

キラルな β -ジケトナトを配位子とするユウロピウム (III) 錯体の励起子円二色性の研究

城谷 大[†]

Study on Exciton Circular Dichroism in Europium (III)
Complexes with Chiral β -diketonato ligands

SHIROTANI Dai[†]

Abstract

In this study, the exciton circular dichroism (exciton CD) of the tris (chiral β -diketonato) europium (III) complex $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_3]$ which would exhibit large chirality in sulfoxide (dmsO) solution were reported and its dissolved configuration were considered in comparison with the previous related studies of chiroptical spectra in chiral Eu^{III} complexes.

The exciton CD, fluorescence and excitation spectrum were changed as the concentration of dmsO solution of $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_3]$ increased. Especially, the exciton CD showed remarkable bands with large $\Delta\epsilon$ (molar absorptivity) in ultraviolet region. These results indicate another Eu^{III} complex $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_n]$ are generated with increasing dmsO solution and it retains chiral configuration.

The ultimate goal of a series of this study is to develop measurement of Magnetochiral dichroism (MchD) in chiral lanthanide (III) (Ln^{III}) complexes. These chiroptical spectra data of $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_3]$ would serve a basic data in MchD measurement and lead to investigate a relation between MchD and chiral configurations in chiral Ln^{III} complexes.

Key Words: chirality, exciton circular dichroism (exciton CD), europium (III) complex

キーワード：キラリティー，励起子円二色性（励起子CD），ユウロピウム(III)錯体

[†]大阪産業大学 全学教育機構 高等教育センター 講師

草稿提出日 10月30日

最終原稿提出日 1月10日

【序】

一般的に光学活性な物質のキラリティー測定には、円二色性 (Circular Dichroism: CD) が用いられる。CDは光学活性物質の資料における右回りおよび左回りの円偏光の吸収差を測定することで、対象物質の立体配置を解析することができる。具体的には対象物質の左右円偏光のモル吸光係数の差 $\Delta\epsilon$ が観測され、特に物質中の複数の発色団がねじれらせんの位置で相互作用すると、CD符号が相反する分裂型のCotton効果を示し、長波長側から正・負 or 負・正に分裂した励起子CD-coupletが得られる。この励起子CD-couplet法は、糖やステロイドなどの有機物のみならず、金属錯体の絶対配置の決定にも利用されている。特に筆者がこれまで行った研究例として、キラルな β -ジケトナトである (+)-hfbc⁻ (= 3-heptafluorobutyryl-(+)-camphorate) を配位子とするテトラキスの希土類 (III) (= Ln^{III}) 錯体 M^I [Ln^{III}((+)-hfbc)₄] (M^I = リチウム以外のアルカリ金属イオン) がある^{[1]-[3]}。筆者らは、これらテトラキスLn^{III}錯体について、クロロホルム溶液などにて長波長側から負・正の励起子CD-coupletが観測されること、錯体の溶存構造がアルカリ金属イオンと配位子 (+)-hfbcのF原子による分子内相互作用により構造制御された右巻きねじれ (Δ 配置) の正方逆ねじれプリズム (SAPR) のキラル立体配置であることを見出した^[3]。また蛍光物質のキラリティー測定には、円偏光ルミネッセンス (Circular Polarized Luminescence: CPL) が利用され、こちらは左右円偏光発光の強度差 I_L - I_R を観測する方法である。先に紹介したテトラキス錯体 M^I [Ln^{III}((+)-hfbc)₄] では、希土類 (III) イオンの一つであるユウロピウム (III) (= Eu^{III}) 錯体において、非常に強いCPLが観測されている^{[2]-[3]}。さらに同じ配位子のトリスEu^{III}錯体 [Eu^{III}((+)-hfbc)₃] (Figure 1) のジメチルスルホキシド (= dmsO) 溶液などで強いCPLが観測されている^{[4]-[5]}。このトリスEu^{III}-(+)-hfbc錯体については、古くからNMRのシフト試薬やキラル触媒などに用いられており^[6]、この錯体を出発点とした多くのLn^{III}錯体についてキラル分光学的研究が数多く行われている^{[7]-[9]}。しかしながら溶液内における [Ln^{III}((+)-hfbc)₃] のキラル立体配置についての詳細な知見はこれまで得られていない。

