

低温マトリックス中のトリス（シクロペンタジエニル）ランタノイド（ LnCp_3 ; $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}$ ）の構造：共凝縮分子の種類と赤外吸収シフトの関係

（東理大理）○宮崎 淳、須藤 奈保、山田 康洋

【序】トリス（シクロペンタジエニル）ランタノイド（ LnCp_3 ）は、固相において Cp 基が隣接中心元素間を架橋した鎖状構造をとることが知られている。しかし、気相中では空気中の酸素や水と反応して分解し、液相中では限られた溶媒にしか溶解しないことから、単一の LnCp_3 が分解せずに存在できる環境は少ない。我々は、 LnCp_3 を直接低温アルゴンマトリックス単離することで分解を抑え、架橋しない単一の構造が $\text{Ln}(\eta^5\text{-Cp})_3$ となることを明らかにした。本研究では、アルゴンマトリックス中に溶媒分子を LnCp_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}$) と共凝縮し、赤外分光法により測定することで、 LnCp_3 周辺環境の違いによる LnCp_3 の反応やマトリックス効果について検討した。

【実験】 LnCp_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}$) の取扱いは、すべてアルゴン (Ar) グローブバック中で行った。共凝縮させる溶媒分子（水、アルコール、アセトン、アセトニトリル）は、脱気精製したものを使用した。閉サイクル型ヘリウム冷凍機を用いて CsI 基板を 18 K に冷却して、マトリックス生成面とし、真空チャンバー内に取り付けた自作の加熱装置を用いて、 LnCp_3 を 125 ~ 155 °C に加熱して気化させた。ガスライン中で予めアルゴン希釈した混合ガスを、 LnCp_3 蒸気と共に導入し、マトリックス生成面上に共凝縮させた。得られた試料をフーリエ変換赤外分光法により測定し、さらにマトリックス中での反応を調べるために超高压水銀灯による光照射やアニーリング (30 K) を行った。また、マトリックス中の構造について密度汎関数法により構造最適化と振動数解析を行い、 LnCp_3 と共凝縮分子の結合状態について検討を行った。

【結果と考察】低温 Ar マトリックス単離した SmCp_3 の赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。この領域は、配位子である Cp 基の C-H 面外変角領域である。 SmCp_3 のみを低温 Ar マトリックス単離すると (Fig.1a)、 $\text{Sm}(\eta^5\text{-Cp})_3$ の $\eta^5\text{-Cp}$ の C-H 面外変角振動が 783.5 cm^{-1} と 769 cm^{-1} に観測される。気相中で分解反応を引き起こす H_2O と SmCp_3 を Ar マトリックス中に共凝縮させると (Fig.1b)、 770 cm^{-1} の吸収がブロードニングしたスペクトル形状を示した。この試料に超高压水銀灯による光照射を行っても吸収ピークはほとんど変化せず、また、脱離した C_5H_6 の吸収など新たなピークも観測されないことから、低温 Ar マトリックス中に水と共凝縮した SmCp_3 は、 $\eta^5\text{-Cp}$ 構造を保つことが分かった。

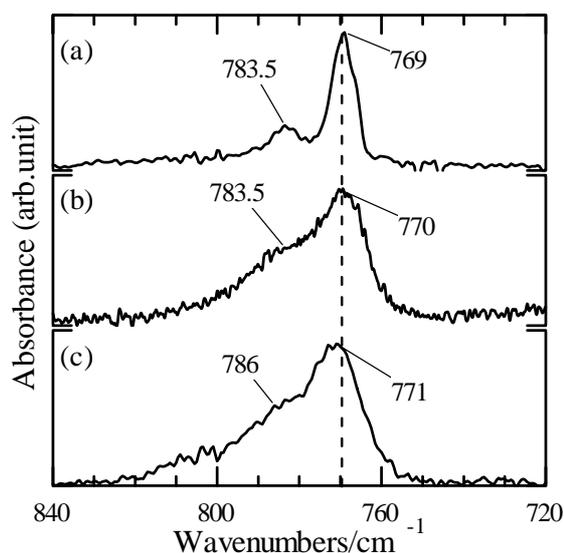


Fig.1 IR spectra of SmCp_3 isolated in low-temperature Ar matrix

(a) $\text{SmCp}_3 / \text{Ar} = 1 / 50$

(b) $\text{SmCp}_3 / \text{H}_2\text{O} / \text{Ar} = 1 / 4 / 40$

(c) $\text{SmCp}_3 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{Ar} = 1 / 5 / 50$

溶媒分子を C_2H_5OH にして実験を行った場合も (Fig.1c)、ブロードニングしたスペクトル形状を示し、新たな吸収は観測されなかったことから、低温 Ar マトリックス単離した $SmCp_3$ は、これらの溶媒分子とは反応せず、 $Sm(\eta^5-Cp)_3$ の構造も変化しないことがわかった。

