

## 化学修飾による有機–ランタノイド多層サンドイッチクラスターの 安定性の向上

(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO) ○杉山理恩<sup>1</sup>、辻享志<sup>1,2</sup>、川崎健志郎<sup>1</sup>、角山寛規<sup>1,2</sup>、中嶋敦<sup>1,2</sup>

### Improvement on stability of organolanthanide multiple-decker sandwich clusters by chemical modification

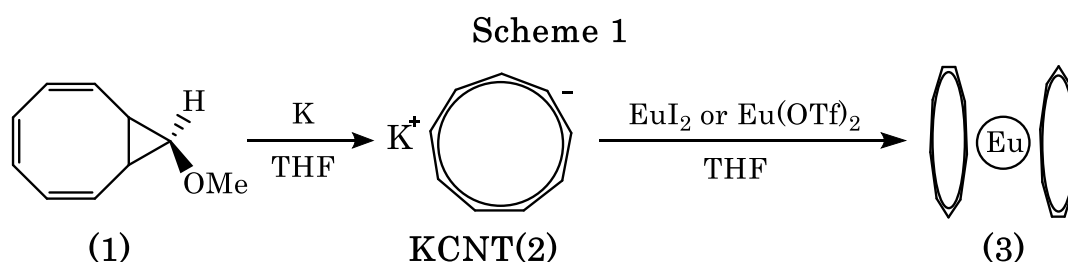
(<sup>1</sup>Keio Univ., <sup>2</sup>JST-ERATO) ○Rion Sugiyama<sup>1</sup>, Tsuji Takashi<sup>1,2</sup>, Kawasaki Kenshiro<sup>1</sup>,  
Tsunoyama Hironori<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

**【序】**有機–ランタノイド錯体は、ランタノイド金属の 4f 電子に由来する特異的な発光および磁気特性を有し、その性質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が期待されている。当研究室では、ユウロピウム( $\text{Eu}^{2+}$ )とシクロオクタテトラエニル( $\text{COT}^{2-}$ )が交互に一次元配列した  $\text{Eu-COT}$  多層サンドイッチクラスターが気相中で生成することを確認しており[1]、サイズ増加に伴って磁気モーメントや分極率が增大することを明らかにしている[2]。 $\text{Eu-COT}$  クラスターでは、 $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{COT}^{2-}$ とで中性状態を実現する場合、両者は同数になるために末端の片側は  $\text{Eu}^{2+}$ になり、その活性さのためにサイズごとの単離を進めにくいという課題がある。この課題の解決には末端に新たな化学修飾を施すことが有効で、両端を+1 価ずつにするとの指針に基づき、これまでに両端を 1,2-ジメトキシエタン(DME)が配位した  $\text{Li}^+$ を両端に有するサンドイッチ化合物が合成可能であることを見出してきた[3]。しかし、合成物にはサイズの大きな多層サンドイッチクラスターが含まれ、規定されたサイズごとの単離には至っていない。

本研究では、 $\text{Eu}$  サンドイッチクラスターのサイズごとの単離に向けて、サンドイッチクラスターの両端の有機配位子を−1 価ずつにする化学修飾による安定性の向上を試みた。シクロノナテトラエニル( $\text{CNT}^-$ )は 9 員環の平面型モノアニオンであり、末端アルカリ金属イオンをもたない  $\text{Eu}$  サンドイッチクラスターの合成が可能であると考え、第一段階として  $\text{EuCNT}_2$  の合成を進めた。

**【実験】**  $\text{Eu}^{2+}$ が  $\text{Eu}^{3+}$ に酸化されることを防ぐため、反応はすべて  $\text{Ar}$  雰囲気下(酸素濃度 1.0 ppm 以下)で行い、溶媒は脱水・脱気溶媒を用いた。反応手順を Scheme 1 に示す。

第一段階では、THF 中、カリウムによって 9-メトキシビシクロ[6.1.0]ノナトリエン(**1**)を開環さ



せることで KCNT(2)を合成した[4]。余剰のカリウムをろ過によって取り除くことで(2)の褐色溶液を得た。(2)が生成していることはNMRによって確認した。THF中で、(2)に対して0.25当量のヨウ化ユロピウム(EuI<sub>2</sub>)またはトリフルオロメタンスルホン酸ユロピウム(Eu(OTf)<sub>2</sub>)を反応させることで、それぞれ薄黄色溶液(3)-Iもしくは赤褐色溶液(3)-OTfを得た(図1)。(3)の生成についてはフォトルミネッセンス(PL)の発光波長変化によって評価した。