そこで本研究では [Eu^{III}((+)-hfbc)₃] のdmsO溶液での励起子CDおよび蛍光測定を行い、筆者らが行った過去の関連研究等との比較から、この錯体のキラル立体配置についての考察を行う。今回の研究は、金属錯体における磁気キラル二色性 (Magnetochiral Dichroism: MChD)

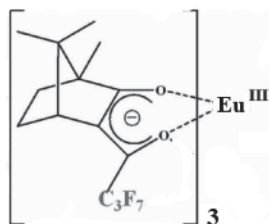


Figure 1. トリス錯体 [Eu^{III}((+)-hfbc)₃]

測定にむけた取り組みの一つで、その測定対象としての $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ の dmsO 溶液に注目したものである。これからの課題とともに MchD 測定への取り組みや展望についても触れる。

【実験】

① CD 測定

錯体 $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ は SIGMA-ALDRICH 社製の試薬を購入した。測定溶液として、錯体 $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ の dmsO 溶液の濃度を 0.02, 0.2 および 2 mM に調製した。励起子円二色性の測定は日本分光社製の円二色性分散計 J-720W (大阪大学理学研究科所有) を用い、室温 (25°C) にて実施した。0.02 mM $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ の dmsO 溶液には光路長 1 cm の石英セルを、0.2 および 2 mM 溶液については、光路長 0.1 cm 石英セルで測定した。測定波長については、配位子の (+)-hfbcb の $\pi - \pi^*$ 遷移が観測される紫外領域 (250–400 nm) に設定した。

② 励起・蛍光スペクトル測定

測定溶液は、①の CD 測定で用いたものと同じである。 $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ 溶液の励起・蛍光スペクトルは、HORIBA 社製の蛍光分光光度計 Fluoro Max-4 (大阪大学理学研究科所有) を用いて室温 (25°C) で測定した。最適な励起波長については、 Eu^{III} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) の 4f–4f 電子遷移の蛍光ピークから探査し、それをもとにした。

【実験結果】

① 励起子 CD

0.02, 0.2 mM および 2 mM $[\text{Eu}((+)\text{-hfbcb})_3]$ 溶液の CD スペクトルを Figure 2 に示す。さらに Table 1 に CD スペクトルのピーク波長と $\Delta\epsilon$ の値をまとめた。0.02, 0.2 mM 溶液では、ほぼ同

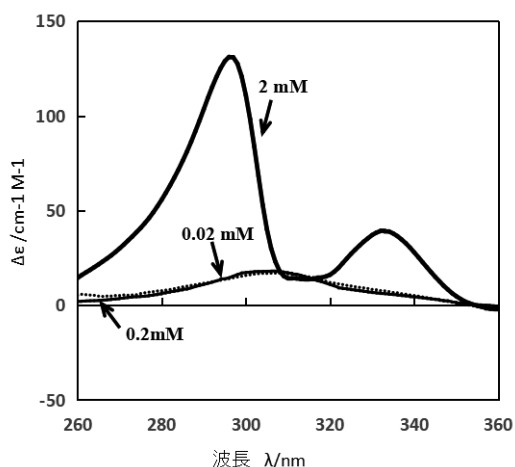


Figure 2. 錯体 $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbcb})_3]$ の励起子 CD

じCDパターンとなり、306~307nm付近で (+)-hfbc⁻由来の弱い正のCDピークが観測された。しかし2 mM溶液ではCDのパターンが変化し、294nmおよび333nmにおける正のCDピークが観測され、特に294nmでは、その $\Delta\epsilon$ 値が100を超える値となった。

Table 1. 励起子CDのピーク波長 (nm) およびモル吸光係数 ($\Delta\epsilon$)

