

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

学位論文 博士（理学）

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

慶應義塾大学大学院理工学研究科

辻 享志

目次

謝辞

第 1 章 緒論	1
1.1 ナノ物質の化学.....	1
1.2 二価ユウロピウム化合物.....	3
1.3 気相クラスター化学.....	4
1.4 有機ランタノイドサンドイッチ錯体の液相合成.....	6
1.5 本研究の目的と概要.....	9
1.6 参考文献.....	11
第 2 章 実験	21
2.1 配位子および錯体の合成.....	21
2.1.1 有機配位子の合成.....	23
2.1.1.1 BTC の合成	23
2.1.1.2 $\text{Li}_2(\text{COT}^{\text{TM}})$ の合成	24
2.1.1.3 COT^{TM} の合成.....	25
2.1.2 多層サンドイッチ錯体の合成.....	26
2.1.3 単核サンドイッチ錯体の合成.....	27
2.1.3.1 電子移動反応による合成	27
2.1.3.2 配位子交換反応による合成.....	28
2.2. 錯体の組成評価.....	29

2.2.1 誘導結合プラズマ発光分析	29
2.2.2 燃焼法による元素分析.....	30
2.2.3 レーザー脱離イオン化質量分析.....	30
2.3 錯体の幾何構造と電荷状態の評価	31
2.3.1 粉末 X 線回折	31
2.3.2 赤外吸収分光分析	34
2.3.3 ラマン分光分析.....	34
2.3.4 量子化学計算による基準振動解析.....	34
2.3.5 X 線吸収分光分析.....	35
2.4. 錯体の磁気測定.....	36
2.5.錯体の光遷移特性の評価	36
2.5.1 紫外可視吸収分光分析.....	36
2.5.2 蛍光分光分析.....	37
2.6 参考文献.....	38
図表	42
第 3 章 多層サンドイッチ錯体の液相合成と物性評価	51
3.1 序論.....	51
3.2 有機配位子の合成	52
3.3 多層サンドイッチ錯体の液相合成	54
3.4 赤外吸収スペクトルによる構造評価.....	60
3.5 ラマンスペクトルによる構造評価	62

3.6 多層サンドイッチ錯体の磁気特性と電荷状態の評価.....	65
3.7 多層サンドイッチ錯体の蛍光特性	67
3.8 結論.....	71
3.9 参考文献.....	72
図表	77
第4章 単核サンドイッチ錯体の液相合成と物性評価.....	96
4.1 序論.....	96
4.2 単核サンドイッチ錯体の液相合成	97
4.3 赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルによる構造評価	100
4.4 単核サンドイッチ錯体の磁性	105
4.5 X線吸収分光による Eu イオンの電荷状態の決定.....	106
4.6 単核サンドイッチ錯体の光吸収特性.....	107
4.7 単核サンドイッチ錯体の蛍光特性	110
4.8 結論.....	114
4.9 参考文献.....	115
図表	117
第5章 結論	140
第6章 業績一覧.....	143

謝辞

7年間の研究の場を与えていただき、実験から論文執筆まで、懇切丁寧なご指導を頂いた中嶋敦教授に心から御礼申し上げます。中嶋研究室では初めてとなる、バルク物質の合成技術・評価技術を取り入れていく過程で、親切に相談に乗ってくださり、また必要な装置を数多く手配して頂きました。著者は、要領が悪く、なかなか成果を上げることができませんでしたが、本論文を仕上げることができたのも、ひとえに中嶋先生の辛抱強いご指導のおかげと、感謝しております。

学位論文審査において、学位論文を精読して頂き、貴重なご指導とご助言を頂いた磯部徹彦教授（慶應義塾大学）、藪下聡教授（同上）、吉岡直樹教授（同上）に心より感謝申し上げます。

研究と実験のご指導を頂いた、角山寛規専任講師（慶應義塾大学）、長岡修平博士（当時慶應義塾大学）に心より感謝申し上げます。実験方法について私が見逃していた視点を的確に補って頂きました。

量子化学計算のご指導を頂いた岩佐豪博士（ERATO）、X線吸収分光実験でのご指導とご協力して頂いた、渡辺義夫特任教授（当時 ERATO）、常見英加博士（当時 ERATO）、本間徹生博士（JASRI）に感謝します。実験装置の設計・製作のご指導を頂いた江口豊明特任准教授（ERATO）に感謝申し上げます。

有機合成・錯体合成に関しては所属研究室では初めての取り組みでした。配位子合成のご指導を頂いた、西山繁教授（慶應義塾大学）、田邊貴将博士（当時慶應義塾大学）、錯体合成に関してご助言を頂いた垣内史敏教授（慶應義塾大学）、河内卓彌専任講師（慶應義塾大学）、に心より感謝致します。燃焼法による元素分析のご協力を頂いた時任宣博教授（京都大学）、水畑吉行助教（同上）、平野敏子技官（同上）、生越専介教授（大阪大学）、大橋理人講師（同上）、加門邦彦氏（同上）に感謝致します。ラマン分光法に関してご協力を頂いた岩田耕一教授（学習院大学）、野嶋優妃氏（同上）に感謝致します。

実験をともに行った細谷夏樹さん、深澤駿君、杉山理恩君、川崎健志郎君に心から感謝致します。一緒に博士課程に進学し苦楽を共にした同期の杉山彰教博士、平田直之博士に感謝致します。

研究生生活をともにした中嶋研究室の皆様、ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトの皆様に感謝申し上げます。

最後に、博士課程進学を快諾し、温かい励ましを頂いた両親に深く感謝致します。

本論文の一部（粉末 X 線回折実験、第 3 章図）は、放射光施設 SPring-8 課題番号：2011B1016 として、ビームライン BL19B2 において実施されました。測定にお力添えを頂いた大坂恵一博士に感謝申し上げます。

第1章 緒論

1.1 ナノ物質の化学

ナノサイエンス・ナノテクノロジーは、1 nm から 100 nm 程度の非常に小さな構造を扱う研究分野である。このサイズ領域の物質は、その性質がバルク物質とは大きく異なるという特徴を持ち、その小ささゆえに物質を高密度に集積化できることや、生体や他の材料へ導入する（入れる・複合化する）ことが可能であることから、非常に注目を集めている。

この領域へのアプローチ方法を大きく分けると 2 種類ある。すなわち 100 nm から 1000 nm 程度の物質を極微細化するプロセスを制御するトップダウン型と原子・分子単位で物質を自由に組み上げるボトムアップ型である。特に化学者は原子や分子間で結合を形成させたり、切断したりする技術を得意としていることから、後者の方法でナノサイエンス・テクノロジーにアプローチすることが多く、これまでに多種多様な元素を使って新しいナノサイズの物質（ナノ物質）を創出してきた。これによって数多くのナノ物質の興味深い物性が見出され、応用研究にまで広がっている。

特に金属および半導体ナノ粒子の研究発展は目覚ましい。バルクでは極めて安定な金をナノ粒子化することにより、卑金属酸化物上で触媒として働くこと

が発見された。この発見は、金ナノ粒子に関する研究を活性化させ、現在では、原子分子レベルで化学組成が規定された金クラスターの単離も可能になっている。また II-IV 族半導体ナノ粒子はそのサイズを 1~12 nm の間で様々に変化させることが可能であり、粒子サイズによる精密な分離により平均粒径の 5%以下まで粒径分布を抑えたほぼ単分散なナノ粒子を得ることができている[1]。半導体ナノ粒子はそのサイズに依存した光化学特性を示すことが明らかとなっており、遺伝子診断の蛍光マーカーへの応用研究などが行われている[1]。

上記で示した例は主な構成元素が無機元素から構成されるナノ物質である。一方で錯体化学合成の技術を利用して作られる有機-無機ハイブリッド物質も注目されている。この物質においては、精密な有機合成技術を利用して構造制御が可能であり、結合させる置換基によって物性を大きく変化させたり、金属イオンを規則的に配列させたり、表面に固定化したりできる。例えば、パラジウム金属原子が一行に並んだ一次元錯体では、置換基によって溶液中における錯体の長さの制御が可能であり、その結果吸収波長を変化できることが報告されている[2]。また、有機配位子を使って磁性金属を適切に配列することで、量子トンネリングといった、バルクでは見られない量子現象も観測されている[3]。

1.2 二価ユウロピウム化合物

周期表におけるランタン(^{57}La)からルテチウム(^{71}Lu)までの 15 元素の総称をランタノイド(lanthanide, Ln)と呼ぶ。ランタノイドは 4f 電子に基づく特徴的な発光特性、磁気特性、また触媒特性などを発現することから、産業においても多用されてきた。

中でも二価ユウロピウム化合物は $^8\text{S}_{7/2}$ の電子状態に由来する大きな磁気モーメントと許容 4f-5d 遷移に由来する高い光応答性から、例えば、発光素子[4]、スピントロニクス材料[5]、磁気光学材料[6]など多種多様な応用が期待されている。これまでに見出されてきた二価ユウロピウム化合物には Eu^{2+} がドーピングされた無機材料[7]やカルコゲン化ユウロピウム[8]、ハロゲン化ユウロピウム[9]、および有機ユウロピウム化合物[10]がある。特に Eu^{2+} がドーピングされた無機材料やカルコゲン化ユウロピウムの研究は活発に行われてきており、いくつかの材料は発光ダイオードなどに実際に使用されている。

一方で、有機ユウロピウム化合物の物性はこれまでほとんど研究されてこなかった。これはこの化合物が水や酸素との反応性が高く、化学物の取り扱いが難しいためである。しかしながら、前述したように、これらの錯体は合成技術によって適切に有機配位子を設計することによって構造や物性を制御できるため、機能性材料としての潜在性を持っているといえる。さらに、Eu の 5d 軌道

は大きな広がりをもっているため、有機物との複合化により有機-無機ネットワーク構造を形成すれば、この軌道を介した金属間の磁気的あるいは電子的な相互作用をもつ可能性がある。このように二価ユウロピウムイオンを含む有機金属錯体には、多岐にわたる磁性あるいは光学材料への応用が期待できる。

1.3 気相クラスター化学

新しいナノサイズの構造体を見出す手法として気相反応場を利用したナノ物質の生成が 1980 年代より行われてきた。真空中で原子や分子の蒸気を混合することによって生成する一連の原子・分子集合体（クラスター）をクラスターの生成源に直接接続されている質量分析計で検出すると、その中に特異的に安定なサイズのクラスターが見出されることがある。このクラスターは魔法数クラスターと呼ばれ、その構造を保持したまま結晶化や薄膜化ができる可能性があることから、機能性材料の構成単位として注目されている。魔法数クラスターの例としては、ピラミッド構造を有する金の 20 量体[11]、遷移金属原子がベンゼンと交互に積層したサンドイッチ錯体[12]、8 個の遷移金属原子と 12 個の炭素原子で構成されるケージ型クララスター[13]、遷移金属がシリコン 16 量体のケージ構造に内包されたクラスター[14]などがある。気相反応場でのクラスターの生成量は少なく機能性材料としての利用は困難とされてきたが、フラーレ

ン C₆₀ は気相反応場でその構造体が発見された 5 年後には、グラム単位で合成可能な大量合成法が開発され[15]、そのバルク結晶に超伝導特性が見出されるなどしており、気相反応場により発見されたナノ構造体をモデル材料としたナノ物質の合成方法開発の重要性が示された。

ランタノイド元素と有機分子とからなる一次元ネットワーク構造体が、気相反応場を利用して見出されている。1999 年に、茅・中嶋らは、レーザー光の照射により発生したランタノイド金属の蒸気と、-2 価の電荷状態で芳香族性を有する 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(COT)の蒸気とを真空中で混合すると、Ln と COT とが交互に積層した有機ランタノイド多層サンドイッチ錯体 [Ln_n(COT)_{n+1}] (Ln = cerium (Ce), neodymium (Nd), Eu, holmium(Ho), Yb)が生成することを錯体の生成装置に直結された質量分析計による測定で明らかにしている[16]。アルカリ金属との反応性評価、光イオン化や負イオン光電子分光、電場偏向の実験、あるいは量子化学計算などによってその多層サンドイッチ構造の妥当性が確認されている[16]。また、[Ln_n(COT)_{n+1}] (Ln = Eu, terbium (Tb), Ho, Thulium (Tm)の磁気モーメントの値が Stern-Gerlach 磁場偏向実験によって測定されている[17]。

特に気相化学実験で明らかになった錯体の生成メカニズムは Eu を使って検証されている[18]。真空中で Ln と COT が接近すると Ln から COT への電子移

動により Ln と COT とが静電相互作用により互いに引き寄せられ、その結果、Ln と Eu の間に結合が生じる。銚打ち機構と呼ばれるこの反応が逐次的に進行することによって、Eu と COT が交互に配列しながら一次元に並ぶ。この成長メカニズムによればこの錯体は無限に成長することが理解でき、実際に 8 nm (18 層)にも及ぶ錯体はその生成装置と直結している質量分析装置によって観測されている。前節でも述べたように、Eu²⁺の場合、⁸S_{7/2}の電子状態をとるため、磁氣的・光学的特性の発現が期待される。例えば 4f⁶5d¹→4f⁷ 電子遷移に由来する蛍光特性が期待される。さらに Stern-Gerlach 磁場偏向実験により、ユウロピウムの数に比例して、錯体の磁気モーメントが増加する（ユウロピウム一つ当たり約 7 μB）ことが明らかとなっており [17]、最近ではスピントロニクス特性も注目されている [19]。

1.4 有機ランタノイドサンドイッチ錯体の液相合成

液相合成を用いた有機ランタノイド化学へのアプローチとして、1970 年代から 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン (COT) とその誘導体は重要な役割を担ってきた。特に、1,4-ビス (トリメチルシリル) シクロオクタテトラエニド (COTTM) などの嵩高いシリル基で置換された COT 配位子は溶解度の向上など錯体の取り扱いの容易化のために、有機ランタノイド錯体の合成によく用いられており、

多層構造を有する錯体の合成についてもいくつか達成されている[20]。COT分子は芳香族分子ではなく舟形構造を有しているが、電子付与[21]や金属との配位によって平面構造に変化する。COTが配位したLn錯体においては、COTが形成する配位子場による4f軌道の分裂など、金属-配位子間の相互作用を有することがLn-COT錯体の分光学的実験から明らかになっている。

液相合成によってLnとCOTとの間に結合を形成させる方法として主に2つの方法が知られている。一方はランタノイドのハロゲン化物と $M_A2COT(M_A: \text{アルカリ金属})$ をテトラヒドロフランなどの有機溶媒中で混合し、これらの配位子を交換する配位子交換反応である。特にこの手法は多くのランタノイド金属に適用できる手法であり、 $Li[Ce(COT)_2]$ [22], $[K(THF)_3][Ce(COT'')_2]$ (COT'' = 1,3,5-(Me₃Si)C₈H₅) [23] $[Li(THF)_x][Ln(COT'')_2]$ (Ln = Ce, Pr, Gd, Nd) [24]などの合成が達成されている。また最近では、多層サンドイッチ錯体の合成が活発化してきている。Edelmannらは、2核3層錯体の $Ln_2(COT'')_3$ 錯体(Ln = Ho, Nd)[25]や3核4層錯体の $Yb_3(COT)_2(Cp^*)_2$ (Cp* = C₅Me₅) [26]の合成に成功している。しかしながら、前者は+3価のランタノイドイオンと-2価のCOTとの組み合わせであることからこれ以上の多層化は期待できず、後者は閉殻構造のため磁氣的性質の面白さに欠ける。また、前節で述べた物性を有するEuイオンを配列させた例はない。

他方は液体アンモニアにランタノイド金属を溶解させ、さらに COT を加えて反応させる方法である。液体アンモニアに溶解したランタノイド金属からは溶媒和電子が発生し、この電子を COT が受容することによって Ln と COT の間に結合が生じる。そこで、この反応は電子移動反応と呼ぶことにする。ただし液体アンモニアに溶解するランタノイド金属は Eu と Yb のみであるため合成できる化合物の種類は限られる。電子移動反応によってこれまでに合成された化合物には、Hayes と Thomas が合成した $\text{Yb}_1(\text{COT})_1$ および $\text{Eu}_1(\text{COT})_1$ の組成式で表される化合物 (Yb-COT または Eu-COT) [27] と Kinsley らが合成した $\text{K}_2\text{Yb}(\text{COT})_2$ [28] がある。1969 年に、Hayes と Thomas は液体アンモニア中に金属 Yb (または Eu) と COT とを 1:1 の割合で混合したのち、アンモニア溶媒を完全に除去することで化学組成が Yb(COT) (または Eu(COT)) と記述できる化合物が生成すると報告している。ESR 測定により Yb および Eu が +2 価であることを示している。金属原子が COT を還元するという反応機構に着目すれば、この反応は気相における $\text{Eu}_n\text{COT}_{n+1}$ の生成機構と類似しており、またこの錯体は溶解性に乏しいため、 $\text{Ln}^{2+}\text{-COT}^{2-}\text{-Ln}^{2+}\text{-COT}^{2-}$ と $\text{Ln}=\text{Yb}^{2+}$ または Eu^{2+} と COT とが交互に積層した $(\text{Eu}_1(\text{COT})_1)_n$ のオリゴマーであることが予想されている。しかしながら、有機溶媒への溶解性に乏しいことや酸素や水との反応性が高いといった化学的性質のため構造評価および物性評価がほとんど行われてい

ない。 Ln^{2+} と COT^{2-} とからなる錯体は、原料がある限り無限に成長する一方で、 $+1$ 価のアルカリ金属イオンを対カチオンとして導入すると、末端がアルカリ金属で終端された $\text{M}_{\text{A}2}[\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}]$ ($\text{M}_{\text{A}}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) が生成すると考えられる。錯体の長さが短くなると、錯体間の分子間力が小さくなるために、溶解度が向上すると考えられる。実際に Kinsley らは、液体アンモニア中での Yb と COT との反応にカリウム (K) を加えることで単核錯体の $\text{K}_2[\text{Yb}(\text{COT})_2]$ の合成に成功している。この反応では K と Yb と COT の原料の比を 2:1:2 と、生成物の組成比に合わせる工夫により単核錯体の生成に成功しており、この単核錯体はテトラヒドロフラン (THF) やジメトキシエタン (DME) などのエーテル溶媒に溶解することが知られている。

1.5 本研究の目的と概要

本論文では、気相反応場で見出された、 Eu^{2+} イオンと有機分子 COT とからなる一次元ネットワーク構造体 $[\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}]$ に着目し、液相反応による大量合成を目指した。Hayes らの方法を参考とした気相反応と類似の反応機構である電子移動反応により、Eu-COT の液相合成を行った。さらに、有機ランタノイド化学によく使用される前述の COT^{TM} (1,4-トリメチルシリルシクロオクタテトラエニド) は、TMS 基のアルキル鎖に基づく溶解性の向上だけでなく、TMS 基の電子供与性に基づく物性変化の誘起などが期待されることから、二価 Eu イオンと COT^{TM} と

からなる Eu-COT”の合成を電子移動反応で検討した。各種構造評価を行うことで、Eu-COT と Eu-COT”とが共に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。特に 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。以上は、生成物の各種構造評価・物性評価を嫌気条件で行うための方法論を開発しながら進めた。

第 1 章では、本研究の背景と各章の内容を概説した。

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。

第 3 章では、気相反応場で見出された[Eu_n(COT)_{n+1}]の大量合成を目的として、気相反応と反応機構に類似性を有する電子移動反応により、Eu-COT の合成を行った。さらに、Eu-COT 誘導体(Eu-COT”)を同様の反応により合成した。液相合成した Eu-COT、および Eu-COT”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 と Eu-COT”の磁気測定から Eu²⁺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た。Eu-COT および Eu-COT”はともに Eu²⁺イオンに基づく蛍光特性を有することが分かり、特に Eu-COT”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。

第4章では、溶媒に可溶かつサイズが規定されたサンドイッチ錯体の合成を目的とした。アルカリ金属でサンドイッチ錯体を終端するという発想のもと、Li と Eu、COT（または COT⁺）の原料の比を 2:1:2 とした電子移動反応により、溶媒に可溶な単核サンドイッチ錯体 Li₂Eu(COT)₂ と Li₂Eu(COT⁺)₂ を合成に成功した。紫外可視吸収分光分析および蛍光分析から、COT にサンドイッチされた二価ユウロピウムイオンの蛍光特性の置換基導入による変化の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。また、量子化学計算を利用して、光学遷移にシフトが見られた原因を考察した。

第5章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。

1.6 参考文献

1. 日本化学会編、“金属および半導体ナノ粒子の化学”、化学同人、(2012)、p133。
2. Campbell, M.G.; Powers, D.C.; Raynaud, J.; Graham, M.J.; Xie, P.; Lee, E.; Ritter, T. “Synthesis and Structure of Solution-stable One-dimensional Palladium Wires.” *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 949-953.
3. (a) Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B., Macroscopic Quantum Tunneling of Magnetization in a Single Crystal

- of Nanomagnets, *Nature*, **1996**, *383*, 145. (b) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaiz, Y. Lanthanide Double-decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694-8695. (c). Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. Magnetic Memory Effect in a Transuranic Mononuclear Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1696-1698. (d) Le Roy, J.J.; Jeletic, M.; Gorelsky, S.I.; Korobkov, I.; Ungur, L.; Chibotaru, L.F.; Murugesu, M. An Organometallic Building Block Approach to Produce a Multidecker 4f Single-molecule Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3502–3510. (d) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. Strong Exchange and Magnetic Blocking in N₂³⁻-Radical-bridged Lanthanide Complexes. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538–542. (e) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. An Organometallic Single-Ion Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730-4733.
4. (a) Höpfe, H. A. Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3572–3582. (b) Marks, S.; Heck, J.G.; Habicht, M.H.; Oña-Burgos, P.; Feldmann, C.; Roesky P.W.

