

配位子置換反応による有機-ランタノイドサンドイッチクラスターの液相合成法の開拓

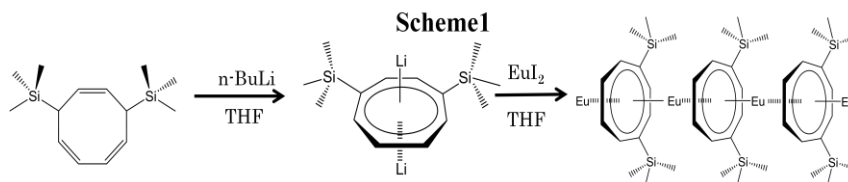
(¹慶大理工, ²JST-ERATO) ○深澤駿¹, 辻享志¹, 長岡修平¹, 中嶋敦^{1,2}

【序】 気相中では溶媒環境を排除した条件にて化学反応を誘起できることから、液相プロセスでは合成が困難とされてきた新規な化合物・物質群が複合クラスターとして数多く創成されてきた。特にレーザー蒸発法と分子線技術の進展にともない、孤立金属原子（イオン）と有機分子とを直接反応させることが可能となり、遷移金属（TM）やランタノイド金属（Ln）を中心金属とした多様な有機金属クラスターが合成されてきた。とりわけ、1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(COT)を有機配位子としたユーロピウム有機金属クラスター： Eu_nCOT_m は、気相中において銻打ち機構による逐次的な電荷移動反応を介して多層化が促進され、一次元多層サンドイッチ構造を形成することが明らかとなっている[1]。さらに、ユーロピウム有機金属クラスターは、サンドイッチ構造の低次元性に由来した新奇な磁気特性ならびに高誘電特性を有することが、気相実験などによって見出されている。このような新しい機能を担う機能性クラスターを、気相実験での反応・生成過程の見解を踏まえて、新奇ナノクラスター物質群の創成につなげる精密・大量合成手法の確立は、気相化学種を次世代機能性材料へと展開するうえで極めて重要な課題である。本研究では、 Eu_nCOT_m クラスターをモデルとした有機-ランタノイドサンドイッチクラスターを液相プロセスによって大量合成する手法を開拓し、合成物質の化学組成・幾何構造ならびに精製法の検証を行った。

【実験】 気相中での銻打ち機構による反応メカニズムに鑑みることにより、有機溶媒中での Eu カチオンと COT 誘導体アニオンとをイオン交換反応を介した合成法を新たに提案し、THF 溶媒下における Eu ハロゲン化物と $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ リチウム塩との配位子置換反応によるクラスターの液相合成を行った（右図 Scheme 1）。反応操作は全て Ar 雰囲気下（酸素濃度： $< 0.55 \text{ ppm}$ ）において行い、また合成反応の溶媒には無水 THF 溶媒を使用した。トリメチルシリル基を導入した COT 誘導体（BTC）とヨウ化ユーロピウム EuI_2 を THF 溶媒中で混合し、反応溶液に $n\text{-BuLi}$ を滴下し BTC を脱プロトン化させる

ことで、反応系中で共存する $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})^{2-}$ と Eu^{2+} とをイオン交換反応させた。反応の進行につれて溶液は鮮

やかな黄色から橙色へ変化し、さらに遠心分離（10000 G, 10 min.）により橙色の固体粉末を生成物として得た。生成物の化学組成は X 線光電子分光法（XPS）により評価し、さらに赤外（IR）吸収分光法および密度汎関数法（DFT）による基準振動解析によって生成物の幾何構造を検証した。



【結果・考察】

反応溶液の遠心分離後に得られた固体粉末の生成物と残留溶液を塗布したシリコン基板のXPSスペクトルを図1に示す。固体粉末のスペクトルにおいて、Euの $4p^{1/2}$ ならびに $4d^{3/2}$ に由来するピークが285, 137 eV付近にそれぞれ観測され、生成物の化学組成にEuが含まれていることを確認した。一方、残留溶液のスペクトルからはIの $3d^{5/2}$ に由来するピーク(617 eV付近)が強く観測された。すなわち、EuとIの相対的な存在比を比較すると、固体粉末ではEuが、残留溶液ではIがそれぞれ多く存在することから、 EuI_2 と $\text{Li}_2(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})$ との配位子置換反応が効率良く進行したことが示唆される。生成物においてもIのシグナルがわずかに観測されているが、主に不純物(副生成物のLiI)に起因するピークだと考えている。