[Eu((+)-hfbc) ₃] dmsO溶液 (mM)	CDピーク波長 (λ /nm)	$\Delta\epsilon$ /cm ⁻¹ M ⁻¹
0.02	308	16.9
0.2	307	18.0
2	296	131.1
	333	39.3

②励起・蛍光スペクトル

[Eu((+)-hfbc)₃] 溶液の励起スペクトルおよび蛍光スペクトルをFigure 3に示す。励起スペクトルのピーク波長は溶液濃度の増加に伴い、374→383nmとわずかに長波長側にシフトしていた。これらを励起波長とする蛍光スペクトルでは、Eu^{III}の⁵D₀→⁷F₂の612nmの赤色蛍光が観測され、溶液の濃度上昇にともなう発光強度の増幅が見られ、特に2 mMでの強い蛍光が観測された。実際に365nmのUV照射を行ったところ、裸眼でも同じ現象が確認された(Figure 4)。

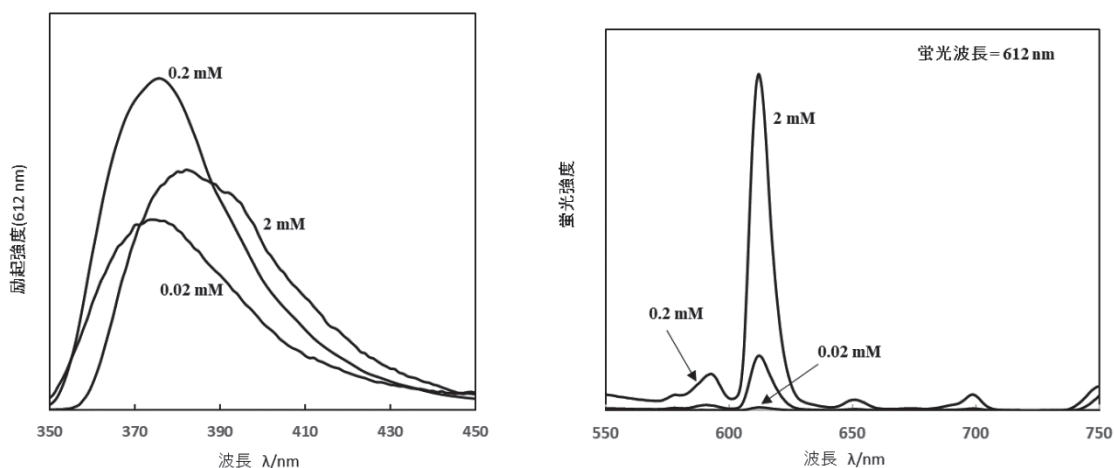


Figure 3. [Eu^{III}((+)-hfbc)₃] の励起スペクトル (左) および蛍光スペクトル (右)

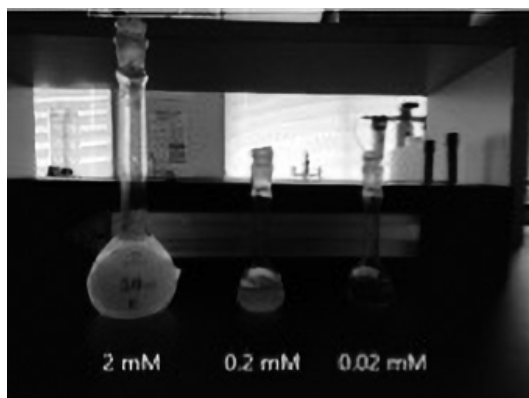
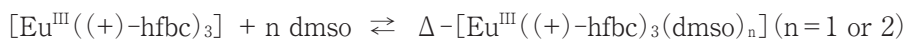


Figure 4. $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3]$ のdmsol溶液の蛍光
(暗室中にて365 nmのUV光を照射)