- [Ln(BH₄)₂(THF)₂] (Ln = Eu, Yb) A Highly Luminescent Material. Synthesis, Properties, Reactivity, and NMR Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16983–16986.
5. Schmehl, A.; Vaithyanathan, V.; Herrnberger, A.; Thiel, S.; Richter, C.; Liberati, M.; Heeg, T.; Röckerath, M.; Kourkoutis, L. F.; Mühlbauer, S.; Böni, P.; Müller, D. a; Barash, Y.; Schubert, J.; Idzerda, Y.; Mannhart, J.; Schlom, D. G. Epitaxial Integration of the Highly Spin-polarized Ferromagnetic Semiconductor EuO with Silicon and GaN. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 882–887.
6. Hasegawa, Y.; Adachi, T.; Tanaka, A.; Afzaal, M.; O'Brien, P.; Doi, T.; Hinatsu, Y.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Kawai, T. Remarkable Magneto-optical Properties of Europium Selenide Nanoparticles with Wide Energy Gaps. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5710–5715.
7. Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel, J. W. H.; Botty, G.; Delsing, a. C. a.; DiSalvo, F. J.; de With, G.; Hintzen, H. T. Luminescence Properties of Red-emitting M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba) LED Conversion Phosphors *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 273–279.

8. Wang, C.; Zhang, D.; Xu, L.; Jiang, Y.; Dong, F.; Yang, B.; Yu, K.; Lin, Q. A Simple Reducing Approach Using Amine to Give Dual Functional EuSe Nanocrystals and Morphological Tuning. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7587–7591.
9. Jiang, W.; Bian, Z.; Hong, C.; Huang, C. A Mild Liquid Reduction Route toward Uniform Blue-emitting EuCl₂ Nanoprisms and Nanorods *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6862–6864.
10. Harder, S.; Naglav, D.; Ruspic, C.; Wickleder, C.; Adlung, M.; Hermes, W.; Eul, M.; Pöttgen, R.; Rego, D. B.; Poineau, F.; Czerwinski, K. R.; Herber, R. H.; Nowik, I. Physical Properties of Superbulky Lanthanide Metallocenes: Synthesis and Extraordinary Luminescence Of [Eu(II) (Cp^(BIG))₂] (Cp^(BIG) = (4-*n*-Bu-C₆H₄)₅-Cyclopentadienyl). *Chem. A Eur. J.* **2013**, *19*, 12272–12280.
11. Li, Jun; Li, Xi; Zhai, H.J.; Wang, L.S., Au₂₀: A Tetrahedral Cluster. *Science* **2003**, *299*, 864-867.
12. Hoshino, K.; Kurikawa, T.; Takeda, H.; Nakajima, A.; Kaya, K.; Structures and Ionization Energies of Sandwich Clusters (Vn(benzene)_m). *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3053.

13. (a) Guo, B.C.; Kerns, K.P.; Castleman, Jr., A.W. "Ti₈C₁₂⁺-metallo-carbohedrenes: A New Class of Molecular Clusters?" *Science*, **1992**, *255*, 1411-1413. (b) Hammons, J.H.; Hrovat, D.A.; Borden, W.T. Bond Alternation and Unpaired Spin Distributions in the Radical Anions of Cyclooctatetraene and Monosubstituted Derivatives. An ab initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4500-4505. (c) Andres, J.L.; Castaño, O.; Morreale, A.; Palmeiro, R.; Gomperts, R. Potential Energy Surface of Cyclooctatetraene. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 203-207. (d) Baik, M.-H.; Schauer, C.K.; Ziegler, T. Density Functional Theory Study of Redox Pairs: 2. Influence of Solvation and Ion-pair Formation on the Redox Behavior of Cyclooctatetraene and Nitrobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11167-11181. (e) Miller, T.M.; Viggiano, A.A.; Miller, A.E.S. Electron Attachment and Detachment: Cyclooctatetraene. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10200-10204. (f) Karadakov, P.B. Aromaticity and Antiaromaticity in the Low-Lying Electronic States of Cyclooctatetraene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12707-12713.
14. Koyasu, K.; Akutsu, M.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Selective formation of MSi₁₆ (M = Sc, Ti, and V). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4998-4999.

15. Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. Solid C₆₀: a New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347*, 354.
16. (a) Kurikawa, T.; Negishi, Y.; Hayakawa, F.; Nagao, S.; Miyajima, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. Multiple-decker Sandwich Complexes of Lanthanide - 1,3,5,7-cyclooctatetraene [Ln_n(C₈H₈)_m] (Ln = Ce, Nd, Eu, Ho, and Yb); Localized Ionic Bonding Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11766-11772. (b) Kurikawa, T.; Negishi, Y.; Hayakawa, F.; Nagao, S.; Miyajima, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. Generation and Electronic Properties of Lanthanide-cyclooctatetraene Organometallic Clusters in Gas Phase. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 283-287. (c) Miyajima, K.; Kurikawa, T.; Hashimoto, M.; Nakajima, A.; Kaya, K. Charge Distributions in Multiple-decker Sandwich Clusters of Lanthanide-cyclooctatetraene: Application of Na Atom Doping. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 256-262. (d) Nakajima, A.; Kaya, K. A Novel Network Structure of Organometallic Clusters in Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 176-191. (e) Takegami, R.; Hosoya, N.; Suzumura, J.; Nakajima, A.; Yabushita, S. Geometric and Electronic Structures of Multiple-Decker One-end Open Sandwich Clusters: Eu_n(C₈H₈)_n⁻ (n=1-4). *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*,

- 2476-2486. (f) Takegami, R.; Hosoya, N.; Suzumura, J.; Yada, K.; Nakajima, A.; Yabushita, S. Ionization Energies and Electron Distributions of One-end Open Sandwich Clusters: $\text{Eu}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ ($n = 1-4$). *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 169-174.
17. Miyajima, K.; Knickelbein, M.B.; Nakajima, A. Stern-Gerlach Study of Multidecker Lanthanide-cyclooctatetraene Sandwich Clusters. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 366-375.
- 18.(a) Xu, K.; Huang, J.; Lei, S.; Su, H.; Boey, F. Y. C.; Li, Q.; Yang, J. Efficient Organometallic Spin Filter Based on Europium-cyclooctatetraene Wire. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 104704. (b) Zhang, X.; Ng, M.; Wang, Y.; Wang, J.; Yang, S.-W. Theoretical Studies on Structural, Magnetic, and Spintronic Characteristics of Sandwiched $\text{Eu}_n\text{COT}_{n+1}$ ($n=1-4$) Clusters. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2515-2522.
19. Hosoya, N.; Takegami, R.; Suzumura, J.; Yada, K.; Koyasu, K.; Miyajima, K.; Mitsui, M.; Knickelbein, M. B.; Yabushita, S.; Nakajima, A. Lanthanide Organometallic Sandwich Nanowires: Formation Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9-12.

- 20.(a) Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; de Lemos, H. C.; Sameh, A. A. Scandium, Yttrium, Uranium, and Thorium Derivatives of the 1,4-bis(trimethylsilyl)cyclo-octatetraene Dianion; the X-ray Crystal Structure of $[\text{Sc}_2(\eta\text{-C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-(SiMe}_3)_2\})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-thf})]$ (thf = tetrahydrofuran). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464. (b) Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Joseph, S. C. P.; Karamallakis, H.; Sameh, A. A. Trimethylsilyl Derivatives of Cyclooctatetraene. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39-43. (c) Lorenz, V.; Edelmann, A.; Blaurock, S.; Freise, F.; Edelmann, F. T. A Unique Organolanthanide Cluster Containing Bulky Cyclooctatetraenyl Ligands. *Organometallics* **2007**, *26*, 4708-4710. (d) Summerscales, O. T.; Jones, S. C.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. Anti-Bimetallic Complexes of Divalent Lanthanides with Silylated Pentalene and Cyclooctatetraenyl Bridging Ligands as Molecular Models for Lanthanide-Based Polymers. *Organometallics* **2009**, *28*, 5896–5908. (e) Lorenz, V.; Blaurock, S.; Hrib, C.G.; Edelmann, F.T. The First Linear, Homoleptic Triple-Decker Sandwich Complex of an f-Element: A Molecular Model for Organolanthanide Nanowires. *Organometallics* **2010**, *29*, 4787-4789.

21. Wenthold, P.G.; Hrovat, D.A.; Borden, W.T.; Lineberger, W.C.
Transition-State Spectroscopy of Cyclooctatetraene. *Science* **1996**, *272*,
1456-1459.
22. Hodgson, K.O.; Mares, F.; Starks, D.F.; Streitwieser, Jr., A.
Lanthanide(III) Complexes with Cyclooctatetraene Dianion. Synthetic
Chemistry, Characterization, and Physical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*
1973, *95*, 8650.
23. Kilimann, U. Schafer, M; Herbst-Irmer, R.; Edelmann, F.T.
Cyclooctatetraenyl-komplexe der fruhen ubergangsmetalle und
lanthanoide: IV. Strukturcheie des anionisichen sandwich-komplexes
[Ce(COT)₂]⁻ *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C15.
24. P. Poremba, H. Schmidt, M. Noltemeyer, F. Edelmann, Preparation and
Structural Characterization of the Dilithium
1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenide Bis(dimethoxyethane) Adduct.
Organometallic **1998**, *17*, 986.
25. Edelmann, A.; Blaurock, S.; Lorenz, V.; Hilfert, L.; Edelmann, F. T.
[(C₅Me₅)Yb(μ-η⁸, η⁸-cot'')Yb(μ-η⁸, η⁸-cot'')Yb(C₅Me₅)]⁻ A Unique

- Tetradeccker Sandwich Complex of a Divalent Lanthanide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6732–6734.
26. Lorenz, V.; Blaurock, S.; Hrib, C.G.; Edelman, F.T. The First Linear, Homoleptic Triple-Decker Sandwich Complex of an f-Element: A Molecular Model for Organolanthanide Nanowires. *Organometallics* **2010**, *29*, 4787-4789.
27. Hayes, R.; Thomas, J. Synthesis of Cyclooctatetraenyleuropium and Cyclooctatetraenylttrerbium. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6876–6876.
28. Kinsley, S.; Streitwieser Jr, A.; Zalkin, A. Dipotassium Bis ([8]annulene) Ytterbate (II) And-Calcate (II) *Organometallics* **1985**, *4*, 52–57.

第2章 実験

2.1 配位子および錯体の合成

本研究では Eu^{2+} イオンと錯体を形成させる配位子として、シクロオクタ-1,3,5,7-テトラエン(COT)と 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 (COTTM) を選択した。

本研究では、Hayes と Thomas の合成法と同様な方法[1]で二価 Eu 化合物を生成し、溶媒に不溶な生成物 (Eu-COT, Eu-COTTM) が多層サンドイッチ構造を有することを各種測定によって確認した。この具体的な手順を 2.1.2. で説明する。また Kinsley らの合成法[2]を Eu 金属に適用し、二価ユウロピウムの単核錯体 ($\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$, $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{TM}})_2$) を生成した。これらの合成の具体的な手順について、2.1.3.1 で説明する。さらに EuI_2 と $\text{Li}_2(\text{COT}^{\text{TM}})$ を原料にした配位子交換反応による有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の合成を行い、電子移動反応との違いを検証した。この反応の手順については 2.1.3.2 節で説明する。

ここで、本実験で使用した試薬一覧を表 2-1 に示す。本実験で扱う有機ユウロピウム錯体はすべて空気中に含まれる水や酸素との反応性が高い化合物である。そのため、使用した各溶媒・試薬は以下の方法で脱水および脱気を行ったものを使用することとした。

(1) 有機溶媒精製装置を使用した脱水・脱酸素

使用溶媒：トルエン、テトラヒドロフラン (THF)

(2) ナトリウムベンゾフェノンケチルとの反応後に蒸留

使用溶媒：1,2-ジメトキシエタン (DME)

(3) ナトリウム金属との反応後に蒸留

使用試薬：シクロオクタテトラエン (COT)

(4) 水素化カルシウムとの反応後に蒸留

使用溶媒：エチレンジアミン (EDA)

(5) 凍結脱気法

使用溶媒・試薬：COT, DME, EDA, ペンタン

(6) 購入した脱酸素溶媒を後処理せず使用

使用溶媒：ヘキサン

(7) 購入した脱水試薬を後処理せず使用

使用試薬：シクロオクタ-1,5-ジエン, *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレン
-1,2-ジアミン (TMEDA)

また、特記しない限りすべての操作は、マニホールド (図 2-1(a)) またはグローブボックス (図 2-1(b)) を使用し、アルゴン雰囲気下で行った。グローブボックスには酸素計を設置し、作業は酸素濃度が最大で 1.5 ppm を下回るときのみ

行い、試料は通常オーリングでシールしたベッセル内に保存することとした。
またマニホールドの真空ラインにはピラニー真空計を取り付け、合成の都度、
反応容器内への空気の漏れがないかを確認できるようにした。

2.1.1 有機配位子の合成

本研究では、二価ユウロピウム錯体の配位子として、COT と COT^{'''}を選択した。COT は Aldrich から購入し使用した。一方 COT^{'''}は、Burton ら[3]と Edelmann ら[4]が開発した手法を用いて合成し、錯体合成の原料に用いた。スキーム 1 に反応機構を示す。ここで反応の中間体である 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(本論文では BTC と省略する)とジリチウム 1,4-ビス(トリメチルシリル)シクロオクタテトラエニド (Li₂COT^{'''}) は比較的安定に保存できるため、以下ではそれぞれの合成法を順次記述する。

2.1.1.1 BTC の合成

BTC の合成は F. G. N. Cloke らの報告をもとに行った。反応スキームをスキーム 1(a)に示す。500 ml 三口フラスコにシクロオクタ-1,5-ジエン (10.6 ml, .86.7 mmol) とペンタン溶液 (86.7 ml) を加え、低温恒温槽を用いて-78°C に冷却した。ここに 2.04 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (127 ml, 260 mmol) を

滴下して加えた。続けて、無色から黄色に変化したこの溶液に *N, N, N, N*-テトラメチルエチレン-1,2-ジアミン (39.2 ml, 260 mmol) を加えた。溶液の色は赤色に変化した。室温で 12 時間攪拌を続けた後、さらに 40°C に設定し 24 時間、還流を行った (ペンタンの沸点: 36.1°C)。次に、低温恒温槽を用いて溶液を -30°C まで冷却し、塩化トリメチルシラン (39.0 ml, 308.7 mmol) を滴下して加えた。溶液は赤色から黄色に変化した。その後 12 時間室温で攪拌した後、氷浴で冷やししながら、少量の氷を加えて反応をクエンチした。次にこの反応溶液を分液ロートに移し、水による洗浄を 8 回繰り返した後、油層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。ここにメタノールを加えて液体窒素/アセトン冷却バスで冷却することで、BTC の白色結晶 (15.2 mg, 60.6 mmol) を得た (収率: 70%)。構造決定は ¹H-NMR で行った。¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz, 室温): δ 5.8 (m, 2H, ringH), δ 5.5 (m, 2H, ringH), δ 2.8 (m, 2H, ringH), δ 0.04 (s, 18H, SiMe₃),

BTC は、アルゴン雰囲気下、-35°C の冷凍庫で保存した。

2.1.1.2 Li₂(COT⁺)の合成

反応スキームをスキーム 1(b)に示す。BTC (2.42 g, 9.68 mmol) を 100 ml のヘキサン:DME=10:1 混合溶媒に溶解し、-78°C に冷却した。ここに 2.6 M の

n-ブチルリチウム (7.5 ml, 19.5 mmol) を滴下した。その後溶液の温度を徐々に室温まで上げた。室温で約 24 時間攪拌後、真空で濃縮することにより、溶液の体積を半分ほどまで減らし、 -35°C の冷凍庫の中で約 48 時間放置した。析出した白色の結晶を冷却したヘキサンで洗浄した後、乾燥することで目的の化合物 $[(\text{DME})_x\text{Li}]_2(\text{COT}'')$ ($x=1.09$) を得た (2.6 g, 収率 59%)。ただし、錯体中に存在する DME の濃度は合成ごとに異なり最大 $x=2$ 程度になることもある。構造決定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 室温): δ 6.63 (s, 2H, ringH), δ 6.54-6.58 (m, 4H, ringH), δ 2.7 (s, 13.1H, OCH_2), δ 2.2 (s, 8.6H, OCH_3), δ 0.7 (s, 18H, SiMe_3).

2.1.1.3 COT''の合成

反応スキームをスキーム 1(c)に示す。室温下において、 $[(\text{DME})_x\text{Li}]_2(\text{COT}'')$ (4.5 g, 10.1 mmol) のトルエン溶液 (90 ml) に無水 CoCl_2 (1.33 g, 10.3 mmol) を加えた。24 時間攪拌後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、残った濃赤色のスラリーにヘキサンを加えた。約 48 時間後に混合物をろ過することでコバルト粒子を除去し、ロータリーエバポレーターを使用して、ろ液から溶媒を除去した。残渣を約 10 Pa, 70°C で蒸留することにより、1,4- 及び 1,6-ビス(トリメチルシリル) シクロオクタテトラエン (1,4-COT'' と 1,6-COT'') の混合物

COT'' (1.38 g, 5.56 mmol, 収率:55%) を淡黄色の液体として得た。ここで 1,4-COT'' と 1,6-COT'' は構造異性体で平衡の関係にある。詳細は 3.2 節で説明する。構造決定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。元素分析結果は $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ に対する計算値が $\text{C} = 67.7, \text{H} = 9.74$ に対し、実験値は $\text{C} = 67.2, \text{H} = 9.59$ であった。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 室温) : 1,4-COT'': $\delta 6.11$ (2H, s, ring-CH), $\delta 5.93 - 5.96$ (2H, m, ring-CH), $\delta 5.76-5.72$ (2H, m, ring-CH), $\delta 0.07$ (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). 1,6-COT'': $\delta 5.97 - 5.96$ (2H, m, ring-CH), $\delta 5.90-5.88$ (4H, m, ring-CH), $\delta 0.08$ (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

2.1.2 多層サンドイッチ錯体の合成 (Eu-COT, Eu-COT'')

Eu-COT はスキーム 2(a)の通りに合成を行った。反応容器の概略図を図 2-2 に示す。まず、酸化物を除くために表面を削った Eu 金属 (1.3 g, 8.53 mmol) をアルゴンで満たされた反応容器に入れた。反応容器を -34°C に冷却し、冷却管はドライアイス/アセトン冷媒を加え -78°C まで冷却した。ここにアンモニアガスを導入し、約 40 ml の液体アンモニア溶液とした。この溶液は Eu に由来する溶媒和電子に基づく濃青色を呈する。ここにシクロオクタテトラエン (1.0 ml, 8.89 mmol) を加え、3 時間攪拌したところ、淡緑色の溶液とともに淡緑色の沈殿物が得られた。反応系を室温まで上げ、アンモニアを蒸発により除去し、淡緑色の粉末を得た。得られた粉末を 10^{-1} Pa 下、 200°C で 1 時間加熱したところ、粉

末の色が橙色に変化した。得られた粉末をトルエンで洗浄し未反応の COT を除去後、乾燥させた。反応中の色の変化は、Hayes らの記述と一致しており、合成が再現できていると考えられる。

Eu-COT^{II} の合成は Eu-COT の合成と同様の手順で行った。反応スキームをスキーム 2(b) に示す。まず、Eu 金属 (500 mg, 3.29 mmol) を 40 ml の液体アンモニアに溶解させた。-34°C において、この濃青色の溶液に COT^{II} (955 mg, 3.85 mmol) を加え、3 時間攪拌したところ、淡黄色の沈殿物が得られた。反応系を室温まで上げ、アンモニアを蒸発により除去し、淡黄色の粉末を得た。得られた粉末を 10⁻¹ Pa 下、200°C で 1 時間加熱したところ、粉末の色が橙黄色に変化した。得られた粉末をトルエンで洗浄し未反応の COT^{II} を除去後、乾燥させた。

2.1.3 単核サンドイッチ錯体の合成

2.1.3.1 電子移動反応による合成 (化合物 **1**, **2**)

1 の合成はスキーム 3(a) の通りに行った。-34°C において、リチウム (43.4 mg, 6.25 mmol) とユウロピウム (477 mg, 3.14 mmol) が溶解している濃青色の液体アンモニア溶液約 40 ml に、COT (0.70 ml, 6.22 mmol) を加えて攪拌した。濃青色が徐々に薄くなり、赤色の固体が析出する。約 3 時間後、反応系を室温

まで上昇させることで液体アンモニアを除去し、残った橙色の粉末をトルエンで洗浄し、未反応の COT を除去した。次に粉末を DME に抽出し、遠心分離 (10,000 G, 5 分) により金属酸化物を除去した。DME 溶媒を除去することで橙色粉末 **1** を得た (544 mg, 収率:使用した Eu に対して 30 %)。

2 の合成はスキーム 3(b)に示した通り、**1** の合成と同様な方法で行った。 -34°C において、リチウム (43.1 mg, 6.21 mmol) とユウロピウム (478 mg, 3.14 mmol) が溶解している濃青色の液体アンモニア溶液約 40 ml に、COT[”] (1.64 g, 6.60 mmol) を加えて攪拌した。すると濃青色が徐々に薄くなり、赤色の固体が析出してくる。約 3 時間後、反応系を室温まで上昇させることで液体アンモニアを除去し、残った橙色の粉末をトルエンで洗浄し、未反応の COT[”]を除去した。次に粉末を DME に抽出し、遠心分離 (10,000 G, 5 分) により金属酸化物を除去した。DME 溶媒を除去することで橙色粉末 **2** を得た (375 mg, 収率:使用した Eu に対して 12 %)。

2.1.3.2 配位子交換反応による合成 (化合物 **3**)

固体粉末のヨウ化ユウロピウム (II)EuI₂ (1.0 g, 2.46 mmol) を [(DME)_xLi]₂COT[”] (2.4 g, 4.9 mmol) のトルエン溶液に加え、24 時間攪拌した。トルエン溶媒を減圧濃縮により除去後、ヘキサン溶媒によって橙色固体を抽出

し、遠心機 (10,000 G, 5 分) により副生する無機物のヨウ化リチウムを除去した。続いてヘキサン溶媒を除去し、粉末をペンタン溶媒に溶解し、 -35°C に冷却して再結晶させることで残存する有機物を除去した。橙色粉末 **3** を 280 mg (収率 Eu に対して 18 %) 得た。

