。磁化率測定から、本錯体はランタノイド(III)由来の常磁性を示した。分子構造に着目すると、配位子の三脚部位の一つが非配位であり、本錯体を用いたさらなる多核構造への誘導が期待できる。

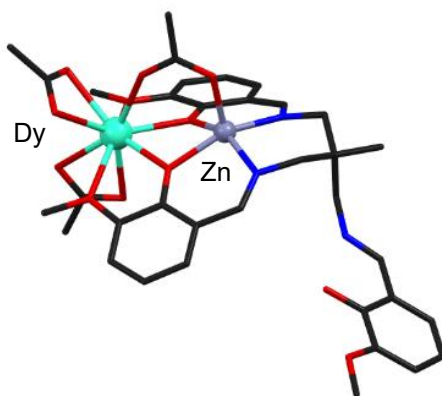


図 1. 新規 3d-4f 二核錯体 $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ の分子構造

1) K. Takahara, Y. Horino, K. Wada, H. Sakata, Y. Sunatsuki, M. Kojima, T. Suzuki, *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 5244.

単分子磁石の磁気異方性の計算に適した密度汎関数理論法の汎関数の検証

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 OTRI-Spin⁵)

○井上廉¹・高海斗¹・多田幸平¹・岸亮平^{1,2,3,4}・北河康隆^{1,2,3,4,5}

Examination of functional set of DFT method suitable for calculation of magnetic anisotropy of single molecule magnets (¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ² QIQB, Osaka University, ³ RCSEC, Osaka University, ⁴ ICS-OTRI Osaka University, ⁵ OTRI-Spin, Osaka University) ○Ren Inoue,¹ Kaito Taka,¹ Kohei Tada,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4,5}

Single-molecule magnets (SMMs) based on lanthanide complexes have been actively investigated for application to the high-density recording media. The properties of single-molecule magnets can be evaluated by the magnetic anisotropy parameter (D), which originates from the electronic state of the complexes. For a couple of decades, on the other hand, it has been well known that computational results such as electronic states, energies, as well as simulated properties are strongly affected by the functional of density functional theory (DFT) method. In this study, therefore, we calculate the magnetic anisotropy parameter (D) for dysprosium (III) complex with several functionals and discuss the conditions for suitable functionals.

Keywords : single-molecule magnets, functional dependency, quantum chemical calculation, density functional theory, magnetic anisotropy

高密度記録媒体への応用を目指して、ランタノイド錯体を用いた単分子磁石(SMMs)が盛んに研究されている。単分子磁石特性は、錯体の電子状態に起因する磁気異方性パラメータ (D) で評価できる。他方、密度汎関数理論(DFT)法により計算される電子状態、エネルギーそして分子特性などが、汎関数に依存することがよく知られている。そこで本研究では、密度汎関数理論を用いて、ジスプロシウム (III) 錯体の D 値を複数の汎関数で計算し、計算結果を比較して適した汎関数の条件を議論した^{1, 2, 3, 4}。

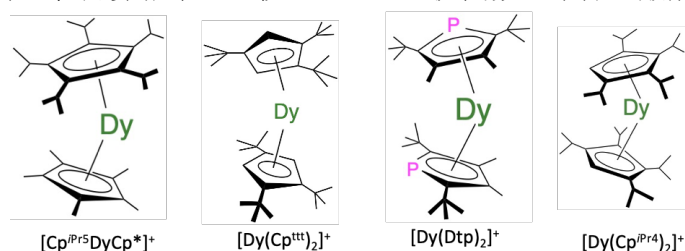


Fig.1 対象としたジスプロシウム (III) 錯体

1. F.-S. Guo *et al.*, *Science* **2018**, 362, 6421.
2. C. A. P. Goodwin *et al.*, *Nature* **2017**, 548, 439-442.
3. P. Evans *et al.*, *J. Am. Chem. Soc* **2019**, 141, 19935-19940.
4. K. R. McClain *et al.*, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8492-8503.

金属-カルバメート錯体の形成を利用した低濃度 CO₂ 回収

(京大理¹・京大院理²) ○山崎 元靖¹・門田 健太郎²・堀毛 悟史²

Capture of Diluted CO₂ through the Formation of Metal–Carbamate Complex (¹*Faculty of Science, Kyoto University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Motoyasu Yamasaki,¹ Kentaro Kadota,² Satoshi Horike²

Capture of diluted CO₂ with high efficiency is a key to realizing a sustainable society. Amines capture CO₂ to form carbamates under ambient conditions. CO₂ capture efficiency toward lower-concentration CO₂ decreases because of the restriction of equilibrium. In this study, we employed the formation of metal–carbamate complexes to overcome the problem of equilibrium. We found the addition of Mg²⁺ enhanced CO₂ capture efficiency of monoethanolamine (MEA) toward 5% CO₂ (**Fig. 1**).