【考察】

先行研究として、テトラキス錯体 $M^{\text{I}}[\text{Ln}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_4]$ がエタノール (EtOH) 溶液中で解離し、ラセミ体のトリス錯体 $[\text{Ln}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3]$ が生成することが明らかとなっており、その際に観測された励起子CDと今回観測された0.02, 0.2 mMの $[\text{Eu}((+)\text{-hfbic})_3]$ のdmsol溶液の励起子CDが類似しており^{[3], [10]}, さらに中心の希土類(III)イオンにイッテルビウム(III) (= Yb^{III})を用いた錯体 $[\text{Yb}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3(\text{H}_2\text{O})]$ のラセミ体で観測された励起子CDとも似たパターンであった^[11]。一方、2 mMの $[\text{Eu}((+)\text{-hfbic})_3]$ dmsol溶液では、励起子CDのパターンが大きく変わり、 $\Delta\epsilon$ 値が増幅していることから、別のキラルな化学種の存在が示唆される。これらのCDパターンに加え、dmsol溶液の濃度増加に伴う励起スペクトルのピークの長波長シフトおよび蛍光強度の増幅は、錯体 $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3]$ の構造変化が示唆するものである。また Eu^{III} 由来の蛍光強度の増幅から、 Eu^{III} 周りの構造がよりrigidなものになっていると考えられ、6配位の $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3]$ からdmsolを共存配位子とする7~8配位の $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3(\text{dmsol})_n]$ が一部生成しているものと考えられる^[4]。



筆者らの過去の研究では、CPL測定で ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ の電子遷移で正、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ で負のCPLピークがそれぞれ観測されている場合、 Eu^{III} 周りのキラル絶対配置は Δ 配置であることが明らかにされている^{[3], [10]}。過去に報告された $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3]$ dmsol溶液のCPLでも、これと同様のピークが明確に観測されているため^[4], 溶液の濃度増加につれ Δ 配置を有するキラルな $[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3(\text{dmsol})_n]$ が生成していくものと考えられる。

$[\text{Eu}^{\text{III}}((+)\text{-hfbic})_3(\text{dmsol})_n]$ の立体配置については、観測された励起子CDがcouplet型では

無いため、完全なねじれらせんのキラル溶存構造では無いと考えられる。しかし、2 mM溶液の励起子CDの形が、キラルらせんによるCD-coupletとラセミ体 $\Delta\epsilon$ の値が大幅に増大していること、そしてCDパターンが、 $M^I[Ln^{III}((+)\text{-hfbc})_4]$ で観測されたキラル化学種(SAPRの Δ 体)のCD-coupletとラセミ体 $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3]$ の正のCDが混ざり合った励起子CD^[3]と類似していた。この事実からもdmsO 2 mM溶液において、先に述べたトリス $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3]$ とキラルな Δ 配置の $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_n]$ が混在しているものと考えられる。以上を踏まえ、dmsO溶液中の $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3]$ における立体配置については、 Eu^{III} が8配位をとる(つまりdmsOの配位数 $n=2$)と仮定した場合、配位子 $(+)\text{-hfbc}$ 全てもしくは一部が右巻きねじれの Δ 配置となるSAPR構造(Figure 5)のキラル立体配置をとる $\Delta\text{-}[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_2]$ が混在するものと考えられる。

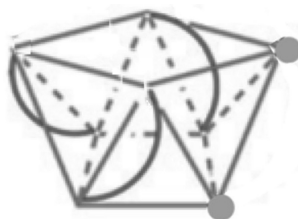


Figure 5. トリス錯体 $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_n]$ の正方逆ねじれプリズム構造(Δ -SAPR-8配置)(曲線: $(+)\text{-hfbc}$ -のキレート, 丸:dmsO図は $n=2$ の場合)

【今後の課題】

① $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_n]$ の合成・結晶構造解析の試み

今回の測定では市販購入した $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3]$ を用いたが、今回の励起子CDの結果から、dmsOを $[Eu^{III}((+)\text{-hfbc})_3(\text{dmsO})_n]$ を実際に合成し、その結晶構造を解明する必要がある。さらに得られた錯体についての固体CDおよびNMR等での解析を試みることで、より詳しい溶液内構造を明らかにする。

