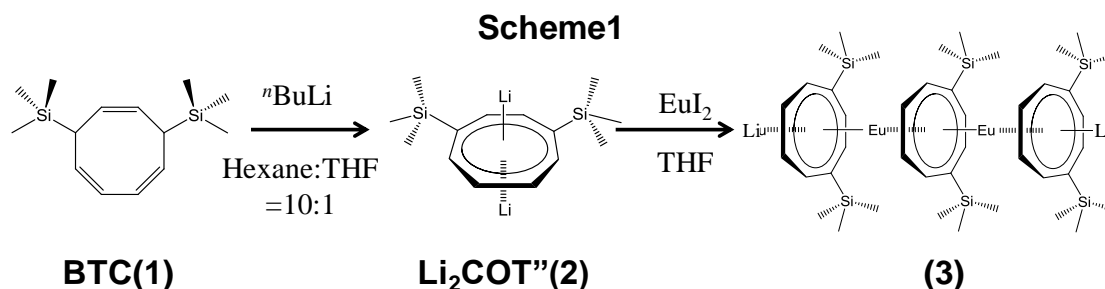


## 有機ランタノイド多層サンドイッチクラスターの大量合成と構造評価

(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO) ○深澤駿 [1]・辻享志 [1]・杉山理恩[1]・角山寛規[1,2]・中嶋敦 [1,2]

**【序】** 気相中では、溶媒や酸素分子などのない環境下で反応物同士を化学反応させることができることから、液相中などの湿式法では合成が困難とされてきた新規な複合ナノクラスターが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、遷移金属とランタノイド金属（Ln）を中心金属とした多様な有機金属ナノクラスターが合成されてきた[1]。たとえば、1,3,5,7-シクロオクタテトラエニル(COT<sup>2-</sup>)を有機配位子とした有機ランタノイドサンドイッチクラスター： $\text{Eu}_n\text{COT}_{n+1}$  は、気相中において銚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示されている[2]。さらに、ランタノイドサンドイッチクラスターは、Ln 金属の 4f 軌道が 1 次元に並ぶことによって新奇な磁気特性ならびに高い誘電率を有することが、気相実験などによって見出されている[3]。これら気相実験の知見を踏まえて新奇ナノクラスターを機能性材料として展開する上では、気相法における生成量の少なさの課題を克服することが必要であり、サイズ・組成を制御した精密・大量合成手法の確立が必要である。本研究では、 $\text{Eu}_n\text{COT}_m$  クラスターを対象として湿式法によって大量合成する手法を開発し、合成物質の幾何構造の評価を行った。

**【実験】** 気相中で合成された  $\text{Eu}_n\text{COT}_m$  クラスターが  $\text{Eu}^{2+}\text{-COT}^{2-}$  を基本骨格とするイオン結合によって形成されているという気相実験での知見を踏まえて、有機溶媒中で Eu カチオンと COT 誘導体アニオンとを錯形成させるという反応スキームに基づく合成法を新たに提案する。 $\text{Eu}^{2+}$  が  $\text{Eu}^{3+}$  に酸化されることを防ぐため、反応操作は全て Ar 雰囲気下（酸素濃度： $< 0.55$  ppm）において行い、合成反応の溶媒には脱水溶媒を使用した。全反応手順を Scheme 1 に示す。最終生成物質の溶解性の向上を目的として、COT 環にトリメチルシリル基を 2 か所導入した有機配位子(COT<sup>'''</sup>)を反応に用いた。第一段階として COT<sup>'''</sup> 前駆体である 5,8-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,6-triene (BTC)(**1**) 溶液に <sup>n</sup>BuLi を滴下して脱プロトン化させることで(**2**)を生成させた。(2)に対して 0.5 当量のヨウ化ユウロピウム ( $\text{EuI}_2$ )を THF 溶液として加えることで、 $\text{Eu}^{2+}$  と COT<sup>''' 2-</sup>を錯形成させ、Eu-COT<sup>'''</sup>クラスターを生成させた。減圧濃縮により溶媒を除去後、ヘキサンによって生成物 (**3**) を抽出し、ヘキサンに不溶の副生成物(**4**)と分離した。生成物の化学組成は X 線光電子分光法 (XPS) とレーザー脱離イオン化 (LDI) 質量分析によって評価した。



