

有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の  
液相合成とその物性

2013 年度

辻 享志

## 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	辻 享 志
主論文題目： <p style="text-align: center;">有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の液相合成とその物性</p>			
(内容の要旨) <p>二価ユウロピウム(Eu)を有機分子と複合化させた有機ユウロピウム金属錯体は、Eu<sup>2+</sup>の 4f-5d 遷移に由来する光遷移特性や 4f 電子スピンの由来する磁気応答性を有機配位子の化学修飾で制御できるだけでなく、規則的に配列した Eu<sup>2+</sup>イオン間に磁氣的・電子的な相互作用の発現が期待できる。</p> <p>気相中で Eu 原子と 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(COT)分子とを混合すると、Eu<sup>2+</sup>と COT<sup>2-</sup>とが交互に積層した有機ユウロピウム多層サンドイッチ錯体が生成することが見い出され、この多層サンドイッチ錯体は Eu から COT への電荷移動によるイオン結合の形成(銚打機構)が逐次的に起こることによって生成することが明らかとなっている。一方、液相中では Eu と COT とを液体アンモニア中で混合すると、Eu と COT とが 1:1 の組成比で構成される二価ユウロピウム錯体 Eu-COT が生成することが知られている。反応機構の類推から、液相合成による 1:1 組成の Eu-COT 錯体は、気相実験で見出された錯体と同じく多層サンドイッチ構造が形成されていると考えられるものの、溶解性が乏しく、また空気との反応性が高いといった取り扱いの難しさから、構造評価や物性評価は困難とされていた。</p> <p>そこで本論文では、Eu-COT に対する液相合成の条件を検討し、生成物の各種構造評価を嫌気条件で行うための方法論を開発しつつ、液相合成された Eu-COT が多層サンドイッチ構造を有することを明らかにした。さらに、2 つのトリメチルシリル(TMS)基が COT 配位に導入された Eu-COT 誘導体(Eu-COT<sup>TM</sup>)の合成も達成し、各種構造評価を行うとともに、磁気特性および光学特性を Eu-COT と比較することで、有機配位子の置換基効果を検証した。TMS 基が有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の蛍光特性に大きな違いを生じることを明らかにし、量子化学計算との比較からその光学特性の変化の起源を考察した。</p> <p>第 1 章では、本研究の背景と各章の内容を概説し、第 2 章では、各錯体の液相合成方法、幾何構造と電子状態の分析方法、および磁気特性と蛍光特性の評価方法について詳述した。</p> <p>第 3 章では、液相合成した Eu-COT および Eu-COT<sup>TM</sup>について、嫌気下における粉末 X 線回折と赤外吸収分光分析、ラマン分光分析による構造評価から、これらの錯体が多層サンドイッチ構造を有することを見出した。また Eu-COT<sup>TM</sup>では、Eu-COT と比較して蛍光強度が 11 倍ほど増大し、蛍光波長がブルーシフトすることを明らかにした。Eu-COT と Eu-COT<sup>TM</sup>の磁気測定から Eu<sup>2+</sup>イオンに基づく有効磁気モーメントを有することを明らかにしつつ、Eu<sup>2+</sup>イオンの磁氣的相互作用が生じないことを見出した。</p> <p>第 4 章では、単核サンドイッチ錯体 Li<sub>2</sub>EuCOT<sub>2</sub> と Li<sub>2</sub>EuCOT<sup>TM</sup><sub>2</sub> を合成し、紫外可視吸収分光分析および蛍光分析から、置換基によって蛍光特性が変化するメカニズムを考察した。単核錯体においては、TMS 基の導入によって蛍光量子収率が 9 倍増大することを見出し、これが電子基底状態と電子励起状態の間の構造変化の減少で説明できることを明らかにした。</p> <p>第 5 章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。</p>			

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number	SURNAME, First name TSUJI, Takashi
<p>Title</p> <p style="text-align: center;">Liquid-phase Synthesis of Organoeuropium Sandwich Complexes and Their Physical Properties.</p>		
<p><b>Abstract:</b> A metal-organic hybrid material with divalent europium (Eu) ions are considered a promising candidate of the building block of future functional materials because their optical and magnetic properties based on 4f electrons of <math>\text{Eu}^{2+}</math> can be controlled by the chemical modulation of organic ligands; their magnetic/electronic interactions among <math>\text{Eu}^{2+}</math> ions is controllable in a metal-organic network structure.</p> <p>During the past 15 years, it has been revealed that the mixing of Eu atoms and 1,3,5,7-cyclooctatetraene (COT) molecules in gas phase produces multi-decker sandwich complexes where <math>\text{Eu}^{2+}</math> and <math>\text{COT}^{2-}</math> are alternately piled up in a one-dimensional structure. <math>\text{Eu}^{2+}</math> ions are ligated by COT ligands via sequentially mediated charge transfer process, so-called “harpoon mechanism”. On the other hand, as a liquid-phase reaction, it is known that the mixing of Eu and COT in a liquid ammonia produces <math>\text{Eu}:\text{COT}=1:1</math> compound (Eu-COT) with <math>\text{Eu}^{2+}</math> ions. From the viewpoint of the analogy of the reaction mechanism, it can be deduced that the Eu-COT complexes generated in the solution have a multi-decker sandwich structure similar to the gas-phase complexes. However, high sensitivities to air and extremely low solubility to common organic solvents have prevented the characterization of the structure and properties.</p> <p>In this thesis, through the liquid-phase synthesis of Eu-COT and developments of several structural characterization methods in anaerobic conditions, the multi-decker sandwich structure of the Eu-COT was verified. Moreover, the synthesis of Eu-COT derivatives with two trimethylsilyl (TMS) groups (<math>\text{Eu-COT}''</math>) is also achieved. From the comparison between Eu-COT and <math>\text{Eu-COT}''</math>, it is found that TMS groups provide large differences in photoluminescence (PL) properties of the complexes. The origin of the change in the optical properties are discussed using quantum chemical calculation.</p> <p>In Chapter 1, the research background and the content of each chapter in this thesis are described, and in the following Chapter 2, the liquid-phase synthesis method of each complex, characterization methods of the geometric and electronic structures, magnetic and PL properties are described.</p> <p>In Chapter 3, the multi-decker sandwich structures of Eu-COT and <math>\text{Eu-COT}''</math> were revealed by powder X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy in anaerobic conditions. In addition, it is revealed that photoluminescence intensity of <math>\text{Eu-COT}''</math> is 11 times higher than that of Eu-COT and blue shift of the emission wavelength was observed when introducing TMS groups. From the magnetic measurements of Eu-COT and <math>\text{Eu-COT}''</math>, these complexes have effective magnetic moments based on divalent europium ions and there are no magnetic interaction among <math>\text{Eu}^{2+}</math> ions in the complexes.</p> <p>In Chapter 4, the mononuclear sandwich complexes of <math>\text{Li}_2\text{EuCOT}_2</math> and <math>\text{Li}_2\text{EuCOT}''_2</math> were synthesized and UV-vis and PL measurements were carried out to reveal the mechanism of the change of the optical properties by substituents. It is found that quantum yield of the emission becomes 9 times higher when introducing TMS groups and this can be explained by the decrement of the structural change between electronic ground and excited states.</p> <p>In Chapter 5, the results in this thesis are summarized.</p>		