② 磁気キラル二色性への展開

最近、生命の起源とホモキラリティや不斉光合成などと関連して注目されている磁気キラル二色性は磁場中のキラル化合物に磁場に平行に光を照射した場合、静磁場を反転すると吸光度もしくは発光の二色性が観測される現象であり、その強度には磁場の強さ、および対象となるキラル物質の吸収または発光強度で決まる。金属錯体におけるMChDとしては、Rikkenらによって初めて実験的に実証され、 $[Eu((+)\text{-hfbc})_3]$ の類似錯体 $[Eu((+)\text{-tfac})_3]$ ($(+)\text{-tfac}^- = \text{trifluoroacetyl-}(+)\text{-camphorate}$)のdmsO-d6溶液における、 Eu^{III} イオン由来の発光における

MchD観測に成功し、この他にも錯体における吸収および発光のMchDの観測例がある^{[12]–[13]}。しかしいずれも極低温下の測定であったり、ポリマーや複数のキラル中心をもつ複雑な系を配位子とする錯体での観測にとどまり、MChDとキラル構造に関する関係が言及されているものはほとんど無い。したがって上記の目的を達するためには、より蛍光強度およびキラリティーの高い錯体におけるMchD研究が必要となる。今回報告した[Eu^{III}((+)-hfbc)₃]やM^I[Eu^{III}((+)-hfbc)₄]について、簡易的なMchD測定装置^[14]の設計およびそれを用いた常温でのMchD測定の試みも行っており、今後、過去および今回得られた結果と合わせて、錯体における各キラル分光とキラル立体配置との相関関係の解明を試みる。

【謝辞】

本研究の実施場所および測定機器の提供については大阪大学理学研究科名誉教授 兼 同研究科附属フォアフロント研究センター 招へい研究員 海崎純男 先生にご尽力頂いた。この場を借りて謝意を表する。

【参考文献】

- [1] Shirotani D., Suzuki T. and Kaizaki S., *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 6111–6113.
- [2] Shirotani D., Suzuki T., Yamanari K. and Kaizaki S., *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 451, 325–328.
- [3] Shirotani D., Yamanari K., Kuroda R., Harada T., Lunkley J.L., Muller G., Sato H. and Kaizaki S., *Chirality*, 2012, 24, 1055–1062.
- [4] Brittain H.G., *Polyhedron* 1983; 2: 261–268.
- [5] Brittain H.G. and Johnson C.R., *Inorganic Chemistry*, 1985, 24, 4465–4469.
- [6] Green, T. K., Whetstone, J. R. and Son, E. -J. -R. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8, 3175.
- [7] Brittain H.G., *Coordination Chemistry Reviews*, 48, 1983, 243–276.
- [8] Kitagawa Y., Tsurui M., Hasegawa Y., *ACS omega*, 2020, 5, 8, 3786–3791.
- [9] C. Zhang, S. Li, X.Y. Dong and S.Q. Zang, *Aggregate*, 2021, 2, e48.
- [10] Lunkley J.L., Shirotani D., Yamanari K., Kaizaki S., and Muller G., *Journal of American Chemical Society* 2008, 130, 13814–13815.
- [11] Lin Y., Wan S., F. Zou, Wang Y. and Zhang H., *New Journal of Chemistry*, 2011, 35, 2584–2590.
- [12] Rikken G. and Raupach E., *Nature*, 1997, 390, 493–494.
- [13] Dhbaibi K., Grasser M., Douib H., Dorcet V., Cador O., Vanthuyne N., Riobé F., Maury O., Guy S., Bensalah-Ledoux A., Bagueard B., Rikken G., Train C., Guennic B., Atzori M., Pointillart F.,* and Crassous J., *Angewandte Chemie*, 2023, 135, 9133–9136.
- [14] Yakubu A., Suzuki T. and Kita M., *Journal of Chemical Education*, 2017, 94, 1357–1362.