

4D10

液相反応による有機 - ランタノイドサンドイッチクラスターの大量合成

(慶大理工) ○辻享志, 細谷夏樹, 深澤駿, 長岡修平, 中嶋敦

[序]

有機-ランタノイド錯体は、ランタノイド金属の 4f 電子に由来する磁性や光物性を有機配位子との相互作用を介して自在に制御できる系として、次世代機能性材料への応用も含めて近年大きな注目を集めている。当研究室ではこれまでに、気相中でレーザー蒸発させたランタノイド金属 (Ln) とシクロオクタ-1,3,5,7-テトラエン(COT)を反応させることで、Ln カチオンが COT ジアニオンを介して一次元に配列したイオン結合性の構造体：有機ランタノイド多層サンドイッチクラスター $[Ln_n(COT)_m]$ を見出しており[1]、その低次元構造に由来した新奇な電子物性・磁気物性の発現が期待されている。

本研究では、このようなランタノイドを中心金属とした低次元クラスターの大量合成を目的とし、液相中でのイオン反応を介した Ln-COT 錯体の有機合成を試みた。また錯体 (クラスター) の大気下における化学安定性ならびに有機溶媒への溶解性の観点から、COT へ嵩高いトリメチルシリル基 (Tms) を導入した 1,4-ビス(トリメチルシリル)シクロオクタ-1,3,5,7-テトラエン：COT(Tms)₂を有機配位子とした。また Ln_n(COT)_m サンドイッチクラスターでは Ln 金属は+2 価の状態で存在することから[2]、+2 価にて安定な錯形成をするユウロピウム(Eu)を中心金属として用いた。合成目的の Eu-COT(Tms)₂ クラスターの構造を図 1 に示す。

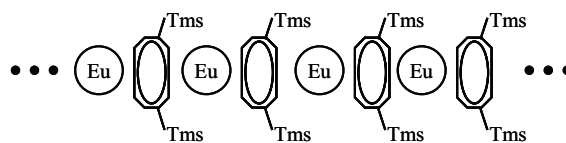


図1 Eu-COT(Tms)₂クラスターの幾何構造

[実験]

反応に使用する全ての有機溶媒は市販の脱

水試薬を凍結脱気したものを用い、反応はアルゴン雰囲気下で行った。合成過程を Scheme 1 に示す。ペンタン中、*n*-ブチルリチウム/テトラメチルエチレンジアミンでシク

ロオクタ-1,5-ジエン (1) を COT ジアニオンに還元し、クロロトリメチルシランを加えることで 5,8-ビス(トリメチルシリル)シクロオクタ-1,3,6-トリエン：BTC (2) を合成した[3]。BTC は白色結晶として得られた。次に BTC の THF 溶液に *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液を加え、BTC を脱プロトン化することで COT(Tms)₂ ジアニオン：Li₂COT(Tms)₂ 錯体を生成した (深緑色)。

さらに EuI₂ の THF 溶液 (黄色) に加えることで EuI₂ と Li₂COT(Tms)₂ を 1:1 で反応させた (橙色) (図 2)。得られた溶液から減圧により THF を除去し、トルエンを加えてろ過した。得られた生成物 (3) の幾何構造を赤外吸収分光法 (IR) を用いて評価した。

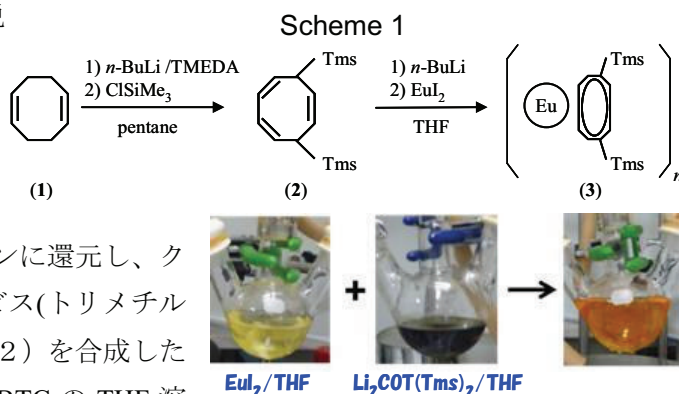


図2 EuI₂とLi₂COT(Tms)₂のイオン反応と色の変化

[結果と考察]