2.2 錯体の組成評価

2.2.1 誘導結合プラズマ発光分析

合成した錯体における金属イオン (Eu および Li) の濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES) で行った。使用装置はセイコーインスツルメンツの SPS1700HVR である。試料調製は次のように行った。まずグローブボックス中で試料 15-17 mg をメスフラスコにはかり取った後、試料を少しずつ大気に晒し、試料を酸化させた。次に硫酸 4 ml、硝酸 16 ml をこの順番で加え、その都度よく溶液を攪拌することで完全に粉末を溶解させた。その後、この溶液を 100 ml まで超純水で希釈した。Eu と Li の濃度は 393.048 nm と 670.784 nm の発光線を使い、外部標準法を用いて定量した。

2.2.2 燃焼法による元素分析

燃焼法による元素分析には、京都大学化学研究所の元素分析室にて、柳本製作所の YANACO CHN Corder MT-5 を使用した。分析前の大気暴露を防ぐため、試料調製は次のように行った。予め秤量したアルミパン 2 枚に、グローブボックス内で 1~1.8 mg の試料を挟んで密封し、再度秤量することで測定試料の重量を正確に計量した。

2.2.3 レーザー脱離イオン化質量分析

レーザー脱離イオン化質量スペクトル (LDI-MS) は Applied Biosystems 社の Voyager-DE STR を使用して得た。脱離用レーザーには窒素レーザー (335 nm) を使用した。試料の大気暴露を防ぐため、グローブボックスから分析装置まで試料プレートを真空中で輸送できるベッセル (図 2-3(a)) および試料導入チャンバー (図 2-3(b)) を設計・製作した。グローブボックス内で錯体試料を専用のプレートに塗布する。このプレートを図 2-3(a)のトランスファーロッドの先端のねじ部に接続し、ゲートバルブを閉じることでベッセル内に密封する。この時ベッセル内はロータリーポンプで真空引きしておく。ベッセルをグローブボックスから質量分析装置まで移動し、試料導入チャンバーに接続する。試料導入チ

チャンバー内をロータリーポンプで真空引きした状態で、ベッセルのゲートバルブを開き、トランスファーロードでプレートを装置に移動する。

2.3 錯体の幾何構造と電荷状態の評価

2.3.1 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折パターンは Bruker AXS 社の D8 Discover で測定した。X 線源には出力電圧・電流が 50 kV, 100 mA の Cu K α 線を用いた。試料はアルゴン雰囲気下でリンデンマンガラスキャピラリーに封じて測定した (図 2-4(a))。

複数の成分が含まれる試料の XRD パターンから試料中に含まれる 2 種類の成分 (EuO と Eu₂O₃, それぞれ a, b とする) の重量比を決定することを行ったため、その原理をここでは記述する。

XRD 測定で得られた成分 j の特定ピーク i の強度 I_{ij} は、次式で表される。[5]

$$I_{ij} = K \left\{ \frac{P_{ij} F_{ij}^2 (\text{LP})}{v_{cj}^2} \right\} \frac{V_j}{2\mu} \quad (2-1)$$

ここで各記号の意味は次の通りである。

K: 試料の量および種類によらない定数

v_{cj} : 結晶成分 j の単位胞の体積

P_{ij} : 結晶成分 j のピーク i の多重度因子

F_{ij} : 結晶成分 j の構造因子

(LP): ローレンツ偏光因子

V_j : 試料における結晶成分 j の体積比

μ : 試料による平均線吸収係数

ここで定量に用いる回折ピークと入射 X 線の波長を指定し、定数となる部分をまとめて R_{ij} とおけば、次式のように簡略化できる。

$$I_{ij} = \frac{R_{ij} V_j}{\mu} \quad (2-2)$$

結晶成分 j 以外の物質の体積比および平均線吸収係数をそれぞれ V_M , μ_M とすると、式(2-2)は、次式で表すことができる。

$$I_{ij} = \frac{R_{ij} V_j}{V_j \mu_j + V_M \mu_M} = \frac{R_{ij} V_j}{V_j (\mu_j - \mu_M) + \mu_M} \quad (2-3)$$

また、結晶成分 j の密度を ρ_j 、それ以外の物質の密度を ρ_M とし、式(2-3)を重量比 w_j で書き直すと、

$$I_{ij} = \frac{R_{ij} (w_j / \rho_j)}{w_j (\mu_j / \rho_j - \mu_M / \rho_M) + \mu_M / \rho_M} \quad (2-4)$$

さらに、試料の平均質量吸収係数を (μ^*/ρ) とすれば、式(2-4)は次式で表すことができる。

$$I_{ij} = \frac{R_{ij} w_j}{\rho_j (\mu^*/\rho)} \quad (2-5)$$

ここで、試料中に含まれる成分 a と b のそれぞれの最強線(i=M)の強度比は、

$$\frac{I_{Ma}}{I_{Mb}} = \frac{\frac{R_{Ma} w_a}{\rho_a (\mu^*/\rho)}}{\frac{R_{Mb} w_b}{\rho_b (\mu^*/\rho)}} = \frac{R_{Ma} \rho_b w_a}{R_{Mb} \rho_a w_b} \quad (2-6)$$

w_a/w_b が試料中の a と b の重量比であり、 I_{Ma} / I_{Mb} は実験から求められるため、

$R_{Ma} / R_{Mb} \times \rho_b / \rho_a$ が得られれば、a と b の重量比を決定できる。

ここで、よく知られている物質については、その物質とコランダム(corundum)の重量比 50:50 混合物の測定データにおける両者の最強線の比 I/I_{cor} が文献値として知られている。したがって、

$$\frac{I_{Ma}}{I_{Mcor}} = \frac{R_{Ma} \rho_{cor} w_a}{R_{Mcor} \rho_a w_{cor}} = \frac{R_{Ma} \rho_{cor}}{R_{Mcor} \rho_a} \quad (2-7)$$

$$\frac{I_{Mb}}{I_{Mcor}} = \frac{R_{Mb} \rho_{cor} w_b}{R_{Mcor} \rho_a w_{cor}} = \frac{R_{Mb} \rho_{cor}}{R_{Mcor} \rho_a} \quad (2-8)$$

の2式から以下のように求められる。

$$\frac{\frac{I_{Ma}}{I_{Mcor}}}{\frac{I_{Mb}}{I_{Mcor}}} = \frac{R_{Ma} \rho_b}{R_{Mb} \rho_a} \quad (2-9)$$

したがって、式(2-6)と式(2-8)から試料中の a と b の重量比を求めることができる。

2.3.2 赤外吸収分光分析

赤外吸収スペクトルは、日本分光社の FT/IR-460Plus を用いて、KBr 法により測定した。試料を大気暴露せずにスペクトルの測定を行うため、ペレットを密閉できる 2つの NaCl 窓を有するステンレス製セルを設計・製作した(図 2-4(b))。アルゴンで満たされたグローブボックス内でペレットを作製し、ペレットをこのセルに密閉して測定を行った。

2.3.3 ラマン分光分析

ラマンスペクトルは STR300-3L ラマン分光装置 (Seki Technotron) を用いて測定した。励起光には He-Ne レーザー (632.8 nm) または半導体レーザー (785 nm) を用いた。試料は石英キャピラリーに密閉して測定に用いた。(図 2-4(a))

2.3.4 量子化学計算による基準振動解析

赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルの解析を目的として、量子化学計算による基準振動解析を行った。計算対象の分子は、COT, 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 (1,4-COT^{''}) , 1,6-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 (1,6-COT^{''}) , [(DME)Li]₂(COT), [(DME)Li]₂(COT^{''}), Li₂Eu(COT)₂, Li₂Eu(COT^{''})₂ の 8 種類である。COT, 1,4-COT^{''}, 1,6-COT^{''}, [(DME)Li]₂(COT), [(DME)Li]₂(COT^{''})については、計算パッケージに Gaussian[6]を使用し、計算方法には B3LYP 法[7]を、基底関数系には 6-311G(d,p)[8]を適用した。振動数のスケールファクターは 0.96 とした。一方 Li₂Eu(COT)₂, Li₂Eu(COT^{''})₂については、計算パッケージに Turbomole[9]を使用し、計算方法には B3LYP 法[7]を、基底関数系には def-SV(P)[10]を適用した。このとき Eu の 1s から 3d までの内殻電子 (28 電子) を相対論的有効内殻ポテンシャル[11]で置き換えた。スケールファクターは 0.97 とした。それぞれの化合物について最適化構造を図 2-5 に示す。

2.3.5 X 線吸収分光分析

X 線吸収分光測定は 8GeV の蓄積リングから放射されるシンクロトロン光が利用可能な Spring-8 のビームライン BL14B2 で行った。試料は室温で、検出には透過法を用いた。測定試料の作製は以下の通りに行った。試料 **3** (4.2 mg) と窒化ホウ素 (BN) (41 mg) とを乳鉢でよく混合し、錠剤成形器を利用してペレットを作製した。大気暴露による試料の酸化を防ぐため、ペレットをシクロオ

レフィンポリマーフィルムに密閉した。グローブボックス内で、ホットプレートに載せたスライドガラスの上において、上記の BN ペレットを約 0.2 mm 厚のシクロオレフィン(日本ゼオン, ZEONOR1060R)フィルム 2 枚で挟み、280°C に加熱し、約 2 分後に柔らかくなった 2 枚のフィルムの端を、バイアルを利用して圧着した。室温まで冷却すると 10 分以内にフィルムは硬くなり、試料が密閉される (図 2-4(c))。

2.4 錯体の磁気測定

本研究では、有機ユウロピウム錯体の磁気特性は超伝導量子干渉素子磁力計 (superconducting quantum interference device magnetometer, SQUID; Quantum Design, MPMS-XL) により評価した。サンプルを $\phi 5$ の NMR チューブ(硬質ガラス製)に 10 mg 程度詰め、真空で封じ切りを行った。

2.5 錯体の光遷移特性の評価

二価ユウロピウムイオンの 4f-5d 遷移に基づく光学特性を評価するために、合成した錯体の紫外可視吸収分光分析および蛍光分光分析を行った。

2.5.1 紫外可視吸収分光分析

紫外可視領域の光吸収 (UV-vis) は日本分光の V-670 分光器を用いて測定した。光源には、340 nm 以下の波長領域は重水素ランプを、340 nm 以上の波長

領域はハロゲンランプを使用した。溶液試料はすべて 10 mm x 10 mm のスクリーキャップ付四面透過型石英セルに密閉して測定に用いた。

2.5.2 蛍光分光分析

蛍光スペクトルの測定には、堀場ジョバンイボン社の FL3-21 を用いた。光源にはキセノンランプを使用した。溶液試料は 10 mm x 10 mm のスクリーキャップ付四面透過型石英セルに密閉して測定に用いた。また粉末試料は、図 2-4(d) のようにカバーガラスとスライドガラスの間に挟み込み、真空グリースで密封して測定に用いた。

溶液試料の蛍光量子収率は、0.5 M 硫酸を溶媒に用いた硫酸キニーネ 1.0×10^{-5} M の溶液（量子収率:0.546）を標準試料とした相対法により行った。まず励起波長における溶液試料の吸光度（485 nm）での吸光度をあらかじめ紫外可視吸収スペクトルの測定により確認した。ここで試料の濃度が高いと自己吸収などの影響により正しく量子収率を決定できなくなるため、485 nm における吸光度が 0.04 を超えない（溶液濃度が 1×10^{-5} M 以下になる）値であることを確認した。次に 485 nm の励起光を使用して得られた発光バンドの面積強度を求めた。このとき試料に照射する励起光の一部をビームスプリッターで切り出すことで、励起光強度の測定も同時に行った。検出光強度に関して、検出器の感

度の波長依存性を除去するため、検出装置内に内蔵されている補正関数を乗じることによって補正した。0.5 M 硫酸を溶媒に用いた硫酸キニーネ 1.0×10^{-5} M の溶液については、吸光度測定を行うとともに 350 nm を励起光に使用した発光バンドの面積強度を求めた。以下の式により試料の蛍光量子収率 Φ_f を決定した[12]。

$$\Phi_{fu} = \Phi_{fs} (K_s / K_u)(I_s / I_u)(n_u^2 / n_s^2)(A_u / A_s)$$

ここで K, I, n, A はそれぞれ使用した励起波長での吸光度、励起光の強度、溶媒の屈折率、および蛍光スペクトルの全面積である。また u と s はそれぞれ量子収率が未知の錯体試料、および 0.5 M 硫酸を溶媒に用いた硫酸キニーネ 1.0×10^{-5} M の溶液を意味する。

なお、絶対量子収率の測定は、試料を大気暴露せずに測定を行うことが困難であったため、本研究では相対法を適用した。

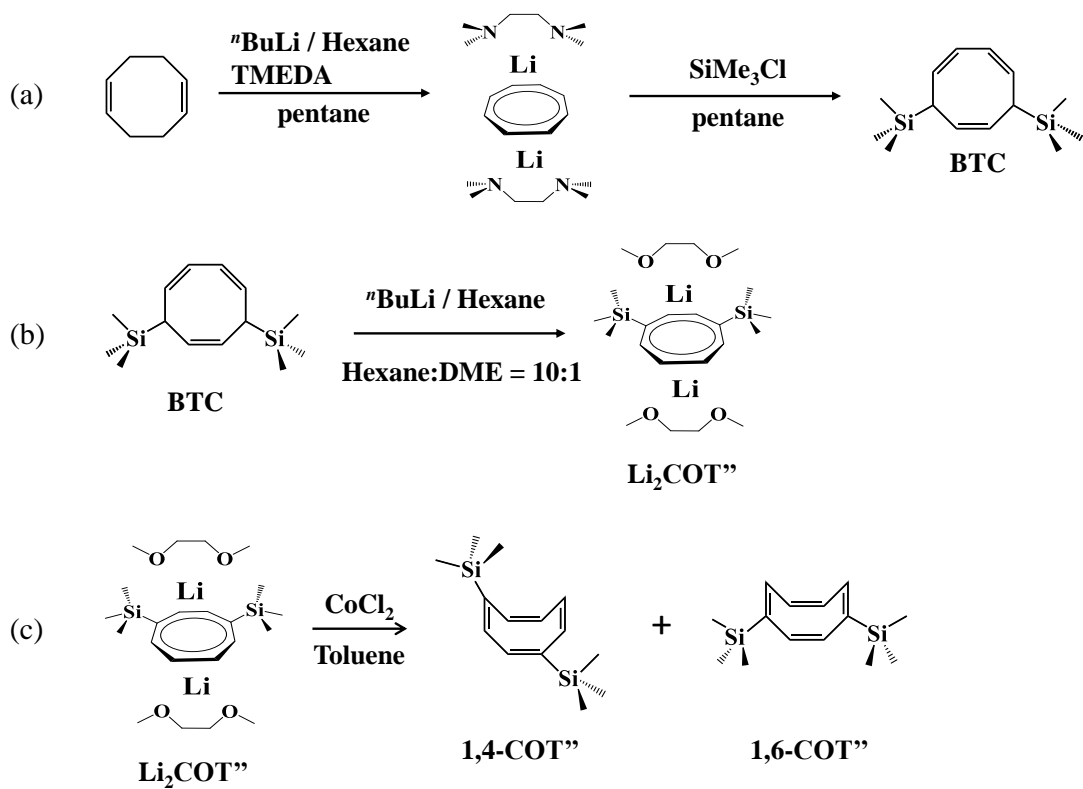
2.6 参考文献.

1. Hayes, R.; Thomas, J. Synthesis of Cyclooctatetraenyleuropium and Cyclooctatetraenylytterbium. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6876–6876.
2. Kinsley, S.; Streitwieser Jr, A.; Zalkin, A. Dipotassium Bis ([8]annulene) Ytterbate (II) And-Calcate (II) *Organometallics* **1985**, *4*, 52–57.

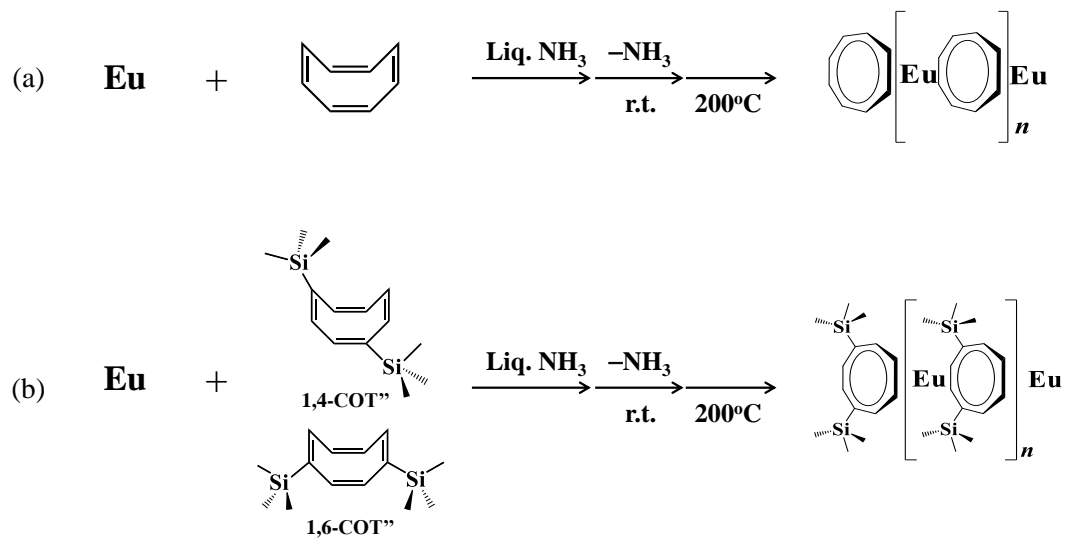
3. Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Joseph, S. C. P.; Karamallakis, H.; Sameh, A. A. Trimethylsilyl Derivatives of Cyclooctatetraene. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39-43.
4. Kilimann, U. Schafer, M; Herbst-Irmer, R.; Edelmann, F.T. Cyclooctatetraenyl-komplexe der fruhen ubergangsmetalle und lanthanoide: IV. Strukturcheie des anionisichen sandwich-komplexes $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^-$ *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C15.
5. 早稲田嘉夫、松原英一郎、“X線構造解析 原子の配列を決める”、内田老鶴圃、(1998)、p.115。
6. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.;

- Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
7. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of The Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. (b) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
8. Krishnan, R.; Frisch, M. J.; Pople, J. A. Contribution of Triple Substitutions to the Electron Correlation Energy in Fourth Order Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4244.
9. (a) TURBOMOLE V6.2 2010 – V6.4 2012, A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007,

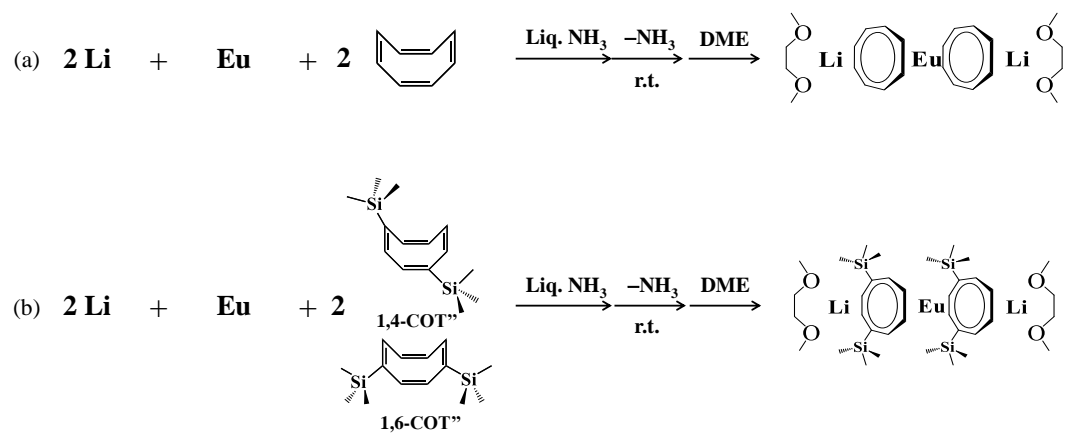
- TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>. (b) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- 10.(a) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577. (b)Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and their Use to Approximate Coulomb Potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
11. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and their Use to Approximate Coulomb Potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
12. 日本化学会編, ”第4版実験化学講座7 分光”, 丸善, (1992), p. 362.