Keywords : CO₂ capture; Metal–carbamate complex

低濃度 CO₂ を高効率で回収する技術は持続的な社会の実現に向けて不可欠である。CO₂ と反応してカルバメートを形成するアミンは温和な条件で CO₂ を回収する。一方アミンと CO₂ の反応は平衡反応であり、CO₂ 濃度が減少すると CO₂ 回収効率が低下する。カルバメートを固体として分離し、平衡反応系から取り除くことで回収効率を向上させた検討がある一方で、適用できるアミンは未だ限定的である。¹⁾

本研究では、CO₂ の導入に伴い金属-カルバメート錯体を形成する反応を利用して、既存のアミン溶液に対する低濃度 CO₂ の回収効率の向上を試みた。配位結合の幅広い結合エネルギーを利用し、CO₂ 回収特性を制御した。モノエタノールアミン (MEA) の溶液に Mg²⁺ イオンを添加することにより、5% CO₂ 雰囲気での CO₂ 回収効率の向上を見出した (**Fig. 1**)。CO₂ 雰囲気 NMR 測定から溶液中での金属-カルバメート錯体の形成を確認した。

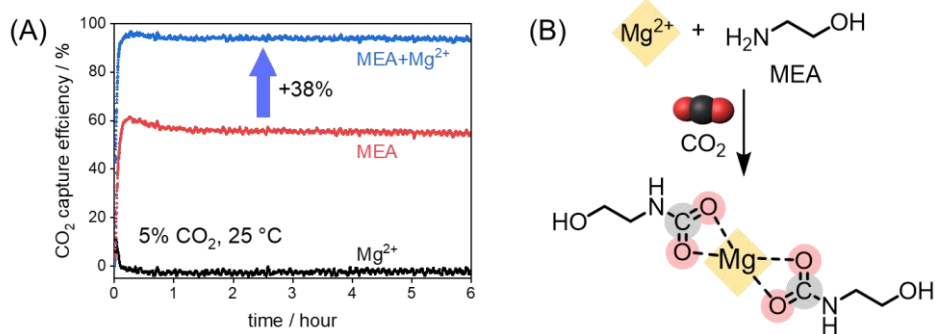


Fig. 1 (A) CO₂ capture curves of MEA (red), with addition of Mg²⁺ (blue), and only of Mg²⁺ (black). (B) Proposed scheme of CO₂ capture through the formation of Mg–carbamate complex.

1) S. Yamazoe *et al.*, *ACS Environ. Au*, **2022**, 2, 354.

光応答性不斉配位子を導入した多核希土類錯体の合成と物性

(東理大理) ○大島 純・湯浅 順平

Synthesis of multinuclear lanthanide(III) complexes having photo-responsive chiral ligands
(*Fac. Sci., TUS*) ○Jun Oshima, Junpei Yuasa

Here, we have synthesized multinuclear lanthanide(III) complexes having photo-responsive chiral pybox ligands..

Keywords : Azobenzene; Europium complex; X-ray structure analysis; Chiral; Pybox

希土類イオンは適切なアンテナ配位子によって錯体化することで、光増感機構により効率的に内核に遮蔽された *f* 軌道間の遷移に由来した色純度の高い鮮やかな発光を示す。一方で、希土類イオンは 7~12 配位までの高い配位数を好む傾向にあり、発光性の代表的なアンテナ配位子であるジケナート配位子だけでは、これらの高次配位数を満たすことが困難である場合が多い。これに関連して当研究室では、希土類イオンの高次配位数を満たす補助配位子として 3 座のビスオキサゾリニルピリジン (Pybox) を用いると、安定な 9 配位系の発光希土類錯体を得られることを報告している¹⁾。また我々は、発光希土類錯体における補助配位子利用の簡便さに着目し、光応答性部位を付与した 3 座補助配位子を新規に合成し、簡便に光刺激に応答した 9 配位系の発光希土類錯体を得る手法を見出したので、その結果について報告を行う。

本研究では、アゾベンゼン鎖を修飾した新規 pybox 配位子((*S,S*)-Az-pybox)を用いて多核希土類錯体の合成を行った。また UV もしくは vis 照射によって、その物性の変化を調べた。クロロホルム溶液中、*trans*-(*S,S*)-Az-pybox を配位させたユウロピウム(III)錯体に対して、 $\lambda=365\text{ nm}$ の UV を照射すると、ユウロピウム(III)の *f-f* 遷移($^5D_0 \rightarrow ^7F_n$, $n=0, 1, 2, 3, 4$)に由来する発光強度の増大が観測された(**Figure 1**)。また、合成したユウロピウム(III)錯体の UV-

Vis 吸収スペクトル変化、¹H NMR 変化及び単結晶 X 線構造解析より、光照射前後でユウロピウム(III)錯体の異性化が生じていることがわかった。これらの結果から、UV 照射に伴う発光強度の増大は、(*S,S*)-Az-pybox の *trans* 体から *cis* 体への光異性化に由来するものであると考えられる。

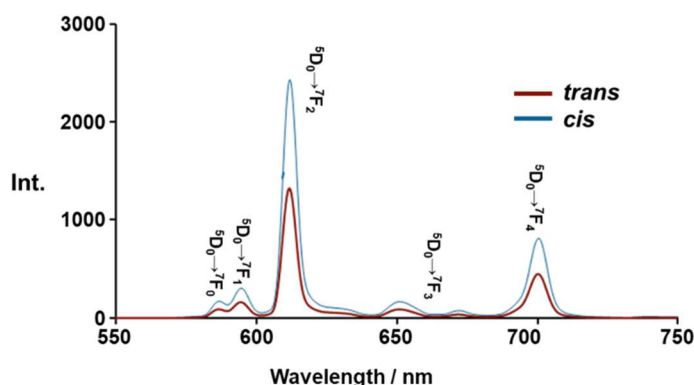


Figure.1 Emission spectra of *trans* Europium(III) complex (red line) and *cis* Europium(III) complex (blue line) in CHCl₃ at 298 K.

- 1) Okayasu, Y.; Yuasa, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 6867–6874.