図2に、遠心分離後に得られた固体粉末(生成物)の赤外吸収スペクトルを示す。また、振動スペクトルの比較のため、 Eu^{2+} イオンの代わりに Ca^{2+} イオンを中心金属に用いたモデル錯体: $\text{Ca}(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})_2^{2-}$ に対してDFT(B3LYP/6-311+G**)を行い、その振動解析により得られた赤外吸収スペクトルを下段に合わせて示した。波数領域 $600-1800\text{ cm}^{-1}$ は主に有機配位子の振動吸収に由来しており、そのDFT計算で得られた振動数が実験値をよく再現していることがわかる。この波数領域は配位子: $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})$ の振動構造を反映することから、この良い一致は生成物の局所構造として、配位子: $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})$ が中心金属を介してジアニオンの電荷状態をとりCOT環が平面構造を有し、 Eu^{2+} とイオン結合を形成していることが推測される。

以上のことから、THF溶媒下におけるEuハロゲン化物と $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ リチウム塩との配位子置換反応により、 $\text{Eu}-\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ クラスターが効率的に合成されることがわかった。一方、THFは有機配位子: $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ に対して良溶媒であるにも関わらず、本実験では遠心分離により $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ を含む固体粉末が析出した。これは $\text{Eu}-\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ ユニットが多数重合した多層構造が形成されると、THFに対する溶解度が著しく低下するためだと考えられる。今後、錯体のサイズの精密分離技術への展開が強く望まれる。

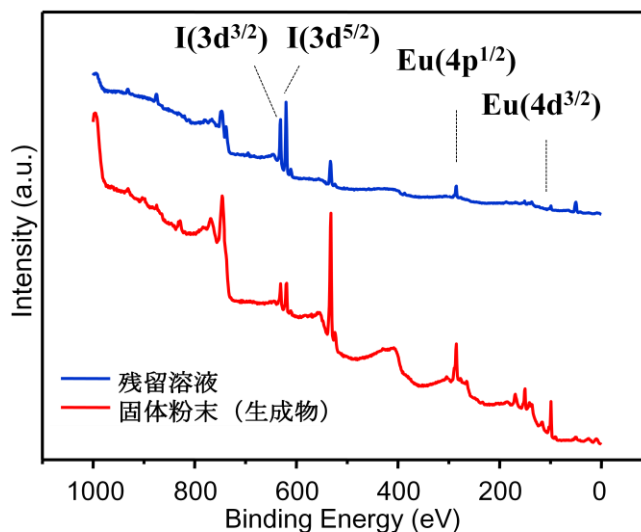


図1 固体粉末と残留溶液のXPSスペクトル

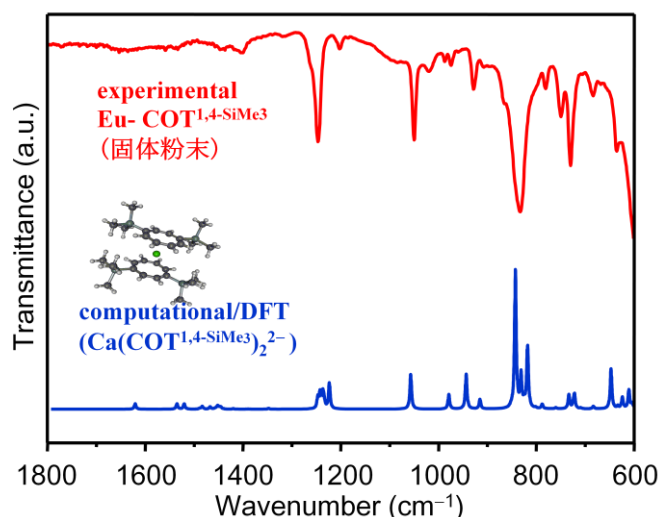


図2 固体粉末と $\text{Ca}(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})_2^{2-}$ のIRスペクトル

[1] N. Hosoya, T. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M.B. Knickelbein, S. Yabushita, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9 (2005).