スキーム 1 (a)BTC, (b)Li₂(COT''), (c)1,4-COT''の合成法



スキーム 2 (a)Eu-COT および(b)Eu-COT''の合成法



スキーム 3 (a) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$, (b) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}'')_2$ の合成法

(a)



(b)

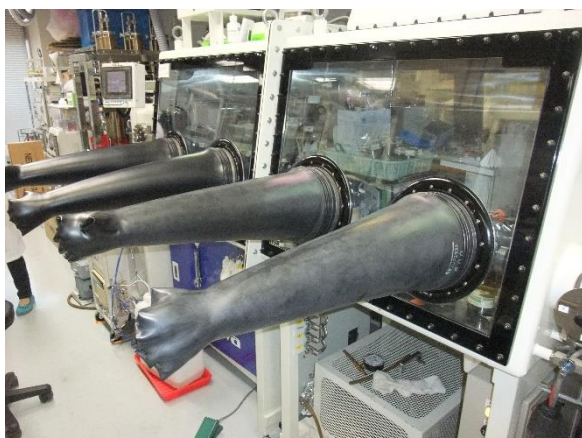


図 2-1 (a)マニホールドと(b)パージ式グローブボックス。嫌気条件下で錯体の合成を行うために使用した。

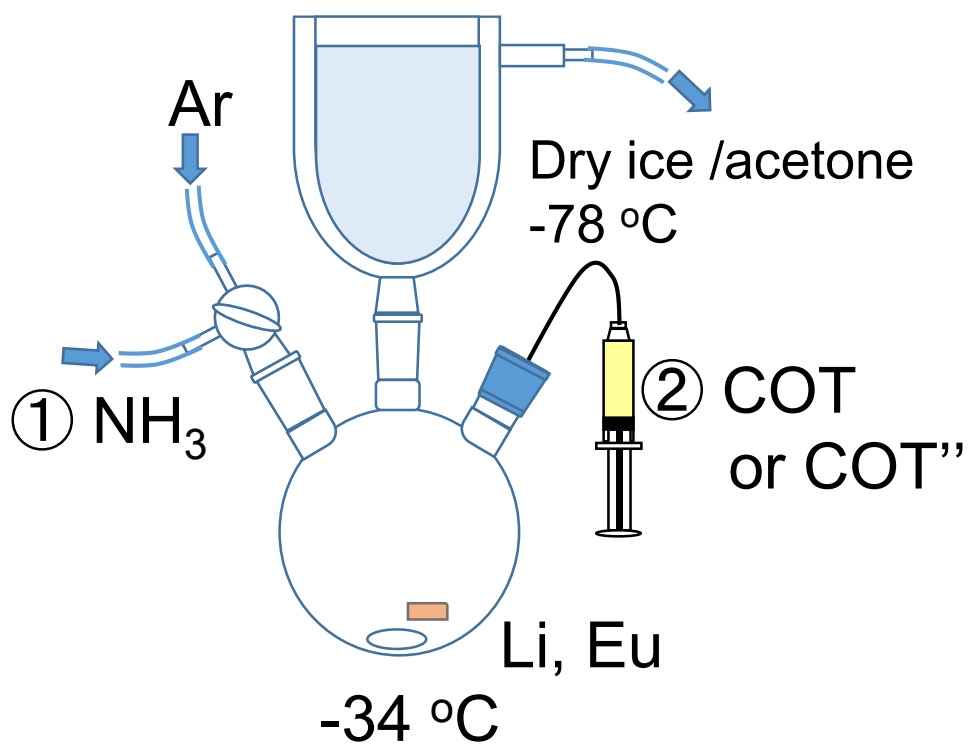
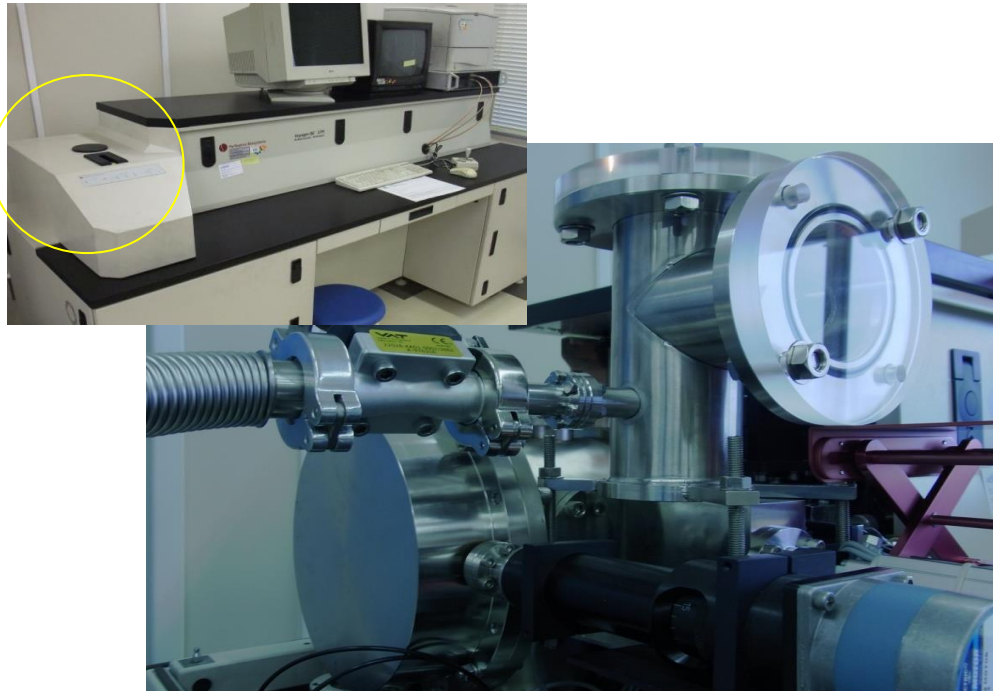


図 2-2 電子移動反応用の反応容器の概略図

(a)



(b)

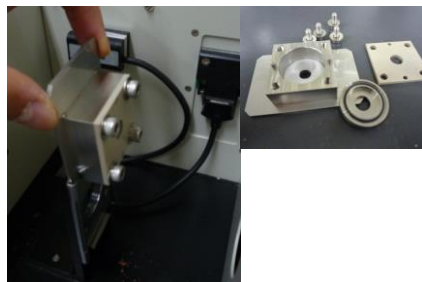


2-3 嫌気条件でレーザー脱離イオン化質量分析をするために開発した(a)試料プレート運搬用ベッセルと(b)試料導入チャンバー。

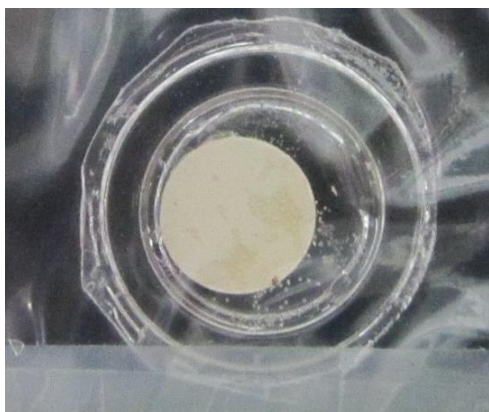
(a) XRD, Raman分光分析



(b) IR



(c) X線吸収分光



(d) PL(粉末)

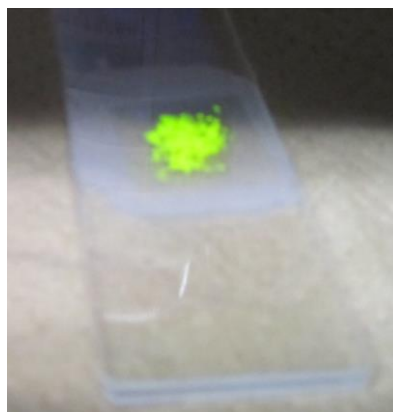
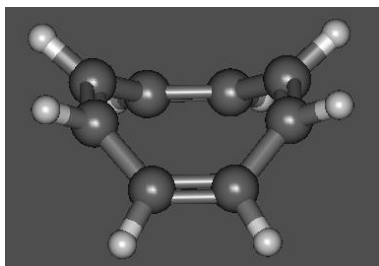
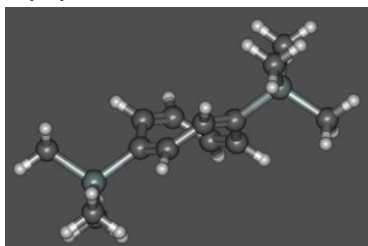


図 2-4 大気暴露せずに各種分析できる分析試料 ; (a)XRD, Raman は $\phi 5$ のリンデンマンガラスキャピラリーに密封、(b)赤外吸収分光は、分析用セルに密封(c) X線吸収分光分析は、BN に希釈し作製したペレットをシクロオレフィンポリマーで作製したフィルム 2 枚に挟み、端に熱を加えることで密着させて密封、(d)粉末の蛍光分析では、スライドガラスに挟み、真空グリースで密封

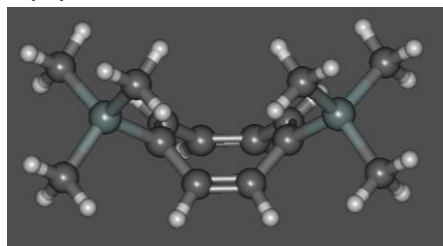
(a) COT



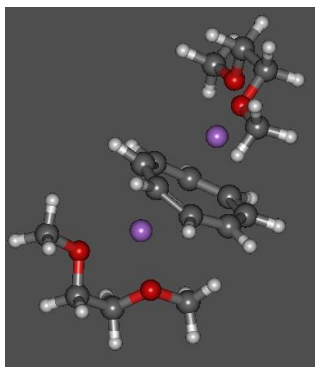
(b) 1,4-COT''



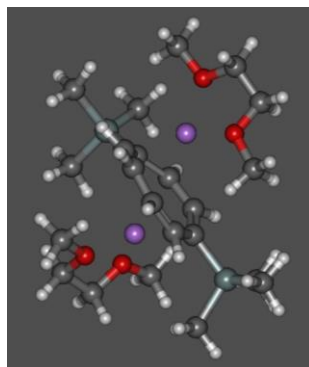
(c) 1,6-COT''



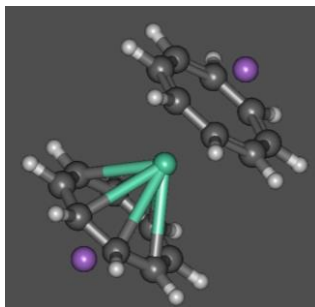
(d) [(DME)Li]₂COT



(e) [(DME)Li]₂COT''



(f) Li₂Eu(COT)₂



(g) Li₂Eu(COT)₂

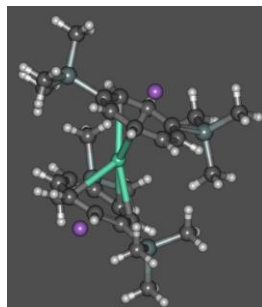


図 2-5 各錯体の最適化構造

2.6.1 表 2-1 (a)試薬表と(b)溶媒表

(a)

試薬	略称	メーカー
シクロオクタ-1,3,5,7-テトラエン	COT	Aldrich
1,5-シクロオクタジエン	COD	Aldrich
<i>n</i> -ブチルリチウム, <i>n</i> -ヘキサン溶液 (2.6 mol/l)	-	関東化学
テトラメチルエチレンジアミン	TMEDA	Aldrich
クロロトリメチルシラン	-	Aldrich
塩化コバルト(II)	-	Aldrich
リチウム	-	Aldrich
ユウロピウム	-	レアメタリック
ヨウ化ユウロピウム	-	Aldrich

(b)

溶媒	略称	メーカー
<i>n</i> -ヘキサン (脱酸素)	-	和光純薬工業
トルエン (脱水)	-	関東化学
エチレンジアミン (無水)	EDA	関東化学
<i>n</i> -ペンタン (脱水)	-	関東化学
メタノール	-	関東化学
1,2-ジメトキシエタン(脱水)	DME	関東化学
テトラヒドロフラン(脱水)	THF	関東化学

第3章 多層サンドイッチ錯体の液相合成と物性評価

3.1 序論

本章では気相反応場で見出された、 Eu^{2+} イオンと有機分子 COT とからなる一次元ネットワーク構造体 $[\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}]$ の、液相反応による大量合成を目指した。気相反応場における $[\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}]$ の生成機構の類推から Hayes と Thomas が開発した電子移動反応に着目した。この反応により二価 Eu イオンと COT から構成される Eu-COT 錯体を合成し、多層サンドイッチ構造を有することを各種構造評価により検証した。また 1,4-ビス（トリメチルシリル）シクロオクタテトラエニド (COTTM) は、ランタノイド錯体の取り扱いを、溶解性の向上により、容易にすることが知られており[1]、さらに TMS 基の電子供与性や嵩高さに基づく物性変化が誘起できることが期待される。そこで Eu-COT と同様の電子移動反応により COTTMを配位子とした二価 Eu 錯体である Eu-COTTMの合成を行った。Eu-COT と Eu-COTTMの磁気特性、光学特性の評価を行い、化学的性質と物理的性質を比較した。

3.2 有機配位子の合成

BTC[1(b)]および[(DME)_xLi]₂(COT^m) [2]の合成は文献の記載通りに反応が進行し、目的物を得ることができた。ただし[(DME)_xLi]₂(COT^m)の合成に使用する *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液の濃度には注意が必要である。濃度の低い 1.6 M の *n*-ブチルリチウムを使用すると、反応後の錯体の結晶化がうまく進行せず、目的物の単離が難しくなる。

次に COT^mの合成について述べる。[(THF)_xLi]₂(COT^m)の酸化反応により 1,4-および 1,6-COT^mの合成する手法は Burton らが報告[1(b)]しており、酸化剤としては塩化水銀(II) (HgCl₂) が用いられている。HgCl₂ は高い毒性を有することから、本研究では代替りの酸化剤として塩化コバルト(II) (CoCl₂) を使用した。この手法は Edelmann らが二層錯体の Li[Ln(COT^m)₂] (Ln = Nd, Ho) を CoCl₂ で酸化させることで、三層錯体の Ln₂(COT^m)₃ と還元された Co, LiCl とともに、酸化された COT^mが生成する反応[1(e)]を参考にしている。すなわちスキーム 2.1 のように Co, LiCl とともに COT^mが生成すると考えられる。

[(THF)_xLi]₂(COT^m)を CoCl₂ と反応させたところ、298°C において 1,4-COT^m と 1,6-COT^mの混合物が 2:3 の比で生成していることが ¹H-NMR による分析の結果から分かった。これらの構造異性体が存在する COT^mはさらに濾過によりコバルト化合物を除去した後、錯体合成用の反応試薬として使用した。

1,4-COT^{''}と 1,6-COT^{''}の構造異性体は存在比が温度に依存する平衡状態にあることが分かった。1,4-COT^{''}と 1,6-COT^{''}が式(3-1)のような平衡状態にある場合、平衡定数 $K = [1,4-COT^{''}]/[1,6-COT^{''}]$ は式(3-2)のように表現できる。



$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3-2)$$

ここで ΔH , ΔS , R はそれぞれエンタルピー変化、エントロピー変化、気体定数を示す。ここで、重トルエン溶媒中、298-318 Kの温度領域で¹H-NMRを測定し(図3-1(a)に298 Kにおける¹H-NMRスペクトルとピークの帰属を示した。)、1,4-COT^{''}と 1,6-COT^{''}の存在比 $[1,4-COT^{''}]/[1,6-COT^{''}]$ の自然対数と温度の逆数の関係を図3-1(b)にプロットしたところ、これらが直線関係にあることが分かった。この直線の傾きと切片から ΔH と ΔS がそれぞれ3.9 kJmol⁻¹, 8.7 JK⁻¹mol⁻¹と求められた。298 Kにおいては1,4-COT^{''}と 1,6-COT^{''}の比は2:3であり、1,6-COT^{''}の方が熱力学的により安定であることが分かる。この結果はCOTの1位と4位または1位と6位にt-ブチル基が結合した1,4-COT^{tBu}と 1,6-COT^{tBu}の間の平衡状態の関係とよく一致している。Lyttle らによれば[3]、25°Cにおいて1,4-COT^{tBu}と 1,6-COT^{tBu}は1:2で存在しており、 ΔH と ΔS がそれぞれ2.0

kJmol^{-1} , $7.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。1,4-COT^o と 1,6-COT^o の間の ΔH は、1,4-COT^{tBu} と 1,6-COT^{tBu} の間のものと比較して、2 倍ほど大きい値をとっている。図 2-5 のように、置換基間の距離が近いものは、1 位と 6 位に置換基が配位した化合物で、置換基間の距離が遠いものは、1 位と 4 位に置換基が配位した化合物である。Lyttle らは 1,4-COT^{tBu} よりも 1,6-COT^{tBu} の方が熱力学的に安定である原因が tBu 基間の van der Waal 相互作用であるとしている。 ΔH の値が tBu 基の場合よりも TMS 基の場合に大きくなった理由は、TMS 基の方が tBu 基よりも分極率が大きく、van der Waals 相互作用がより強くなったためと考えられる。

3.3 多層サンドイッチ錯体の合成

2.2.1 で示した通り、Eu-COT と Eu-COT^o はユウロピウム金属が溶解した液体アンモニア溶液に COT と COT^o を加えて反応させた後、アンモニア溶媒を除去することで、橙色および黄色個体として得た。中嶋らは、気相中で二価ランタノイド ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$) と COT²⁻ 配位子からなる多層サンドイッチ錯体の生成機構を明らかにしている[4]。すなわち、①Eu から COT への電子移動により Eu と COT とがクーロン引力により互いに引き寄せられ、その結果、両者間に結合が生じる。②この銚打ち機構と呼ばれる反応機構が逐次的に生じることで Eu と

COT が交互に配列しながら成長するというものである。この反応機構によれば、多層サンドイッチ錯体の長さは無限遠まで成長できることが期待され、化学組成は $Ln:COT=1:1$ であるものと考えられる。実際に Hayes と Thomas は、Yb と COT とを液体アンモニア中で反応させて生成した Yb-COT 錯体は Yb が二価の電荷状態をとり、その化学組成は $Yb:COT=1:1$ であると報告している。

そこで ICP-AES 法および燃焼法により Eu-COT と Eu-COT^{III} の元素分析を行った。表 3-1 に示すように Eu-COT における Eu と C、H の濃度はそれぞれ 64.2 wt%, 31.22 wt%, 2.75 wt% であり、これらの値は $Eu_1(COT)_1$ という組成の化合物で見積もられる値 (Eu : 59.3 wt%, C:37.51 wt%, H: 3.15 wt%) と異なる値を示している。このことは、Eu-COT^{III} に対しても言及でき、Eu-COT^{III} における Eu と C、H の濃度はそれぞれ 40.4 wt%, 40.68 wt%, 5.99 wt% であり、これらの値は $Eu_1(COT^{III})_1$ という組成の化合物で見積もられる値 (Eu : 38.0 wt%, C:41.98 wt%, H: 6.04 wt%) と異なる値を示している。これらの誤差は、ユウロピウム酸化物 EuO と Eu_2O_3 の混入によるものであることが、粉末 X 線回折と磁気測定の結果と合わせて考えることで明らかとなった。

図 3-2 に粉末 X 線回折の回折パターンを示した。この図からわかる通り、Eu-COT と Eu-COT^{III} には、EuO と Eu_2O_3 が混入している。一方、その他の不純物の候補となりうるユウロピウム金属単体 (Eu) と水酸化ユウロピウム

(Eu(OH)₃) に由来する回折ピークは観測されなかった。したがって複数ある回折ピークのうち、ユウロピウム酸化物に帰属されなかった残りのピークは、Eu(COT)と Eu(COT^{''})に帰属した。2.3.5.で説明した方法で Eu-COT および Eu-COT^{''}に含まれる EuO と Eu₂O₃ の存在比を求めたところ、Eu-COT では、EuO : Eu₂O₃ = 1 : 2 、 Eu-COT^{''}では、EuO : Eu₂O₃ = 3 : 1 であった。

Eu-COT 試料および Eu-COT^{''}試料中の EuO と Eu₂O₃ の濃度は磁気モーメントの磁場依存性の測定から評価した。すなわち、50 K における M-H プロットから EuO の存在量を求め、XRD パターンの EuO と Eu₂O₃ の強度比から EuO と Eu₂O₃ の濃度比を決定した。図 3-4 は Eu-COT と Eu-COT^{''}の 50 K における M-H プロットを示す。どちらも低温領域および高温領域の 2 つの直線で近似できることがわかる。強磁性体である EuO (T_c = 71 K) [5]の磁場に対する応答は高磁場領域で飽和しているため、高磁場領域での直線の傾きは目的の Eu(COT)と Eu(COT^{''})に由来するといえる。一方で、低磁場領域の傾きは EuO の磁性に由来する成分も含まれる。したがって EuO の飽和磁化は M-H プロットにおける 15,000 Oe 以上の領域の近似直線の切片となる。飽和磁化の値は、式(3-3)で表される。

$$M_s = Ngm_B J \quad (3-3)$$

ここで、 N , g , m_B , J はそれぞれ磁性イオン数、ランダウの g 因子、ボーア磁子、全角運動量を示す。式(3-3)を使用して、Eu-COT と Eu-COT”中に含まれる EuO を見積もったところ、それぞれ 5.0 wt%および 2.2 wt%であった(表 3-1(a))。Eu-COT と Eu-COT”中の EuO と Eu₂O₃ の存在比はそれぞれ 1:2 および 3:1 と見積もることができているため、Eu-COT 試料と Eu-COT”試料中の Eu₂O₃ の濃度はそれぞれ 10 wt%および 0.7 wt%と計算できる。したがって Eu-COT と Eu-COT”中の Eu(COT)と Eu(COT”)錯体の濃度はそれぞれ 85 wt%および 97.1 wt%と決定した。Eu-COT 試料と Eu-COT”試料に存在する物質とその割合を表 3-1(b)に示した。表 3-1(b)の割合で EuO と Eu₂O₃ が存在していると仮定した場合の Eu-COT 試料と Eu-COT”試料中の Eu と C、H の濃度を計算し、実験値と比較したものを表 3-3(c)に載せた。誤差は実験の不確かさに基づく誤差範囲内である。したがって、生成した Eu-COT と Eu-COT”は表 3-1(b)の通りに構成されているということができ、Eu-COT に Eu(COT)は 85.0%、Eu-COT”に Eu(COT”)は 97.1%含まれていることが明らかとなった。なお、EuO は液体アンモニア中溶解した Eu 金属と酸素との反応で生成することが過去に報告されている[6]。

次に粉末 X 線回折パターンから Eu(COT)と Eu(COT”)の構造について考察する。

図 3-2 のように Eu-COT と Eu-COT”に帰属されるピークは類似した強度分布

を示す。すなわち2つの強いピークが5°から20°付近に観測され、続けて弱い多数のピークが25°から40°の付近に観測された。したがってEu-COTとEu-COT'は類似した結晶構造を有すると考えられる。(ただし、Eu-COTについては30°から35°の付近に比較的強いピークが見られる。)これらの回折パターンからは結晶系を導き出すことはできなかった。そこで、図3-5のように、EuとCOT/COT'が交互に配列している一次元錯体が、結合軸と垂直方向に配列しているモデルを考える。Eu-COT'ではTMS基の嵩高さの分だけ一次元鎖間の距離は長くなることが予想される。図3-2においてEu-COTに観測された最も強いピーク(14.1°)はEu-COT'ではより低角側(7.6°)に現れた。これらのピークの d 値はそれぞれ6.33 Åおよび11.5 Åである。この d 値は、Evansらが合成に成功しているEuの単核錯体[7]:[(THF)₃K(COT)]₂EuのEu-C₈H₈間距離($d_{\text{Eu-c-C}_8\text{H}_8}$ = 2.15 Å)の2倍よりも大きい値を示しているため、錯体内のEu-Eu間距離に対応する回折ではなく、錯体間のEu-Eu間距離に対応する回折すると考えられる。実際、Eu-COTの d 値(6.33 Å)とEu-COT'の d 値(11.5 Å)の差(5.2 Å)は、トリメチルシリル基の大きさ(2.7 Å)の2倍程度の値を示している。一方で20°-30°付近と40°-50°付近はEu-COTとEu-COT'とで回折ピークの大きな変化が見られなかった。この事実は、これらのピークが錯体内のEu間の周期構造に由来する回折であることを示唆する。実際、22°(4.0-4.1