## 【結果・考察】

精製後に得られた生成物(3)と沈殿した副生成物(4)のXPSスペクトルを図1に示す。生成物(3)のスペクトルには、137 eV付近にEuの4dに由来するピークが弱いながら観測され、加えてC、Siのピークが観測されることから、生成物(3)にはEuイオンとCOT<sup>n</sup>が含まれていることがわかった。一方、副生成物(4)のスペクトルは617 eV付近のIの3d<sup>5/2</sup>に由来するピークと56 eV付近にLiの1sのピークが観測されることから副生成物(4)の固体はLiIであると考えられる。さらに(4)ではEuとSiがほとんど含まれていない。つまりXPS解析の結果は、Euイオンの配位子がIからCOT<sup>n</sup>に効率的に交換されたこと示している。

図2に生成物の負イオンLDI質量スペクトルを示す。測定においては試料を大気暴露することなく嫌気下で搬送した。スペクトルでは、 $m/z=655$ 付近に $[\text{Li}(\text{Eu}_1\text{COT}^n)_2]^-$ の強いシグナルが観察された。これはEuイオンが2つの有機配位子COT<sup>n</sup>に挟まれたサンドイッチ構造を有していることを示唆している。さらにこれに続いて $\text{Eu}_1\text{COT}^n$ の質量数に対応する $m/z=400$ 間隔で $[\text{Li}(\text{Eu}_n\text{COT}^n)_{n+1}]^-$ のイオン系列が観測されることから、クラスター内では全てのEuイオンが2つのCOT<sup>n</sup>に配位されていると結論した。すなわち生成物(3)はEuイオンとCOT<sup>n</sup>が交互に連なった一次元多層サンドイッチ構造を有していると考えられる。

## 【まとめ】

液相における有機-ランタノイド多層サンドイッチクラスターの大量合成法を開発した。この手法による生成物は、 $\text{Li}_2[\text{Eu}_n\text{COT}^n]_{n+1}$ という組成であり、1次元サンドイッチ構造を有することが示唆された。

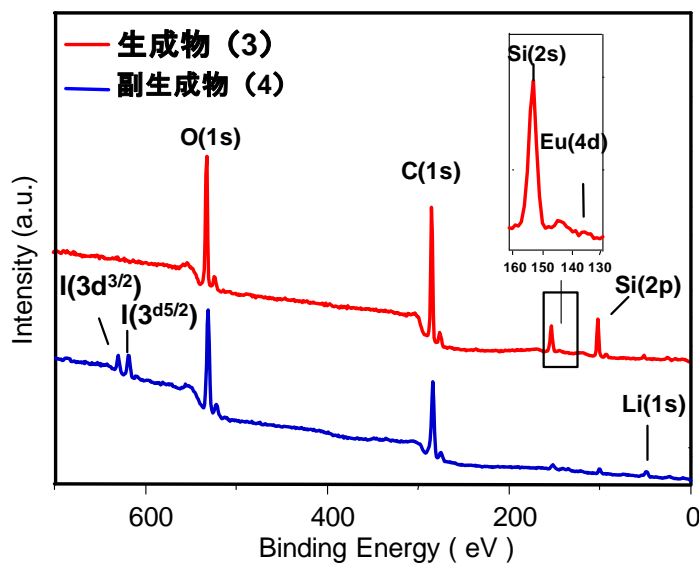


図1 生成物と副生成物のXPSスペクトル

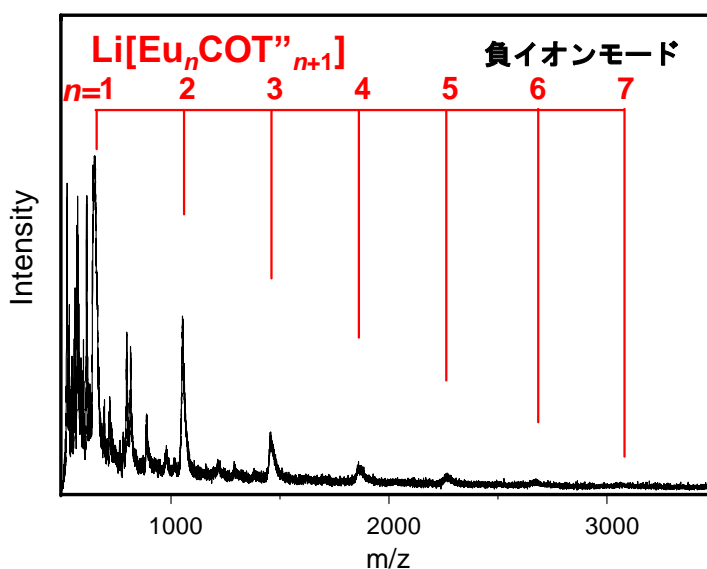


図2 生成物のLDI質量スペクトル

- [1] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11766 (1998).
- [2] 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).
- [3] K. Miyajima, M.B. Knickelbein, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **112**, 366 (2008).