図3にBTCならびに生成物のIRスペクトルを示す。生成物のIRスペクトルにより観測されたピークは、表1に示すように $\text{COT}(\text{Tms})_2^{2-}$ または $\text{COT}(\text{Tms})_3^{2-}$ を有する有機金属サンドイッチ錯体： $\text{Sm}_2(\text{COT}(\text{Tms})_2)_3$, $\text{Ce}(\text{COT}(\text{Tms})_2)_2$, $\text{U}(\text{COT}(\text{Tms})_3)_2$ のIRスペクトルの波数と良く一致をしている。このことから、生成物において $\text{COT}(\text{Tms})_2^{2-}$ が存在していることが強く示唆され、また、その $\text{COT}(\text{Tms})_2^{2-}$ は 2Li^+ もしくは Eu^{2+} との間で電荷移動をともなって生成していると考えられる。

合成過程における反応溶液の色の変化(図2)を見ると、生成物における $\text{COT}(\text{Tms})_2^{2-}$ との結合金属イオンは Eu^{2+} であると考えられることから、この合成反応で $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ クラスタが生成したと結論した。

一方で、 $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ クラスタの溶解性と大気下における化学的安定性についての検証を行った。 Tms 基を有さない Eu-COT 錯体は典型的な有機溶媒に不溶であり、さらには大気中では酸素や水と激しく反応することが知られている[6]。一方、今回合成した $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ クラスタは THF やトルエンなどに溶解することが確認された。また Eu-COT 錯体と $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ 錯体を KBr 錠剤法にて測定したIRスペクトルを図4に示した。大気下で一時間放置した Eu-COT 錯体はIR吸収ピークが消失しているのに対し、 $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ 錯体では一時間後もスペクトルの形状が変化しておらず、大気下における錯体の安定性が格段に向上したことがわかった。

本研究において、液相反応による有機ランタノイドクラスタの有機合成に成功したとともに、 COT 有機配位子に嵩高い置換基 (Tms) を導入することでクラスタの化学的安定性と有機溶媒への溶解性が飛躍的に向上することを明らかにした。

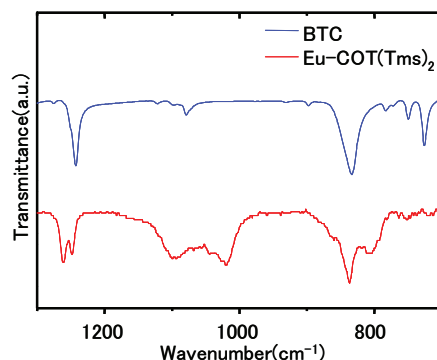


図3 $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ と BTC のIRスペクトル

表1 $\text{M}(\text{COT}(\text{Tms})_n)$ 錯体のIR吸収ピークと帰属

生成物 [Eu-COT(Tms) ₂]	[4] Sm ₂ (COT(Tms) ₂) ₃	[5] Ce(COT(Tms) ₂) ₂	[5] U(COT(Tms) ₃) ₂	振動モード
1261	1261	—	1260	COT環 CC伸縮
1249	1247	1249	1249	Tms CH ₃ 変角
1101	1093	1102	1090	COT環 CC変角
1016	1048	1004	1019	Si-C伸縮
837	836	839	836	Tms CH ₃ 変角
804	800	—	801	COT環 呼吸
750	749	751	747	CH変角

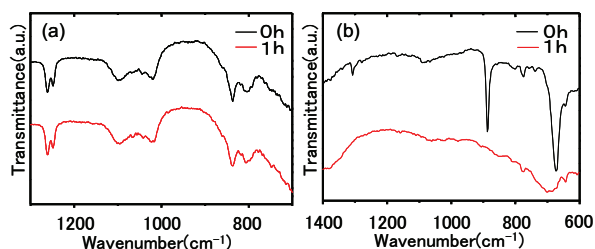


図4 $\text{Eu-COT}(\text{Tms})_2$ (a) と Eu-COT (b) のIRスペクトルの時間変化

- [1] N. Hosoya, T. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9 (2005).
- [2] R. Takegami, N. Hosoya, J. Suzumura, A. Nakajima, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2476 (2005).
- [3] N.C. Burton, F.G. N. Cloke, S.C.P. Joseph, H. Karamallakis, A.A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **462**, 39 (1993).
- [4] P. Poremba, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **533**, 393 (1998).
- [5] U. Kilimann, R. H-Irmer, D. Stalke, F.T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1618 (1994).
- [6] R.G. Hayes, J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6876 (1969).