Å) は $d_{\text{Eu-c-C}_8\text{H}_8}$ の 2 倍に近い。以上の事実から Eu-COT と Eu-COTTM では、図 3-5 のモデルのように、Eu と COT/COTTM が交互に配列している一次元錯体が、結合軸と垂直方向に配列している構造をとっていることが示唆される。

さらに高分解能での X 線回折測定を目的として、Eu-COT の粉末 XRD 測定を放射光施設 Spring-8 で測定した結果を図 3-3 に示す。波長 0.500 Å での測定により、各回折ピークを高分解能で得ることができたが、主なピークは EuO と Eu₂O₃ に帰属されるものであり、目的物に由来するピークは確認されなかった。これは図 3-3(f) に示すように試料の密封が不十分であったために、試料が酸化されたためであると考えられる。

最後に多層サンドイッチ錯体の溶解性について述べる。Hayes らの報告の通り、Eu-COT はヘキサンやトルエンなどの炭化水素系溶媒や THF や DME などのエーテル系溶媒には溶解しない一方で、DMF には溶解することが確認された。この錯体に TMS 基を導入した Eu-COTTM においても炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒への溶解性は確認できず、DMF には溶解することが分かった。すなわち TMS 基は多層サンドイッチ錯体 Eu-COT の溶解性に対して効果がないことが分かった。Eu-COT と Eu-COTTM はともに DMF に溶解するが、一度溶解すると蛍光特性が大きく変化することが分かった。一度 DMF に溶解すると、たと

え DMF 溶媒を真空で除去しても、どちらの試料も蛍光を示さなくなる。Eu と DMF 間に結合が形成されたためと考えられる。

3.4 赤外吸収スペクトルによる構造評価

中性の COT は反芳香族性を示し、舟形構造を有するのに対し、その-2 価の電荷状態である COT²⁻は芳香族性を示す平面構造を有することがよく知られている。これは COT の π 電子の数は 8 でありこれに 2 つの電子を加えると Hückel の $4n+2$ 電子則を満たすためである。COT と COT²⁻の構造の違いは振動分光法である IR と Raman スペクトルに反映されることから、COT や COT²⁻の電荷状態をこれらの振動分光によって明らかにすることができる。

図 3-6 は COT と Eu-COT の IR スペクトルと量子化学計算から得られた COT と Li₂Eu(COT)₂ の IR スペクトルを示す。吸収ピークの波数とその帰属を表 3-2 にまとめた。COT の IR スペクトルには 20 本以上のピークが 500-3250 cm⁻¹ の領域に観測されたのに対し、Eu-COT の IR スペクトルには 7 本しかピークが観測されなかった。この違いは、舟形構造から平面構造へと対称性が向上することで、赤外活性なモードの数が減少したことで説明できる。例えば、COT の IR スペクトルにおいて 1637 cm⁻¹ と 1211 cm⁻¹ に観測された C-C 伸縮モード、949 cm⁻¹ に観測された面内 CH 変角モード、627 cm⁻¹ に観測された CCC 変角

モードは平面構造になると赤外不活性となる。計算で求めた $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ の IR スペクトルは実験のスペクトルをよく再現しており、 Eu-COT における COT 配位子は平面構造の COT^{2-} として存在すると結論した。

図 3-7 は COT^{\bullet} と Eu-COT^{\bullet} の IR スペクトルと量子化学計算から得られた中性の $1,4\text{-COT}^{\bullet}/1,4\text{-COT}^{\bullet}$ と $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\bullet})_2$ の IR スペクトルを示す。吸収ピークの波数とその帰属を表 3-2 にまとめた。図 3-7(c) の IR のスペクトルは 841 と 1247 cm^{-1} に強いピークを示しているが、これらはそれぞれ TMS 基の CH 変角および CH_3 の傘振動に帰属される。図 3-8 に $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ の波数領域を拡大したものを示す。実験で得られた COT^{\bullet} と Eu-COT^{\bullet} のスペクトルを比較すると、 COT^{\bullet} が Eu と錯形成することで、CC 伸縮振動に帰属されるピークが高波数シフトする一方で、Si-C-C 伸縮振動に帰属されるピークは低波数シフトしていることがわかる。これは、中性の COT^{\bullet} が電子を 2 つ受け取り舟形構造から平面構造に変化すると、前者の CC 伸縮振動に対応する C-C 単結合の結合次数が増加してより強い結合をつくる一方で、Si-C-C 伸縮振動における C=C 二重結合の結合次数が減少し、結合が弱くなるためである。これらの波数シフトは COT^{\bullet} 分子が Eu-COT^{\bullet} 試料において -2 価の状態が存在していることを示している。

3.5 ラマンスペクトルによる構造評価

図 3-9 は励起波長に 632.8 nm を使用して得られた Eu-COT と Eu-COT^{''} のラマンスペクトルを、計算で得られた Li₂Eu(COT)₂ および Li₂Eu(COT^{''})₂ のスペクトルとともに示す。波数領域は 120-1800 cm⁻¹ である。散乱ピークの波数とその帰属を表 3-4 にまとめた。励起波長 785 nm の光源を使用した際には、632.8 nm の場合と同様のスペクトルが得られたが、532 nm の光源を使用した際には蛍光による妨害の影響でラマン散乱ピークを観測することはできなかった。

IR スペクトルと同様、Raman スペクトルからも錯体中で COT と COT^{''} はともに -2 価の電荷状態をとることが確認できた。COT²⁻ と COT^{'' 2-} に由来する特徴的なピーク、すなわち(1)CCC 面内変角振動、(2)環呼吸振動および(3)CC 伸縮振動が 350-1600 cm⁻¹ の波数領域に観測された。図 3-9 にこれらの振動モードに帰属されるピークに対し、Eu-COT の場合はそれぞれ 3, 4, 5 と、Eu-COT^{''} の場合はそれぞれ 7, 11, 12 とラベルをつけた。CCC 面内変角振動に由来するピーク (Eu-COT: 3, Eu-COT^{''}: 7) は TMS 基の導入により高波数シフトしているが、これは CCC 面内変角振動に COT-TMS 間の伸縮振動が結合するためである。さらに Eu-COT^{''} のラマンスペクトルには、Si-CH₃ 伸縮振動が 630 cm⁻¹ と

685 cm^{-1} に TMS のねじれ振動と Si-CH₃の変角振動が 400 cm^{-1} 以下に観測された。

上述した COT あるいは COT²⁻の振動に由来するピークの他に錯体内の金属と配位子間の振動に由来するピークが低波数領域に確認された。すなわち Eu-COT のスペクトルには金属-環の傾き振動が 191 cm^{-1} と 211 cm^{-1} に観測された。また Eu-COT²⁻のスペクトルには環-金属-環の傾き振動と伸縮振動が擬縮重した振動が 132 cm^{-1} に観測された。過去には、金属と COT とからなるサンドイッチ錯体 (U(COT)₂ [8], Th(COT)₂ [8], K[La(COT)₂] [9]) のラマンスペクトルが測定されており、環-金属-環の伸縮振動と傾き振動が U(COT)₂ では 212 cm^{-1} と 236 cm^{-1} に、Th(COT)₂では 222 cm^{-1} と 242 cm^{-1} に、K[La(COT)₂]では、202 cm^{-1} と 216 cm^{-1} に観測されている (表 3-3)。Eu-COT のスペクトルに観測された 2 つに分裂したピークはこれらの M(COT)₂錯体と同様の波数領域に存在するものの、次に示す量子化学計算を用いた解析から、これらのピークは環-金属-環の傾き振動のみに帰属した。サンドイッチ錯体の多層化に伴うラマンスペクトルの変化を示すために、+2 価のバリウム (Ba) イオンと COT²⁻からなる 3 種類のサンドイッチ錯体 (Ba(COT)₂, Ba₂(COT)₃, Ba₄(COT)₅) のラマンスペクトルを図 3-10 に示した。ここで中心金属に Ba を使用したのは、計算の簡略化のためである。サンドイッチ錯体の最小単位である Ba(COT)₂ の解析から

環-金属-環の傾き振動と伸縮振動は擬縮重している。多層化に伴い、環-金属-環の傾き振動に由来するピークは、若干高波数シフトしている。一方、環-金属-環の伸縮振動は、この一次元に連なる環-金属-環の伸縮振動同士のカップリングによって複数に分裂している。最も低波数側に現れる分子全体の伸縮振動に対応する強度の強いピークは低波数シフトし、高波数側にみられるピークは多層化につれて強度が減少していることがわかる。この結果から、Eu-COT のスペクトルにおいて 1 と 2 のピークが傾きモードと帰属した。低波数側の金属-環の伸縮振動については検出できる波数領域を超えているため、観測できなかったと思われる。また、Ba₄(COT)₅ の傾き振動モードに帰属されるピークの波数は Eu-COT の対応するピーク 1 と 2 と比較して低波数側に存在するが、これは層数の違いによるものであると考えた。

一方、Eu-COT^{''} のラマンスペクトルにおいては環-金属-環の傾き振動と伸縮振動は同じ波数 (132 cm⁻¹) に観測された。これは多層サンドイッチ構造の最小単位である Li₂Eu(COT^{''})₂ の量子化学計算の結果と同様である。Eu-COT^{''} は元素分析と粉末 XRD の結果から Eu-COT と同様に多層サンドイッチ構造を有していることが示唆されている中で、同じ多層サンドイッチ構造を有する Eu-COT とは異なり傾き振動と伸縮振動の擬縮重が見られたことは、おそらく錯体間の TMS 基同士が立体的に重なり合うことによって環-金属-環モード同士

のカップリングによる低波数シフトを抑制したためであろう。実際に 1 ユニットに 1 つのアルキル鎖が含まれる一次元ロジウム錯体において、錯体間のアルキル鎖同士の van der Waals 相互作用が金属-金属間距離の増大をもたらしている可能性が報告されている[10]。

3.6 多層サンドイッチ錯体の磁気特性と電荷状態の評価

気相研究では、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}$ 錯体の磁氣的性質を Stern-Gerlach 実験により評価しており、+2 価の Eu イオンに基づく磁気モーメントが、Eu イオンの数とともに単調増加することが明らかとなっている。一方で錯体間の磁氣的相互作用のみならず錯体内の Eu イオン間の磁氣的相互作用の有無についても明らかになっていない。そこでここでは Eu-COT と Eu-COT²⁻ の磁気測定を行い、各 Eu イオンが Eu²⁺ に基づく磁気モーメントを有することを確認すると共に、Eu イオン間の磁氣的相互作用についても検証した。

Eu 金属イオンは有機金属錯体中で二価または三価で存在できる。Eu(COT) と Eu(COT²⁻) 中で Eu は COT²⁻ または COT³⁻²⁻ のカウンターカチオンとして存在するため、Eu は二価であることが期待されるが、ここでは磁気測定を通じて実験的にこのことを確認する。Eu イオンの有効磁気モーメント (μ_{eff}) はその価数が二価か三価かで全く異なる値をとる。二価の場合、電子基底状態は $^8\text{S}_{7/2}$ で

あるため有効磁気モーメントは $7.94 \mu_B$ である。一方、三価の場合、電子基底状態は $7F_0$ で、その少し上方に電子励起状態の $7F_J (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ が存在する。例えば $7F_1, F_2$ は $7F_0$ よりもそれぞれ約 $400 \text{ cm}^{-1}, 1000 \text{ cm}^{-1}$ だけエネルギー的に高い位置に存在する。 Eu^{3+} イオンの磁氣的性質が基底状態の $7F_0$ だけで決まるのであればこの化合物の有効磁気モーメントはゼロであるが、実際は熱的に到達可能な $7F_1, 7F_2$ などの準位の寄与を受けるため、室温では有効磁気モーメントは $3.5 \mu_B$ 程度の値をとる [11]。いずれにしても +2 価と +3 価では有効磁気モーメントに大きな違いが現れるため、 Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ における Eu イオンの酸化数を求めるためには、磁化率の温度依存性から導出できる有効磁気モーメントを見積もれば良いことが分かる。

図 3-11 は 2-300 K における Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ のモル磁化率の逆数を示す。上で述べたように、 Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ は 71 K 以下で強磁性を示す二価ユーロピウム酸化物を含んでいる。したがって特に 100 K 以下でモル磁化率の逆数が近似直線から外れている。近似曲線からのずれは $\text{Eu-COT}''$ よりも Eu-COT の方が大きいことは Eu-COT の方がより多くの EuO が含まれていることと対応する。 Eu-COT では 150 K 以上、 $\text{Eu-COT}''$ では 100 K 以上のプロットの近似曲線の傾きから有効磁気モーメントの大きさがそれぞれ $8.86 \mu_B, 7.43 \mu_B$ と決定された。酸化物が実験的な不確かさを与えているが、 Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$

中の Eu は二価であると結論した。一方、強磁性体の EuO の影響から、Eu イオン間の磁氣的相互作用については、評価ができなかった。

3.7 多層サンドイッチ錯体の蛍光特性

有機ランタノイド化合物の魅力的な応用の可能性の一つとして蛍光材料があげられる。そこで、ここでは合成した Eu-COT と Eu-COTTM の蛍光特性を評価する。図 3-12 に Eu-COT および Eu-COTTM の蛍光スペクトルおよび励起スペクトルを示す。ここで発光スペクトルの励起光には 485 nm を使用し、励起スペクトルの検出光には Eu-COT では 623 nm を Eu-COTTM では 608 nm を選択した。これらの錯体において Eu は二価で存在するため、ブロードな発光バンドは COT または COTTM にサンドイッチされた Eu²⁺ イオンの 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 遷移と帰属できる。

Eu-COT と Eu-COTTM の発光波長を比較すると、COT 配位子への TMS 基の導入により発光バンドがブルーシフトすることがわかった。このブルーシフトの原因として TMS 基の幾何的効果と電子的効果、または Eu-COT と Eu-COTTM の長さの違いが考えられる。TMS 基の幾何的効果とは置換基の嵩高さにより、電子基底状態と電子励起状態の構造変化 ΔR が抑制される効果を意味し、TMS

基の電子的効果とは TMS 基の電子的な効果によって 4f 軌道と 5d 軌道の軌道エネルギー差の変化を意味する。前者の場合、図 3-13 のように ΔR が減少して発光バンドがブルーシフトするならば、励起バンドは逆にレッドシフトするものと考えられる。しかし、図 3-12 のように励起スペクトルをみると励起バンドも同様に TMS 基の導入によりブルーシフトしていることから、幾何的効果は波長シフトの主要な要因ではないと考えられる。一方、電子的効果としては、① Eu^{2+} の 5d 軌道と COT^{2-} の π 軌道の軌道間の相互作用の変化によって説明できる可能性と② Eu^{2+} と COT^{2-} の間の静電的な相互作用の変化によって説明できる可能性の 2 つがある。①について、図 3-14 のように Eu^{2+} の $5d_{\sigma}$, $5d_{\pi}$, $5d_{\pi}$ 軌道はそれぞれ COT^{2-} の π_{σ} , π_{π} , π_{δ} 軌道との間で相互作用することで不安定化する。置換基の効果などにより COT 環の π 軌道のエネルギーが上昇した場合、 Eu^{2+} の空の 5d 軌道のエネルギーに接近するため、5d 軌道と π 軌道の相互作用が増大する。その結果 5d 軌道が不安定化するために 4f 軌道と 5d 軌道の軌道エネルギーの差が広がりブルーシフトする。しかしながら B3LYP/6-311G** レベルの DFT 計算によれば、 COT^{2-} の π_{σ} , π_{π} , and π_{δ} の軌道エネルギーはそれぞれ 0.026, 0.078 および 0.212 eV である一方で COT''^{2-} の場合は -0.032, 0.017 および 0.145 eV であった。つまり COT''^{2-} の π 軌道の方が COT^{2-} よりもエネルギー的に深い位置にある。したがって $\text{Eu-COT}''$ の 4f と 5d 軌道間のエネルギー差は Eu-COT のものと比較して

小さくなるはずであり、発光バンドのブルーシフトは COT 環の π 軌道の軌道エネルギーの違いで説明することはできない。このことから、 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 遷移に帰属されるバンドのブルーシフトの主要な要因は、電子供与性の TMS 基の導入による静電的な相互作用の変化で説明できる可能性が高い。しかしながら、一列に並ぶ Eu^{2+} 間で例えば 5d 軌道同士の相互作用がある場合、5d 軌道が作り出すバンドが広がり、結果として $4f-5d$ 遷移のレッドシフトが起きる可能性がある。したがって Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ の長さの違いが波長シフトに反映されている可能性も否定することはできない。

面白いことに、TMS 基を導入することによりこの有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の蛍光強度が著しく増大されることが分かった。図 3-15(a)に 485 nm で励起した Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ の蛍光スペクトルを示す。 $\text{Eu-COT}''$ の発光バンドの面積は Eu-COT のものと比較して約 11 倍増大した。これは次の 2 点の理由が考えられる。すなわち (1) TMS 基の導入に伴う対称性の低下による電子遷移確率の増大、および (2) 錯体間距離の増大による無輻射遷移の減少である。前者は対称性が低下することにより、例えば $4f_{\sigma}/5d_{\sigma}$ のような軌道間の重なりが増加することを意味する。一方後者は、励起状態にある発光中心から消光サイトにエネルギー移動する確率が減少することを意味する。実際に XRD 回折

実験より、錯体間距離は Eu-COT²⁺間でより広がっていることが明らかになっている。

同様な蛍光強度の増大は Eu-COT と Eu-COT²⁺への分子の配位によっても観測された。図 3-15(b)は両錯体をエチレンジアミンと接触させた後の発光スペクトルを示す。励起光には 350 nm の光を用いている。Eu-COT と Eu-COT²⁺それぞれについてピークの極大は 560 nm および 549 nm にシフトした。ただし、エチレンジアミンへの溶解性は見られなかった。一方で Eu-COT と Eu-COT²⁺をトリエチルアミンやプロピルアミンに接触させた際には、発光波長のシフトは観測されなかった。Eu-COT と Eu-COT²⁺の固体はエチレンジアミンと接触させると黄色に変化し、図 3-15(c)に示したように、UV 光の照射により緑色の発光を示した。ここで注目したいことは、エチレンジアミンの接触による Eu-COT の発光強度の増大は Eu-COT²⁺と比較して非常に顕著であることである。図 3-15 に示すように Eu-COT と Eu-COT²⁺の発光強度はエチレンジアミンとの接触によりより増大するが、Eu-COT²⁺の場合は約 3 倍増加するのに対し、Eu-COT の場合は 55 倍増大する (表 3-4)。アミンの種類によってスペクトルの変化に違いが現れた理由は、アミンが Eu イオンに配位することを立体的に妨害されるかどうかで決まると考えられる。トリエチルアミンとプロピルアミンはエチレンジアミンに比べ大きい化合物であり、より小さなアミンだけが Eu²⁺

イオンに配位できると考えられる。エチレンジアミンはトリエチルアミンやプロピルアミンと比較して塩基性は低いものの、効率的に発光強度を増大している。エチレンジアミンの錯体への配位は 5d 軌道エネルギーの変化させるため、発光波長のシフトが起きたと考えられる。さらに、発光強度の増大は、エチレンジアミンが Eu イオンの周りの対称性の低下や Eu イオン間の距離の拡大に寄与するためと考えられ、特に Eu-COT の場合にこの効果が顕著に表れたといえる。

3.8 結論

本章では気相反応場で見出された、Eu²⁺イオンと有機分子 COT とからなる一次元ネットワーク構造体[Eu_n(COT)_{n+1}]の液相反応による大量合成を目指した。気相反応場における[Eu_n(COT)_{n+1}]の生成機構の類推から Hayes と Thomas が開発した液体アンモニアを溶媒とした電子移動反応を利用し、二価 Eu イオンと COT からなる多層サンドイッチ錯体 Eu-COT の合成を行った。さらに、TMS 基の嵩高さや電子供与性に基づく、錯体の可溶化や物性変化を期待し、錯体誘導体 Eu-COTTMの合成を、Eu-COT と同様の電子移動反応で行った。ICP-AES, XRD および磁気測定の結果から、Eu-COT と Eu-COTTMは Eu と COT または COTTM

とが 1:1 で構成される、Eu(COT)または Eu(COT^{''})が主な構成物であり、不純物として EuO と Eu₂O₃が含まれていることを明らかにした。赤外吸収スペクトルと磁気測定の結果から Eu(COT)と Eu(COT^{''})は Eu²⁺-COT²⁻および Eu²⁺-COT^{''2-}という電荷分布を有しているイオン結合性の化合物であることを明らかにした。Eu(COT)および Eu(COT^{''})は Eu:COT=Eu:COT^{''}=1:1 という化学組成を有し、またラマンスペクトルより環-金属-環の振動モードが観測されたことから Eu(COT)と Eu(COT^{''})はともに多層サンドイッチ構造を有することを示した。特に Eu(COT)の場合には、結合軸方向の振動同士の結合が観測された。TMS 基導入による多層サンドイッチ錯体の溶媒への溶解度の向上は確認されなかった。

Eu-COT と Eu-COT^{''}は紫外光の照射により、それぞれ赤色、赤橙色の発光を示し、Eu-COT^{''}の発光強度は Eu-COT のそれと比べ約 11 倍高いことが確認され、置換基の導入によってこの化合物の蛍光特性に変化をもたらすことができることが明らかになった。また、Eu-COT と Eu-COT^{''}をエチレンジアミンに晒すと発光波長のブルーシフトと発光強度の増大も観測された。この化合物は化学環境の変化で容易に蛍光特性を変化させることができることが分かった。

3.9 参考文献

1. (a) Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; de Lemos, H. C.; Sameh, A. A. Scandium, Yttrium, Uranium, and Thorium Derivatives of the 1,4-bis(trimethylsilyl)cyclo-octatetraene Dianion; the X-ray Crystal Structure of $[\text{Sc}_2(\eta\text{-C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-(SiMe}_3)_2\})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-thf})]$ (thf = tetrahydrofuran). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464. (b) Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Joseph, S. C. P.; Karamallakis, H.; Sameh, A. A. Trimethylsilyl Derivatives of Cyclooctatetraene. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39-43. (c) Lorenz, V.; Edelmann, A.; Blaurock, S.; Freise, F.; Edelmann, F. T. A Unique Organolanthanide Cluster Containing Bulky Cyclooctatetraenyl Ligands. *Organometallics* **2007**, *26*, 4708-4710. (d) Summerscales, O. T.; Jones, S. C.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. Anti-bimetallic Complexes of Divalent Lanthanides with Silylated Pentalene and Cyclooctatetraenyl Bridging Ligands as Molecular Models for Lanthanide-Based Polymers. *Organometallics* **2009**, *28*, 5896-5908. (e) Lorenz, V.; Blaurock, S.; Hrib, C.G.; Edelmann, F.T. The First Linear, Homoleptic Triple-decker Sandwich Complex of an f-element: A Molecular Model for Organolanthanide Nanowires. *Organometallics* **2010**,

- 29, 4787-4789. (f) Roesky, P. W. Substituted Cyclooctatetraenes as Ligands in f-metal Chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1653–1660.
2. Poremba, P.; Schmidt, H.; Noltemeyer, M.; Edelman, F. T. Preparation and Structural Characterization of the Dilithium, 4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenide Bis (dimethoxyethane) Adduct. *Organometallics* **1998**, *17*, 986–988.
3. Lyttle, M.H.; Streitwieser Jr, A.; Kluttz, R.Q. Unusual equilibrium between 1,4- and 1,6-di-tert-butylcyclooctatetraenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3232-3233.
4. Hosoya, N.; Takegami, R.; Suzumura, J.; Yada, K.; Koyasu, K.; Miyajima, K.; Mitsui, M.; Knickelbein, M. B.; Yabushita, S.; Nakajima, A. Lanthanide Organometallic Sandwich Nanowires: Formation Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9-12.
5. Ahn, K.; Pecharsky, A.; Gschneidner, K. A.; Pecharsky, V. K. Preparation, Heat Capacity, Magnetic Properties, and the Magnetocaloric Effect of EuO. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 063901.