**【結果・考察】** Eu<sup>2+</sup>を中心金属とするサンドイッチクラスターは、4f-5d 遷移由来の特徴的な発光を示す。また5d軌道は配位子場の影響を受け、シフトすることが明らかにされている。例えば、[(DME)Li]<sub>2</sub>EuCOT<sub>2</sub>は620 nm、[(DME)Li]<sub>2</sub>EuCOT<sup>+</sup><sub>2</sub>は595 nmの発光を示し、嵩高い置換基を用いたEu(Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub> (Cp<sup>BIG</sup>=(4-*n*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-Cyclopentadienyl)は606 nmの発光を示す[5]。これらより、EuCNT<sub>2</sub>が生成すれば、EuI<sub>2</sub>の発光(438 nm)と比較し、長波長側に発光ピークが観測されると予想される。

図2(a)にEuI<sub>2</sub>、(2)および(3)-Iの発光スペクトルを示す。

EuI<sub>2</sub>に対し、4当量の(2)を加えたにもかかわらず、(3)-IとEuI<sub>2</sub>のピーク位置および強度は変化しなかった。これより、EuI<sub>2</sub>を出発物質とした場合には、目的としている反応が進行していないと考えられる。

図3(b)にEu(OTf)<sub>2</sub>、(2)および(3)-OTfの発光スペクトルを、図3(c)に(3)-OTfの発光・励起スペクトルの結果を示す。図3(b)より、生成物(3)-OTfでは、反応物では見られない550 nm付近に発光が観測されている。このピークは、EuI<sub>2</sub>およびEu(OTf)<sub>2</sub>の発光ピークと比較し、大きく長波長側にシフトしており、Eu-COTをはじめとするサンドイッチクラスターの発光波長に近いことから、目的の反応が進行しEuCNT<sub>2</sub>が生成したと考えられる。

トリフラート(OTf<sup>-</sup>)は、高い脱離能をもつことが知られており、Ln(OTf)<sub>3</sub> (Ln=Ce, Pr, Nd, Sm)とK<sub>2</sub>COTとの反応によって[(COT)Ln(μ-OTf)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が生成することが知られている[6]。(2)との配位子交換反応が、EuI<sub>2</sub>では進行せず、Eu(OTf)<sub>2</sub>で進行した理由は、Eu-I間の結合エネルギーよりEu-OTf間の結合エネルギーが小さかったためと考えられる。

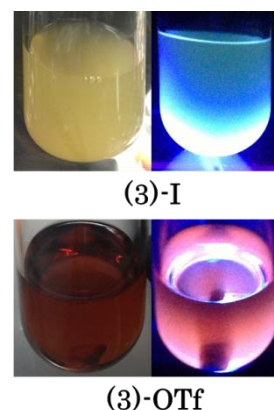


図1 (3)-Iと(3)-OTfの色及び発光

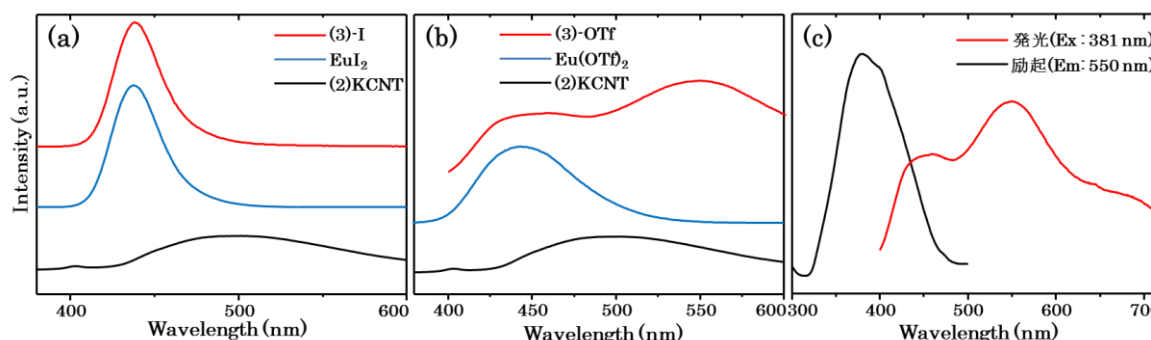


図2 (a) EuI<sub>2</sub>, (b) Eu(OTf)<sub>2</sub>を前駆体として用いた場合の反応物および生成物の蛍光発光スペクトル (c) (3)-OTfの発光および励起スペクトル

[1] N. Hosoya et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 9. [2] K. Miyajima et al., *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 366.  
 [3] E. Tsunemi et al., *Appl. Phys. Express*, **5**(2012)035202 [4] T.J. Katz et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964)5194.  
 [5] S. Harder et al., *Chem. Eur. J.*, doi:10.1002/chem.201302021. [6] U. Kilimann F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **469**(1994)C10.