Fig.2 は、 $(CH_3)_2CO$ と $SmCp_3$ を Ar マトリックス中に共凝縮した試料の赤外吸収スペクトルである。 $(CH_3)_2CO$ の濃度が小さいときは、 $SmCp_3/H_2O/Ar$ の共凝縮試料と同様にブロードニングが観測された (Fig.2a, b)。しかし、 $(CH_3)_2CO$ の濃度が大きい場合には ($SmCp_3/(CH_3)_2CO/Ar = 1/5/50$)、C-H 面外変角振動が低波数側にシフトした (Fig.2c)。 η^5-Cp 振動の低波数シフトは、 CH_3CN を共凝縮させた実験でも観測された。以前報告した $ScCp_3$ の分子軌道計算の結果から¹⁾、中心金属と Cp 基の配位数の違いにより、C-H 面外変角振動は 790 cm^{-1} (η^5-Cp) から、 740 cm^{-1} (η^2-Cp)、 700 cm^{-1} (η^1-Cp) と低波数シフトすることが予測される。また密度汎関数法を用いて、2つの $(CH_3)_2CO$ の酸素原子が Sm に配位した $Sm(\eta^5-Cp)_3(CH_3COCH_3)_2$ の構造を検討したが、 η^5-Cp の吸収はより低波数の 750 cm^{-1} 付近に予測され、実験値を説明できない。現在、 $Sm(\eta^5-Cp)_3$ と $(CH_3)_2CO$ の構造を再検討して計算を行っている。

$YbCp_3$ でも同様に実験を行い、 $SmCp_3$ との違いを検討した (Fig.3)。低温 Ar マトリックス単離した $YbCp_3$ は (Fig.3a)、 780 cm^{-1} に η^5-Cp の C-H 面外変角振動が観測されるが、 $YbCp_3/(CH_3)_2CO/Ar = 1/0.7/70$ で共凝縮させると、 780 cm^{-1} の吸収のブロードニングとは別に、 773 cm^{-1} に新たな吸収が観測された (Fig.3b)。この吸収は、 $(CH_3)_2CO$ の濃度が大きい場合には増大したが (Fig.3c)、アニーリングや光照射でもピーク形状に変化は見られなかった。また 773 cm^{-1} の吸収は、 $SmCp_3$ で観測された 765 cm^{-1} の吸収よりも小さい $(CH_3)_2CO$ 濃度で観測されることから、 $SmCp_3$ と異なる生成過程が示唆される。帰属について密度汎関数法を用いて検討中である。

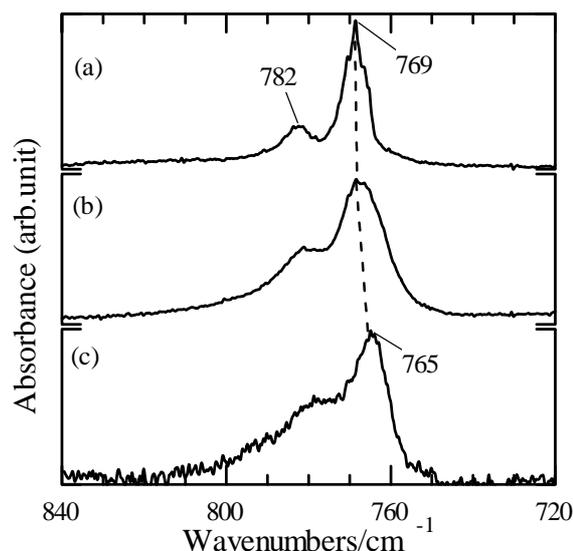


Fig.2 IR spectra of $SmCp_3$ co-condensed with acetone in low-temperature Ar matrix.
 (a) $SmCp_3 / (CH_3)_2CO / Ar = 1 / 0.05 / 50$
 (b) $SmCp_3 / (CH_3)_2CO / Ar = 1 / 0.5 / 50$
 (c) $SmCp_3 / (CH_3)_2CO / Ar = 1 / 5 / 50$

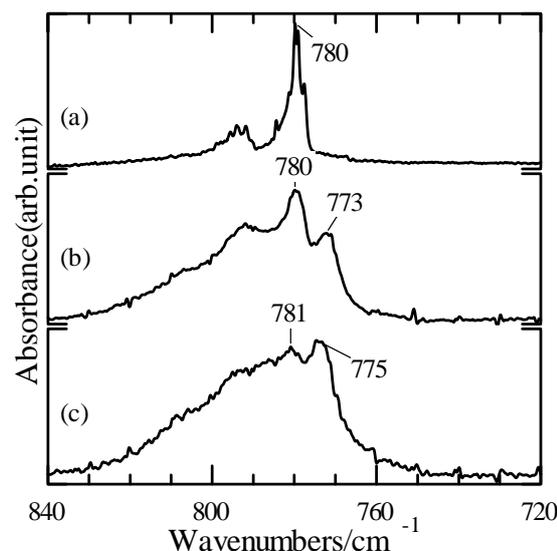


Fig.3 IR spectra of $YbCp_3$ isolated in low-temperature Ar matrix
 (a) $YbCp_3 / Ar = 1 / 67$
 (b) $YbCp_3 / (CH_3)_2CO / Ar = 1 / 0.7 / 70$
 (c) $YbCp_3 / (CH_3)_2CO / Ar = 1 / 2 / 23$

¹⁾ J. Miyazaki, Y. Yamada, *J. Mol. Struct.* **734** (2005) 115