6. Thongchant, S.; Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S. Spindle-Type EuO Nanocrystals and Their Magnetic Properties. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1274–1275.
7. Evans, W. J.; Shreeve, J. L.; Ziller, J. W. Synthesis and Structure of Inverse Cyclooctatetraenyl Sandwich Complexes of Europium(II): $[(C_5Me_5)(THF)_2Eu]_2(\mu-C_8H_8)$ and $[(THF)_3K(\mu-C_8H_8)]_2Eu$. *Polyhedron* **1995**, *14*, 2945–2951.
8. Hager, J. S.; Zahardis, J.; Pagni, R. M.; Compton, R. N.; Li, J. Raman under Nitrogen. The High-resolution Raman Spectroscopy of Crystalline Uranocene, Thorocene, and Ferrocene. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2708–2718.
9. Aleksanyan, V.; Garbusova, I.; Chernyshova, T.; Todoros, Z. *J* Vibrational Spectra of Thoracene and the Potassium Salt of Dicyclooctatetraenyllanthanum.. *Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 169–177.
10. Jang, K.; Jung, I. G.; Nam, H. J.; Jung, D.-Y.; Son, S. U. One-Dimensional Organometallic Molecular Wires via Assembly of $Rh(CO)_2Cl(\text{amine})$: Chemical Control of Interchain Distances and Optical Properties. *J. Am.*

Chem. Soc. **2009**, *131*, 12046–12047.

11. Cotton, S. Lanthanides and Actinides Chemistry, John Wiley & Sons
(2006).

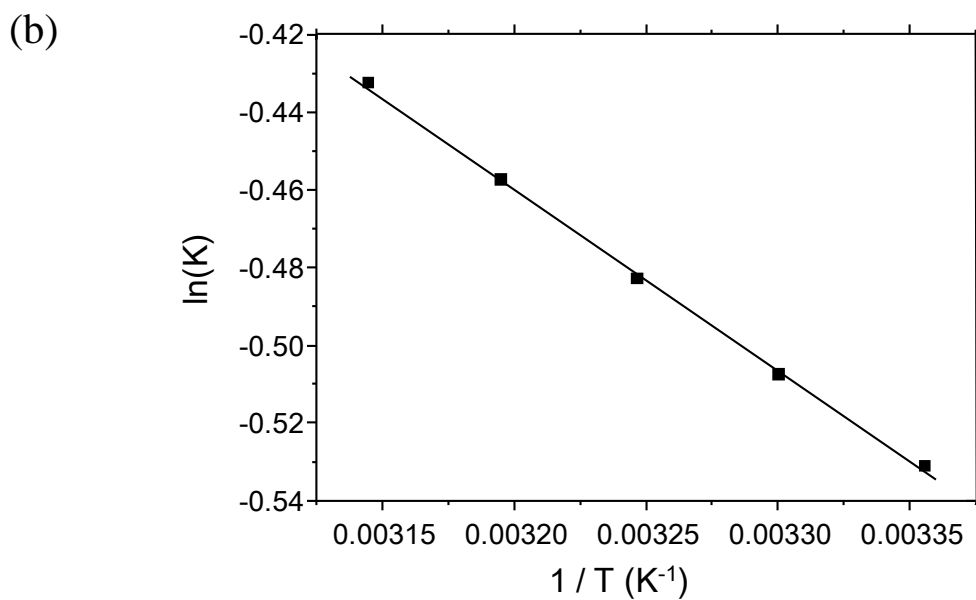
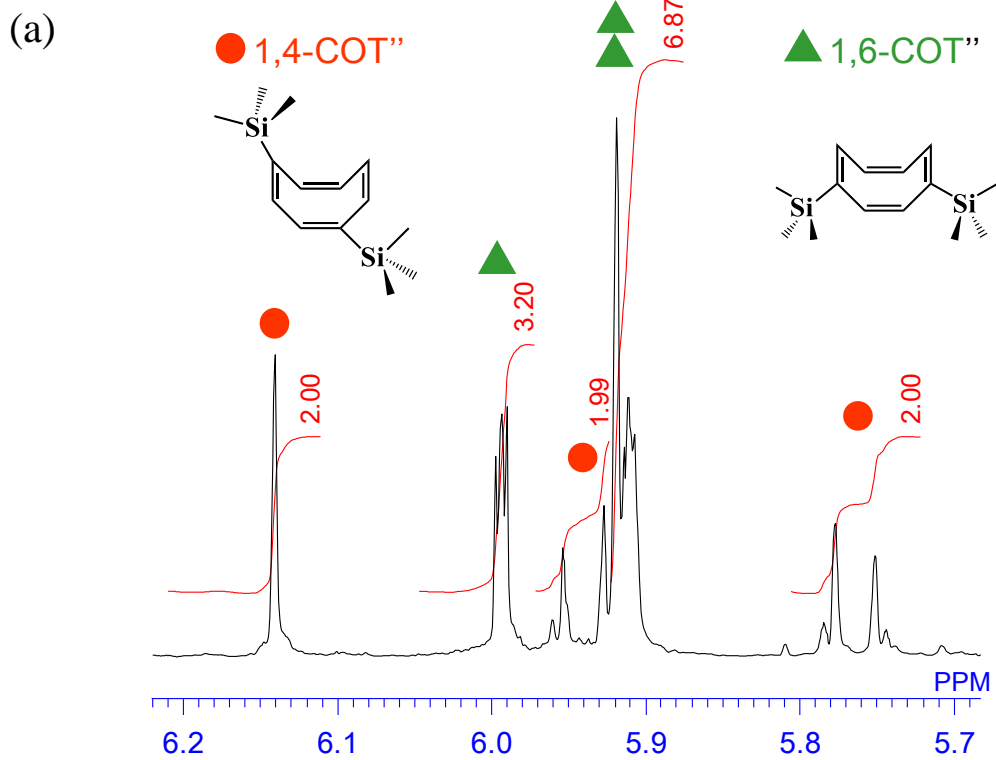


図 3-1 (a)298°C における C_6D_6 中の 1,4-COT''(丸)と 1,6-COT''(三角)の 1H -NMR。
 (b)298-318 K の領域における平衡定数 K の温度依存性。

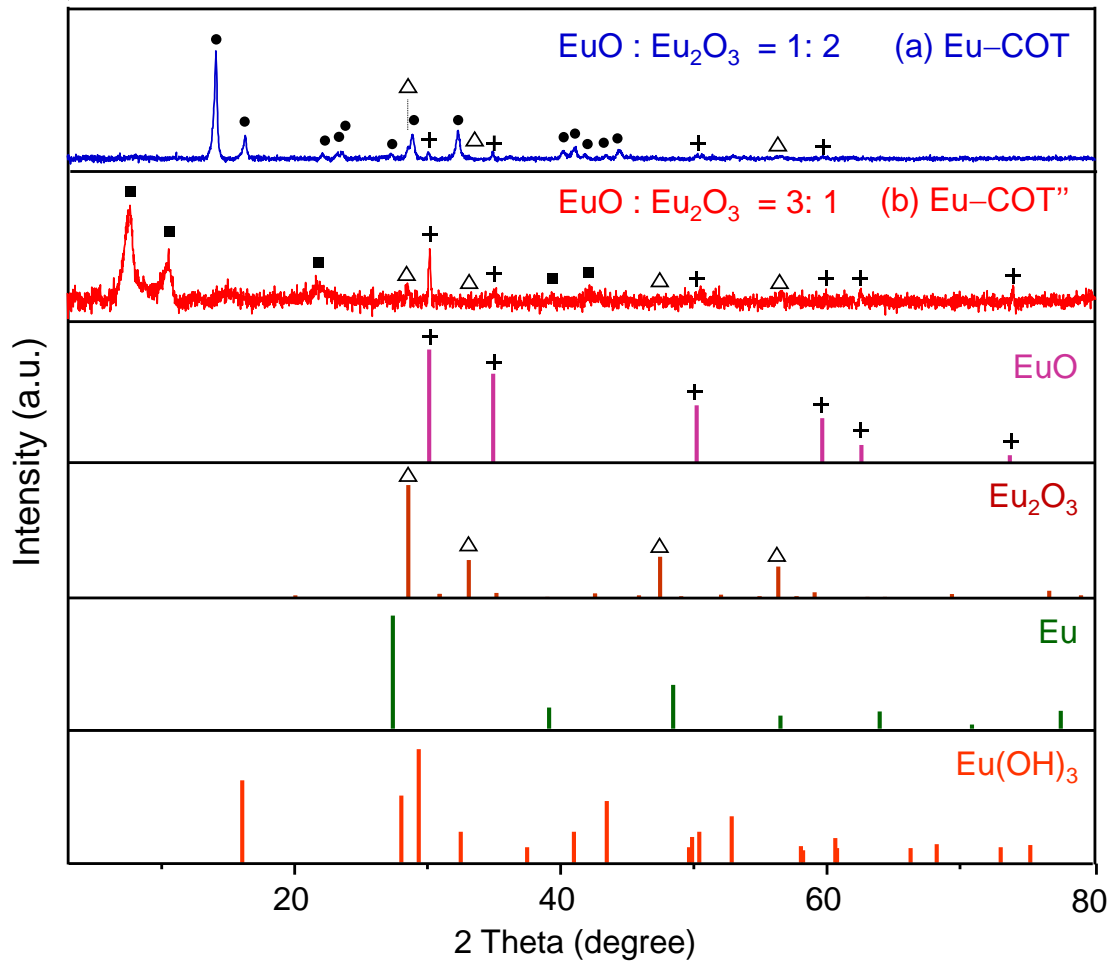


図 3-2 多層サンドイッチ錯体(a)Eu-COT, (b)Eu-COT'の 3-80°における粉末 X線回折パターン。不純物として含まれる可能性のある EuO, Eu₂O₃, Eu, Eu(OH)₃の XRD パターンも合わせて示した。(a)と(b)には、Eu と Eu(OH)₃のピークは観測されなかった一方で、EuO と Eu₂O₃のピークが観測された。それぞれ+とΔで示した。EuO と Eu₂O₃以外のピークは、目的の Eu(COT)および Eu(COT')に由来するものと考えられる。それぞれ●と■で示した。Eu-COT と Eu-COT'に存在する EuO と Eu₂O₃の質量比を、最強線のピーク面積を I/I_{cor}で割った値を比較することで計算し、Eu-COT に対しては EuO:Eu₂O₃=1:2、Eu-COT'に対しては EuO:Eu₂O₃=3:1 という結果を得た。

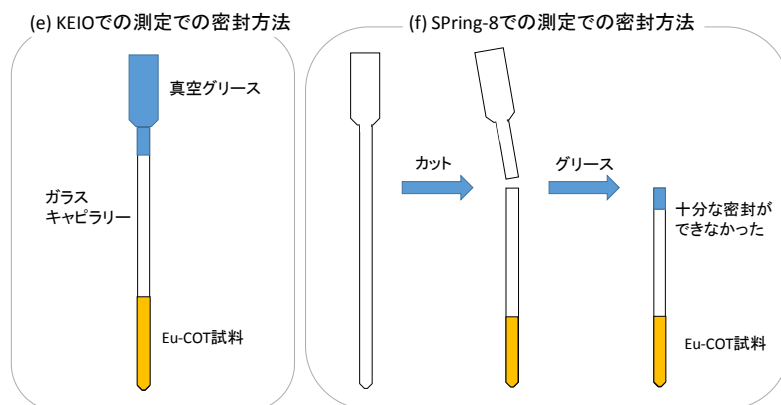
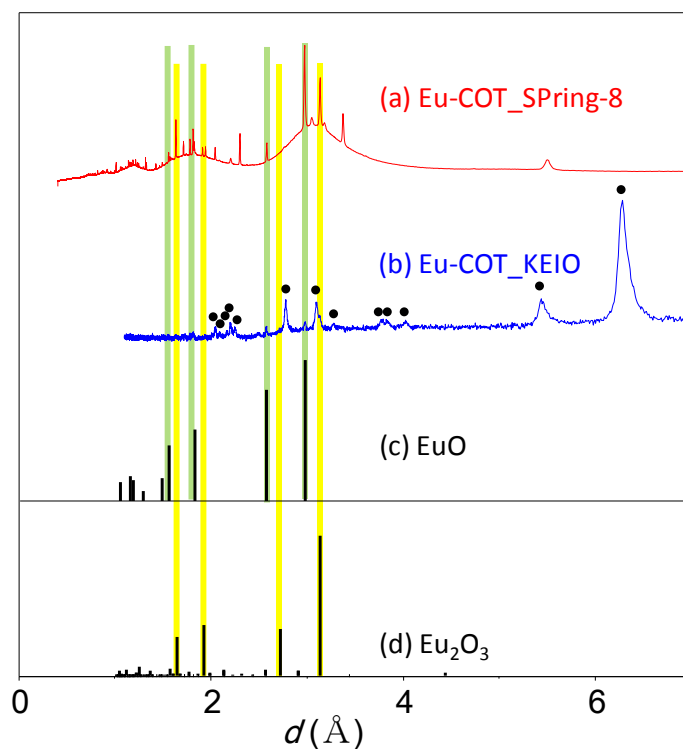


図 3-3 多層サンドイッチ錯体 Eu-COT の粉末 X 線回折パターン：(a)放射光施設 Spring-8、(b)慶應での測定（図 3-2(a)に同じ）、(c)EuO の XRD パターン、(d)Eu₂O₃ の XRD パターン。グローブボックス内においてリンデンマンガラスキャピラリーφ0.5 に導入し、シリコン系グリースで封じ、アルゴン置換したガラス製密封容器に入れて Spring-8 まで搬送した。測定直前に、大気中でサンプルホルダーにセットし、波長 0.500 Å にて粉末 X 線回折パターンを測定した。(a)では、高い分解能で回折ピークが得られているが、密封方法が(e)、(f)の様に異なることから、すべての試料が EuO、Eu₂O₃ に酸化されていた。(Spring-8 利用課題番号:2011B1016 による)

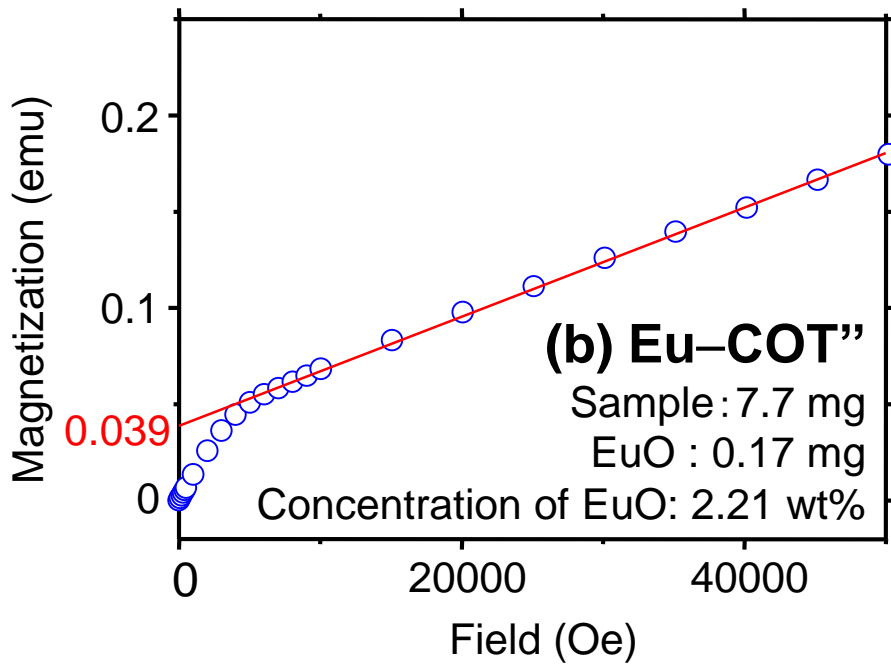
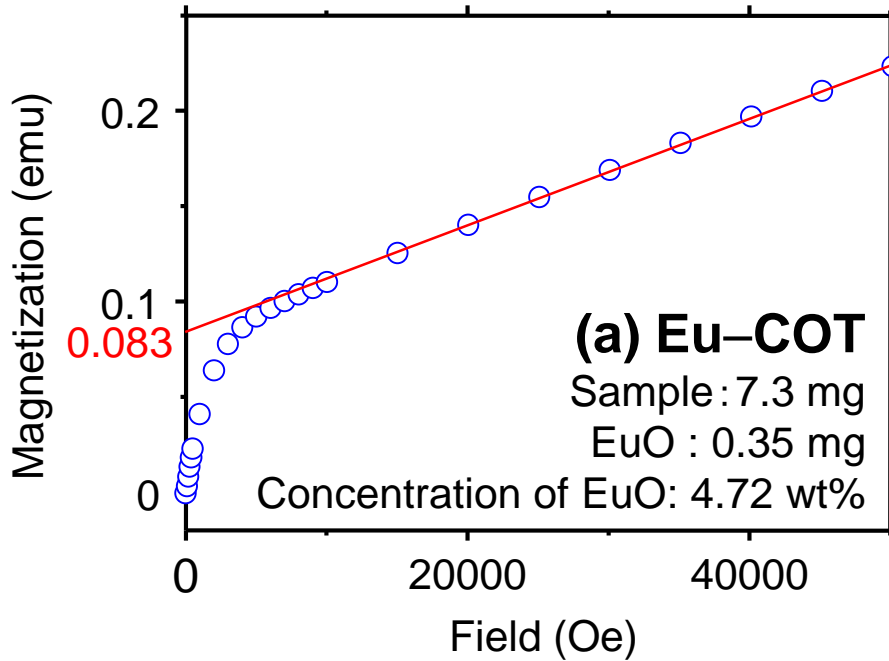


図 3-4 (a)Eu-COT と (b)Eu-COT'' の 50 K における M-H プロット。プロットをなぞった線が折れ曲がるのは、70 K 以下で強磁性になる EuO が混入しており、高磁場では EuO の磁化が飽和するためである。10,000 Oe から 50,000 Oe までのプロットの近似曲線の切片が EuO の飽和磁化に対応することから、この値を用いて試料中の EuO の量を見積もった。

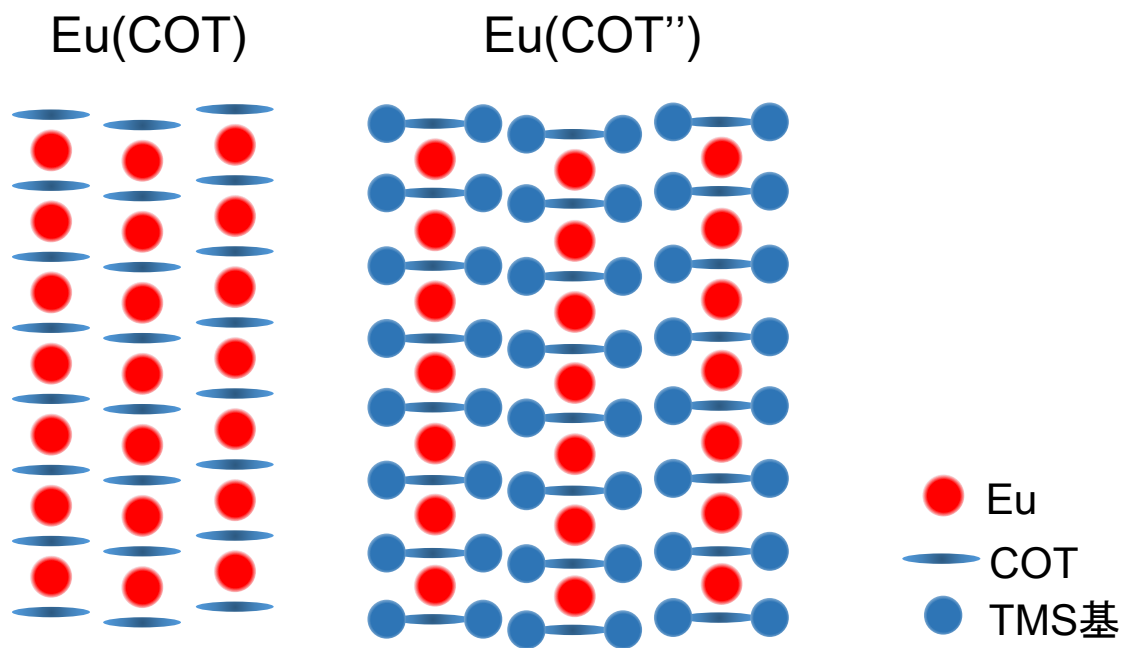


図 3-5 Eu(COT)および Eu(COT'')の構造モデル

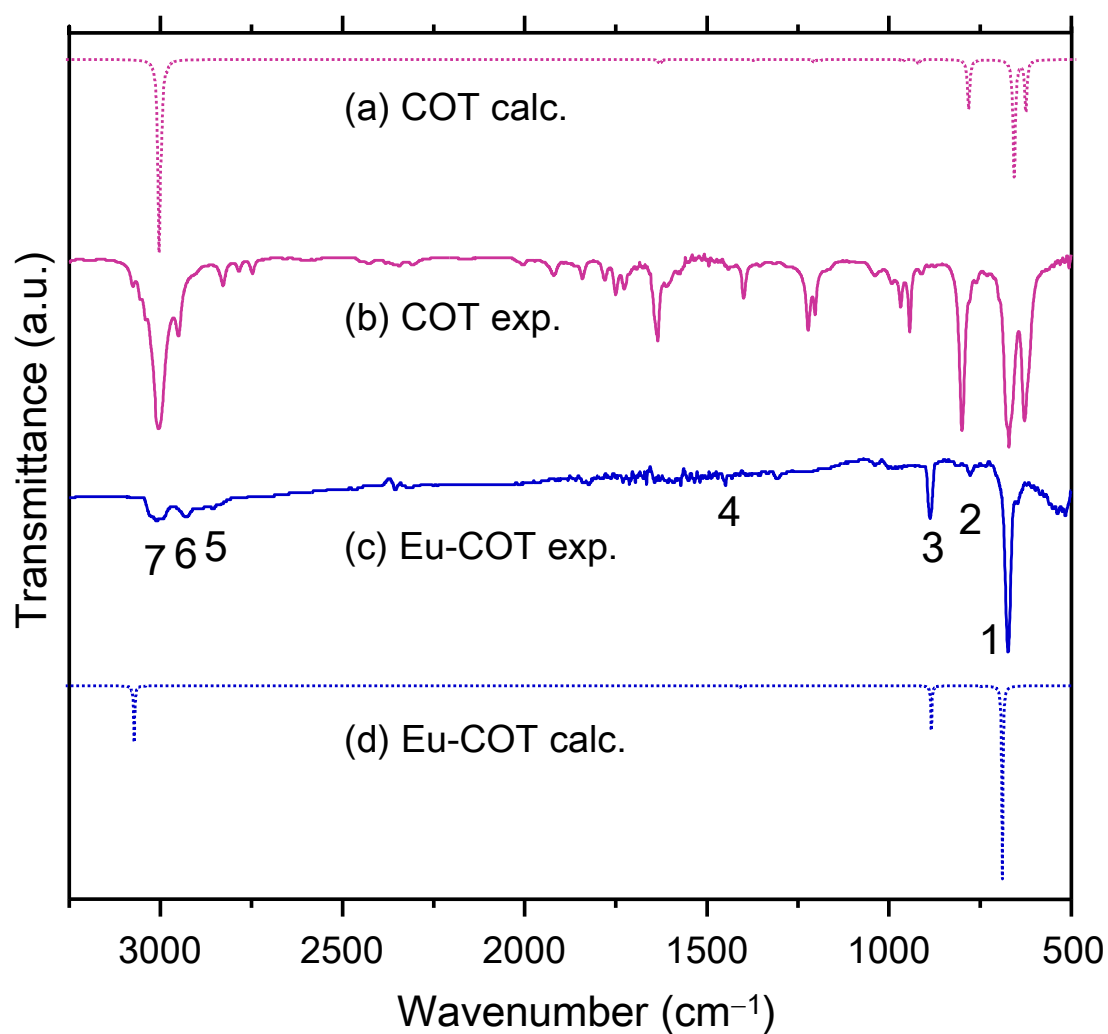


図 3-6 実験的に得られた(b) COT と(c) Eu-COT の赤外吸収スペクトルと計算で得られた(a) COT (B3LYP/6-311G**, スケールファクター:0.96) と(d) $\text{Li}_2\text{EuCOT}_2$ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) の赤外吸収スペクトル。Eu-COT のピークにつけた番号は表 3-2(a)の番号に対応する。

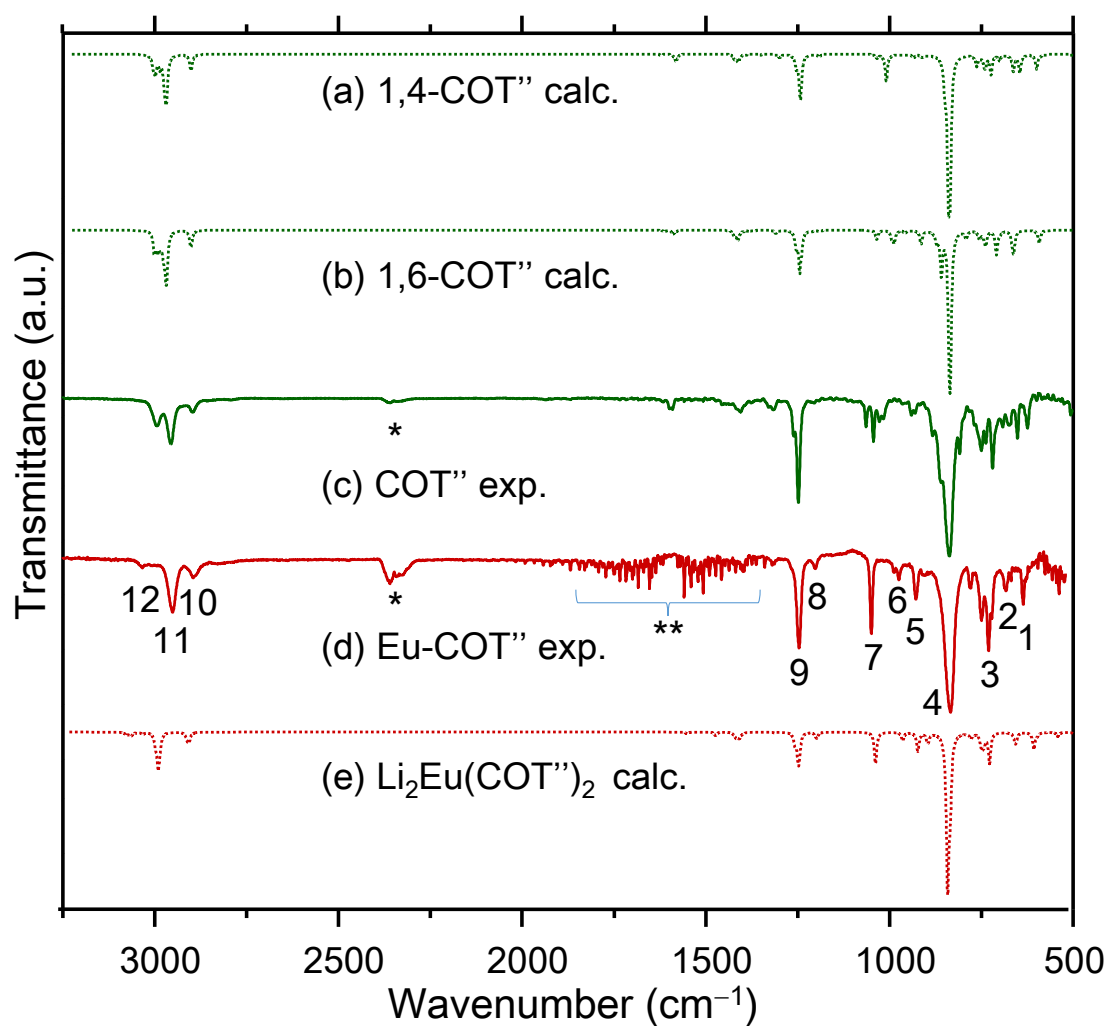


図 3-7 実験的に得られた(c) COT^{''}と(d) Eu-COT^{''}の赤外吸収スペクトルと計算で得られた(a) 1,4-COT^{''} (B3LYP/6-311G**, スケールファクター:0.96) と (b)1,6-COT^{''} (B3LYP/6-311G**, スケールファクター:0.96), (e)Li₂Eu(COT^{''})₂ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) の赤外吸収スペクトル。Eu-COT^{''}のピークにつけた番号は表 3-2(b)の番号に対応する。*と**はそれぞれ、CO₂、H₂O の吸収に由来する。

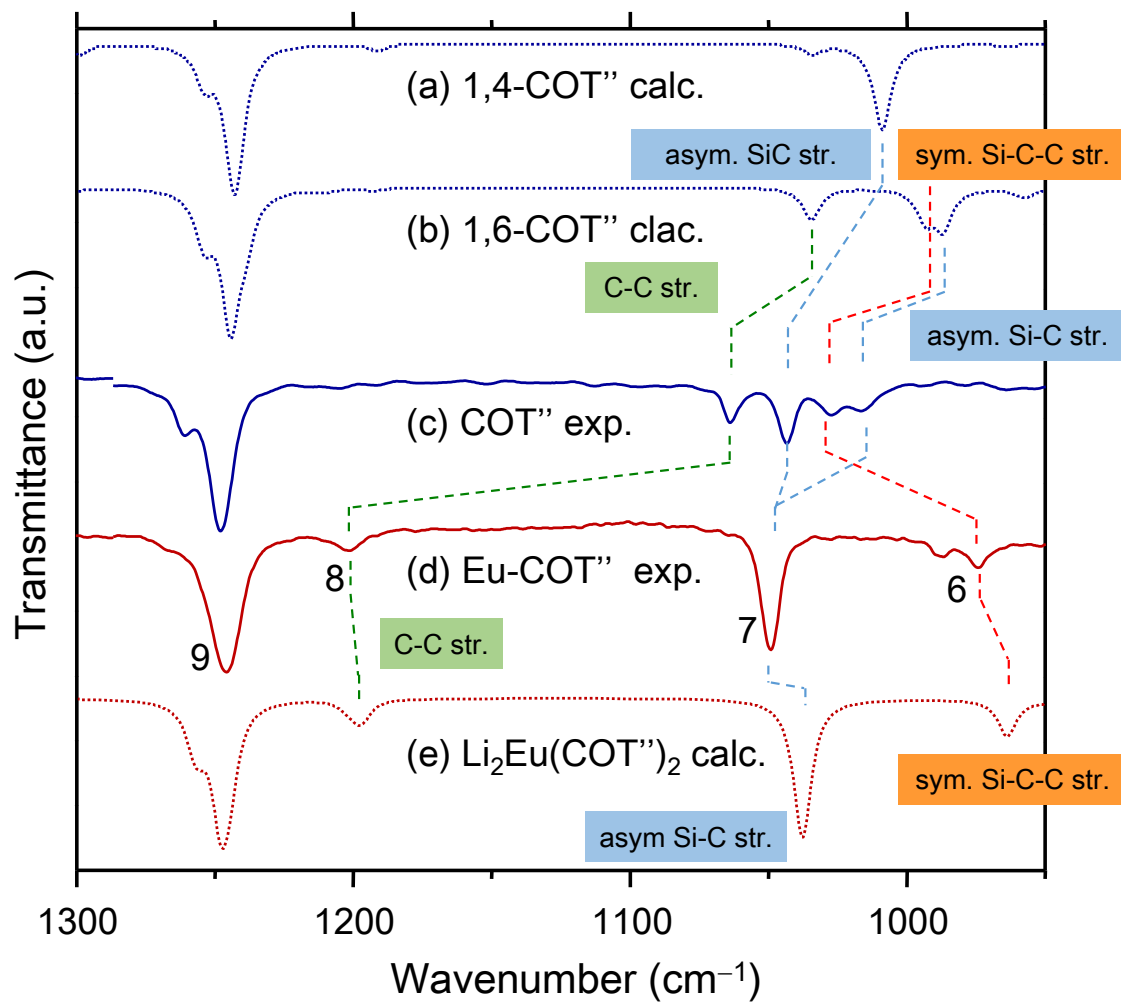


図 3-8 図 3-5 の 950-1300 cm⁻¹ の領域を拡大したスペクトル。

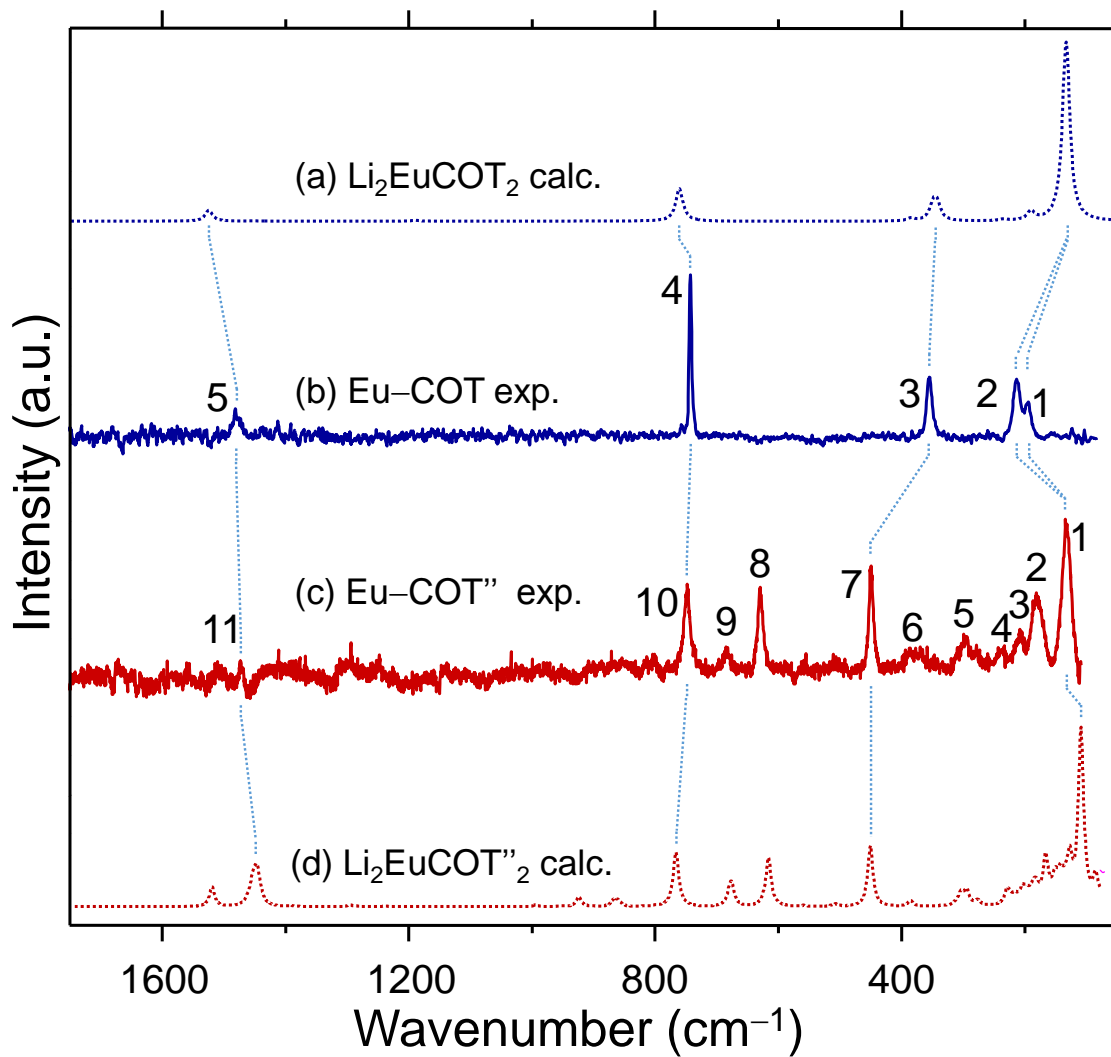


図 3-9 実験的に得られた(b) Eu-COT と(c) Eu-COT''のラマンスペクトルと計算で得られた(a)Li₂Eu(COT)₂ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) と Li₂Eu(COT'')₂ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) のラマンスペクトル。ピークにつけた番号は表 3-3 の番号に対応する。

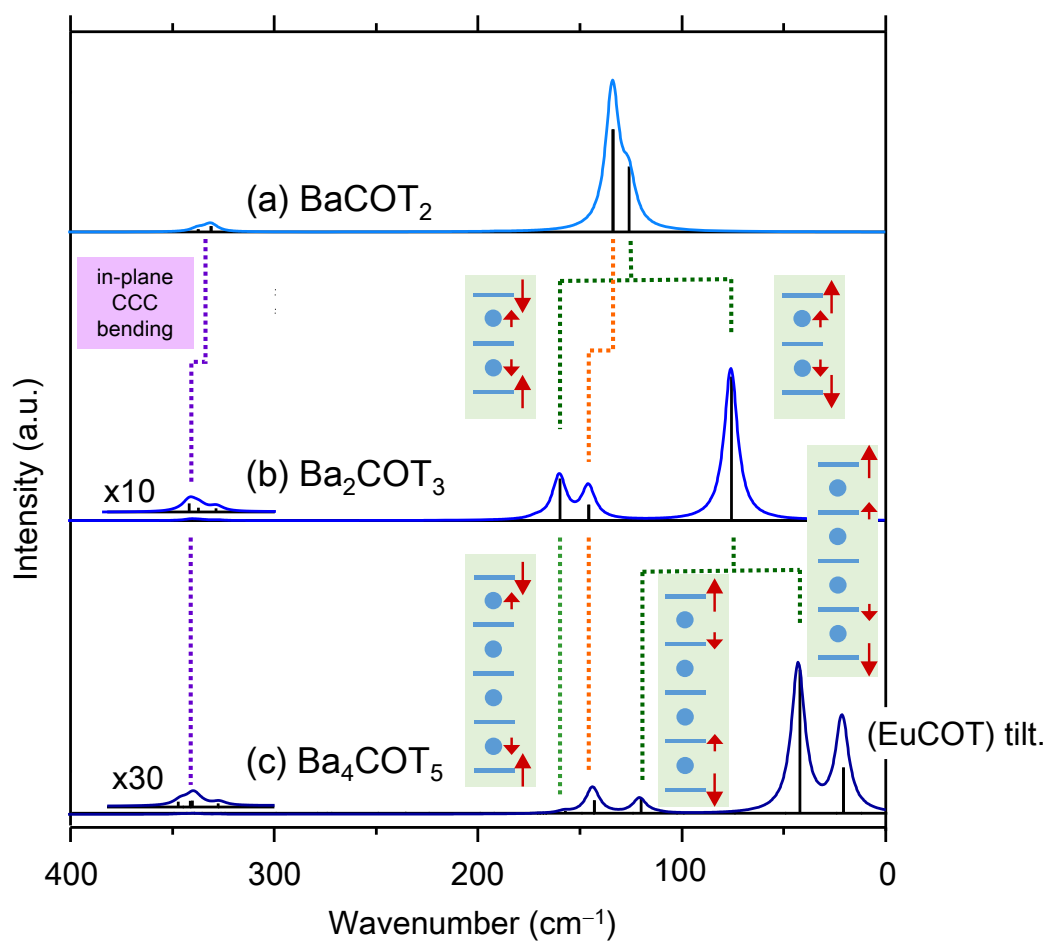


図 3-10 RI-BP86/def-SV(P)レベルの計算で得られた(a) $\text{Ba}(\text{COT})_2$, (b) $\text{Ba}_2(\text{COT})_3$, (c) $\text{Ba}_4(\text{COT})_5$ のラマンスペクトル。環-金属-環伸縮振動の波数と金属-環傾き振動の波数は多層サンドイッチ錯体の層数に依存する。環-金属-環伸縮振動に帰属されるピークについては、その振動モードを絵にして示した。

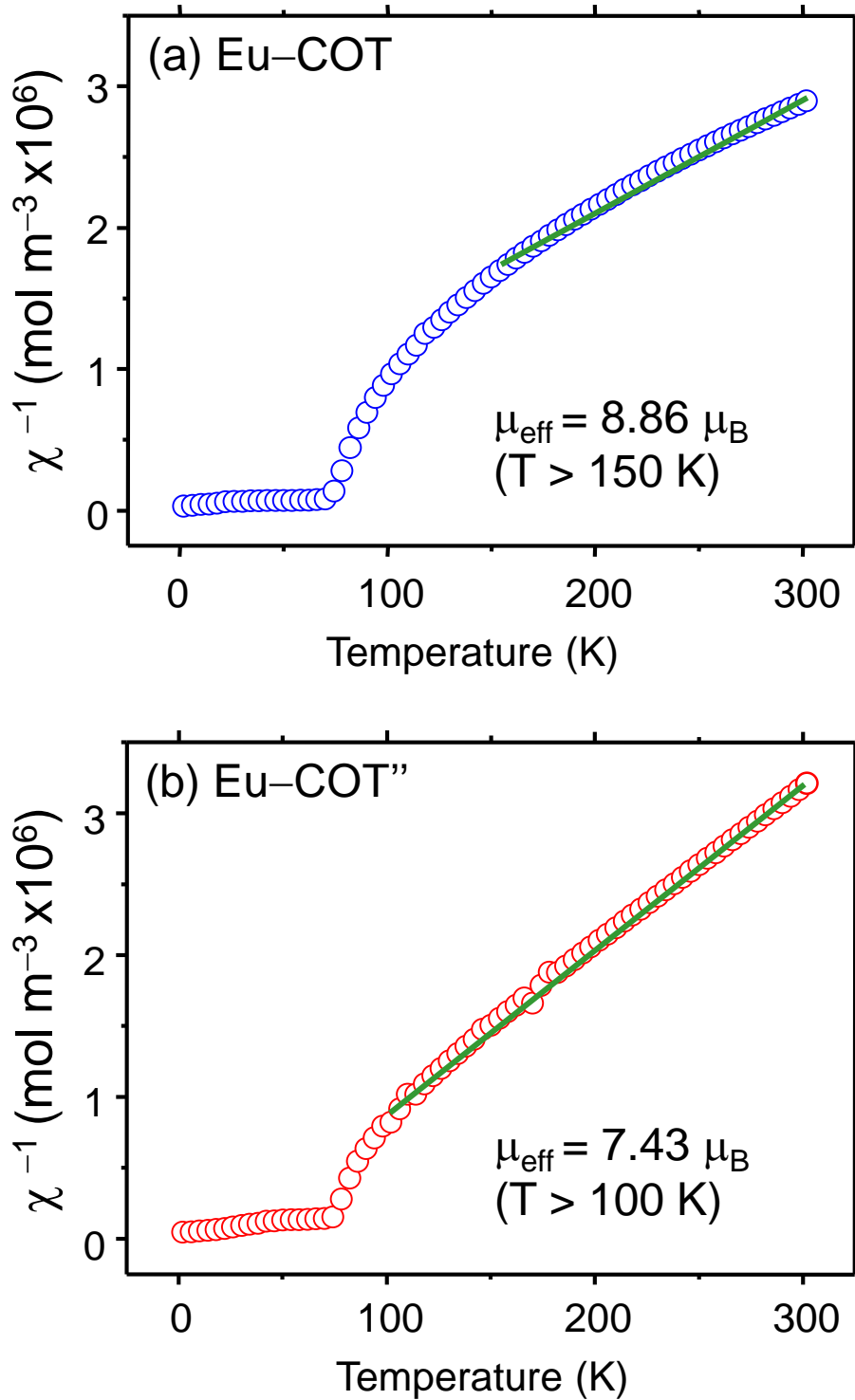


図 3-11 500 Oe における(a)Eu-COT, (b)Eu-COT''のモル磁化率の逆数のプロット。150 (100)-300 K における近似直線の傾きの値から、Eu イオンあたりの有効磁気モーメントの値は、それぞれ $8.86 \mu_{\text{B}}$ および $7.43 \mu_{\text{B}}$ と求められた。

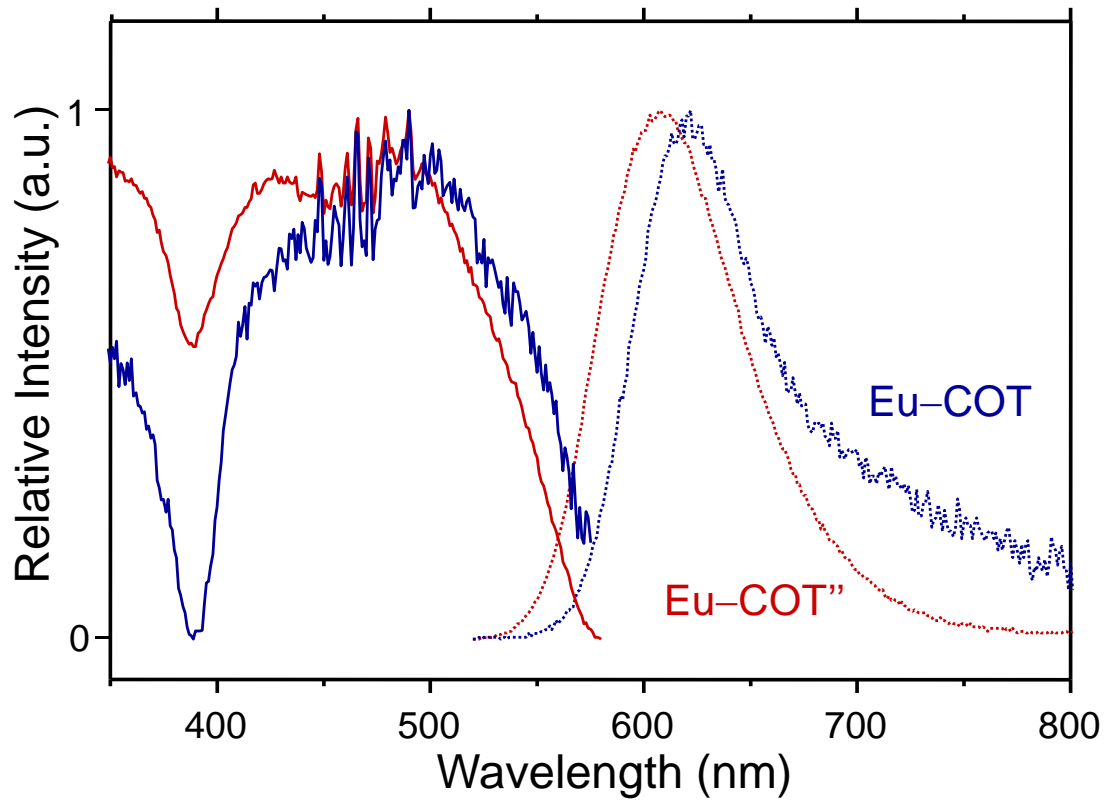


図 3-12 規格化された(a)Eu-COT, (b)Eu-COT'の蛍光スペクトル（点線）および蛍光励起スペクトル（実線）。発光スペクトルは 485 nm の励起光を使用して測定し、励起スペクトルはそれぞれ 620 nm と 610 nm で検出した。

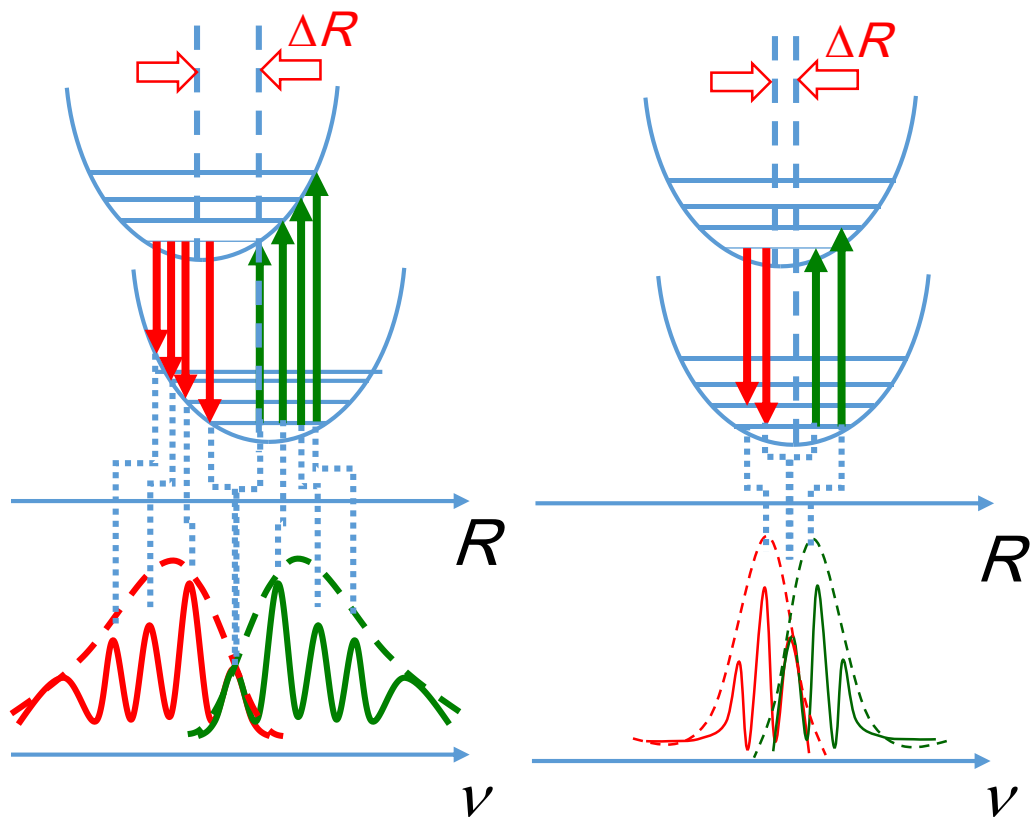


図 3-13 電子基底状態と電子励起状態の構造変化 ΔR の大きさと、励起波長および発光波長の関係。ここで R は Eu^{2+} と COT 環の C との距離に対応する。 ΔR が大きいほど、励起波長はよりブルーシフトし、発光波長はよりレッドシフトする。

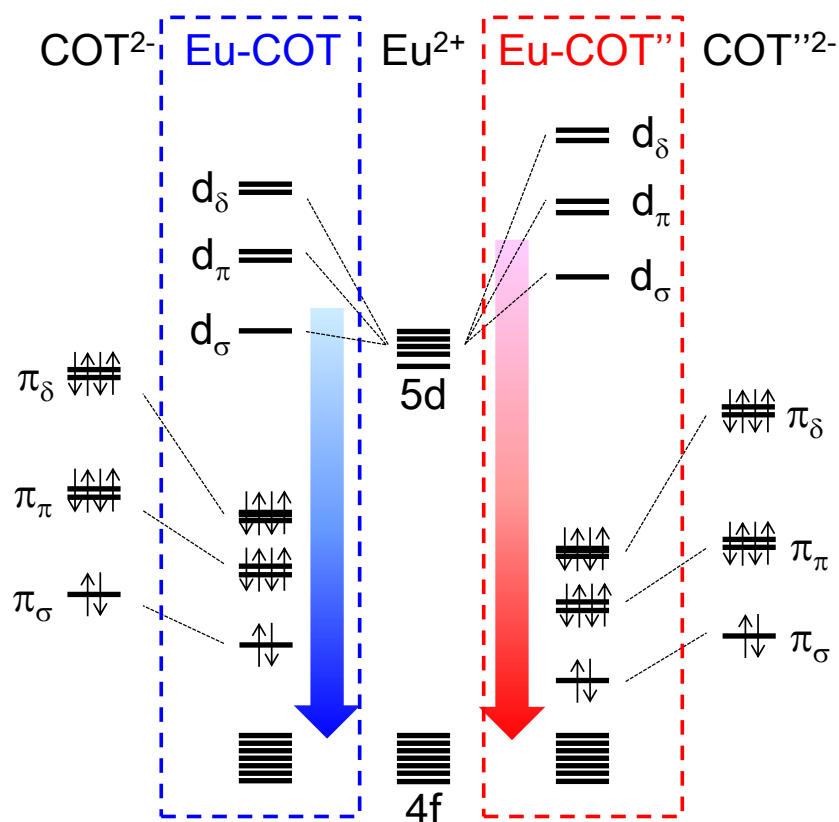


図 3-14 Eu-COT と Eu-COT'' の軌道準位図。COT²⁻ と COT''²⁻ の π_σ , π_π , π_δ 軌道のエネルギー準位は、B3LYP/6-311G** レベルの DFT 計算を反映させた。すなわち、COT²⁻ の π_σ , π_π , and π_δ の軌道エネルギーはそれぞれ 0.026, 0.078 および 0.212 eV である一方で COT''²⁻ の場合は -0.032, 0.017 および 0.145 eV であったため、COT'' の方がエネルギー的に深い位置にエネルギー準位が存在する。Eu-COT と Eu-COT'' とにおける 4f 軌道と 5d 軌道の軌道エネルギーの差は励起スペクトルおよび発光スペクトルのエネルギーシフトを反映させた。

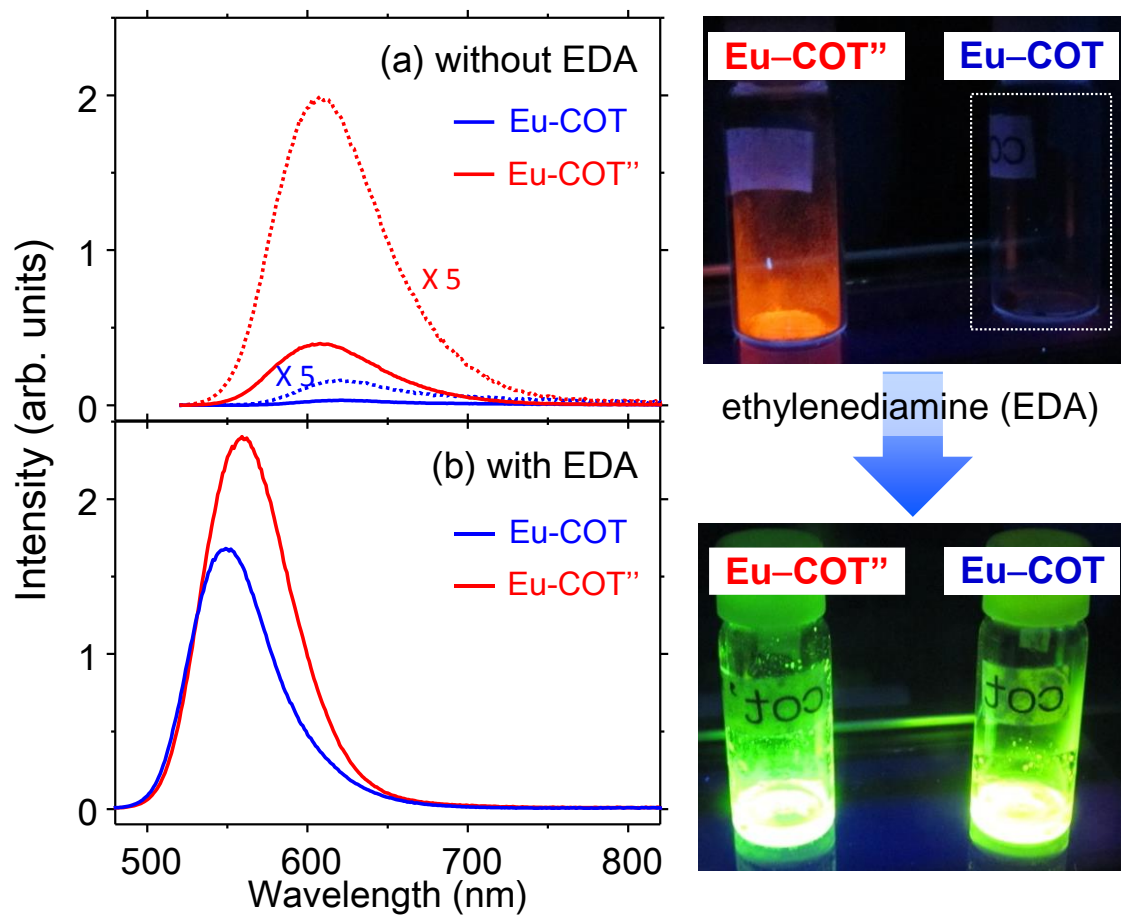


図 3-15 (左) Eu-COT(青)と Eu-COT''(赤)のエチレンジアミン(a)接触前と(b)接触後の蛍光スペクトル。エチレンジアミン接触前の Eu-COT と Eu-COT''のスペクトルを 5 倍に拡大したものを点線で示した。励起光に(a)は 485 nm (b)は 350 nm を使用した。(右)366 nm の UV 光を照射した際の Eu-COT と Eu-COT''のエチレンジアミン接触前後の変化。

表 3-1. (a)Eu-COT と(b)Eu-COT''の元素分析結果と Eu 酸化物の混入を考慮しない場合の計算値の比較。(c) XRD と M-H プロットから見積もった Eu-COT および Eu-COT''における EuO と Eu₂O₃ の濃度。(d) Eu-COT と(e)Eu-COT''の元素分析結果と Eu 酸化物の混入を考慮した場合の計算値の比較。

(a) Eu-COT における Eu と C、H の濃度と Eu(COT)の計算値の比較

	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
Found	64.2	31.22	2.75
Calculation	59.3	37.51	3.15
Δ	4.9	-6.29	-0.40

(b) Eu-COT''における Eu と C、H の濃度と Eu(COT'')の計算値の比較

	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
Found	40.4	40.68	5.99
Calculation	38.0	41.98	6.04
Δ	2.4	-1.30	-0.05

(c) Eu-COT および Eu-COT''の構成

	Eu(COT) or Eu(COT'')/wt%	EuO/wt%	Eu ₂ O ₃ /wt%
Eu-COT	85	5	10
Eu-COT''	97.1	2.2	0.7

(d) Eu-COT の Eu と C、H 濃度と(c)の割合の構成物の組成の比較

	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
Found	64.2	31.22	2.75
Calculation	63.6	31.88	2.67
Δ	0.6	-0.66	0.07

(e) Eu-COT''の Eu と C、H 濃度と(c)の割合の構成物の組成の比較

	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
Found	40.4	40.68	5.99
Calculation	39.4	40.76	5.87
Δ	1.0	-0.08	0.12

a) ICP-AES 法で決定

b) 燃焼法で決定

表 3-2. (a)Eu-COT と(b)Eu-COT''の赤外吸収ピークの波数とその帰属。

(a) Eu-COT			
Eu-COT	Li ₂ Eu(COT) ₂	Vibrational	Number
exp.	calc. ^{a)}	Assignments	in Fig. 1(c)
673	688	out-of-plane CH bend.	1
777	747	out-of-plane CH bend.	2
888	884	in-plane CH bend.	3
1448	1408	in-plane CH bend.	4
2852		CH str.	5
2929		CH str.	6
3007	3044	CH str.	7
(b) Eu-COT''			
Eu-COT''	Li ₂ Eu(COT'') ₂	Vibrational	Number
exp.	calc. ^{a)}	Assignments ^{b)}	in Fig. 2(d)
635	607	TMS Si-C str.	1
682	656	TMS Si-C str.	2
730	728	out-of-plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)	3
749	746	out-of-plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)	3
779	778	out-of-plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)	3
833	841	C-H bend. (TMS)	4
929	922	CCH bend. (COT)	5
974	963	Si-C-C str.	6
1049	1037	antisym. Si-C str.	7
1201	1197	C-C str.	8
1246	1247	CH ₃ umbrella	9
2893	2907	C-H str. (TMS)	10
2951	2990	C-H str. (TMS)	11
3034	3071	C-H str. (COT)	12

a) B3LYP/def-SV(P)レベルで計算 b) TMS はトリメチルシリル基を指す。

表 3-3. Eu-COT と Eu-COT'' のラマン散乱ピークの波数とその帰属, 既報のサンドイッチ化合物の値も合わせて掲載した。

Eu-COT		Li ₂ Eu(COT) ₂		Eu-COT''		Li ₂ Eu(COT'') ₂		K ₂ (COT)	U(COT) ₂	K[La(COT) ₂]	mode ^{e)}
exp.		calc. ^{a)}		exp.		calc. ^{a)}		ref.1 ^{b)}	ref.2 ^{c)}	ref.3 ^{d)}	
		130		1	132	109		169	212	202	ring-metal-ring str.
1	191					109					
		133		1	132			169	236	216	metal-ring tilt.
2	211					(127)					TMS torsion
						142					TMS torsion
				2	181	166					out-of-plane
				3	208	184					CCC bend
						203					Si-CH ₃ bend.
				4	241	228					Si-CH ₃ bend.
				5	299	300					in-plane CCC bend.
				6	377	386					Li-COT str.
3	353	345		7	449	450		344	379	370	in-plane CCC bend.
				8	511	508					in-plane CCC bend.
				9	630	616					Si-C str.
				10	685	677					Si-C str.
4	740	760		11	749	766		736	752	750	ring breath.
5	1486	1524		12	1474	1519		1488	1450	-	CC str.

a) B3LYP/def-SV(P)レベルで計算

b) *Vib. Spectrosc.* **2011**, *57*, 288–293.

c) *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2708–2718.

d) *Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 169–177.

e) TMS はトリメチルシリル基を指す

表 3-4. エチレンジアミン接触前と接触後の有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の蛍光特性。

	maximum of emission/nm	relative intensity
Eu-COT	623	1
Eu-COT''	608	11
Eu-COT + EDA	560	55
Eu-COT'' + EDA	549	38

第4章 単核サンドイッチ錯体の液相合成と物性評価

4.1 序論

第三章では、気相反応場での $\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}$ 錯体の生成機構に基づいた、多層サンドイッチ構造を有する Eu-COT および $\text{Eu-COT}^{\text{TM}}$ 錯体の大量合成に成功した。 Eu-COT と $\text{Eu-COT}^{\text{TM}}$ の蛍光特性を比較することで、TMS 基の導入により蛍光強度が大きく増大 (約 11 倍) することや発光波長がブルーシフトすることが明らかとなった一方で、有機溶媒に不溶で化学的な取り扱いが難しいことから、錯体の長さの評価や吸収スペクトルの測定に制限があった。現状では Eu-COT と $\text{Eu-COT}^{\text{TM}}$ とで長さが異なる可能性など、構造の不確定要素が多い物質同士を比較していることになる。1.4 節でも記述したが、 Ln^{2+} と COT^{2-} とからなる錯体は、原料がある限り無限に繋がっていく一方で、+1 価のアルカリ金属イオンを対カチオンとして導入すると、末端がアルカリ金属で終端された $\text{M}_2[\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}]$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) が生成すると考えられる。錯体の長さが短くなると、錯体間の分子間力が小さくなるために、溶解度が向上すると考えられる。そこで本章ではまず、 Eu-COT および $\text{Eu-COT}^{\text{TM}}$ の単核錯体の合成を目的とし、Li と Eu と COT の原料の比を 2:1:2 とした電子移動反応により、2 つの Li イオンを対イオンとして有する単核錯体、 $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ (1) と

$\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{r}})_2$ (**2**) の合成法を検討した。**1** と **2** を用いて Eu^{2+} イオンが 2 つの COT または COT^{r} 間でサンドイッチされた二価ユウロピウムに基づく物性を長さの効果を除いて評価し、蛍光特性に対する TMS 基の効果を検証した。

合成した化合物はどちらも有機溶媒への溶解性をもつことがわかった。元素分析と赤外・ラマン分光分析から生成物が単核のサンドイッチ錯体であることを示した。蛍光分光測定から、単核錯体においても TMS 基による蛍光バンドおよび励起バンドのブルーシフトが観測され、また蛍光量子収率の増大が見られた。溶解性の向上により測定可能となった UV-vis スペクトルと量子化学計算で得られた UV-vis スペクトルとを比較することで TMS 基の導入による光学遷移の波長シフトの原因を明らかにした。蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトル測定から TMS 基の導入による蛍光量子収率の増大が錯体の”硬さ”の向上に起因することが分かった。

4.2 単核サンドイッチ錯体の液相合成

第三章で記述した通り、液体アンモニア溶媒中で Eu 金属と COT (または COT^{r}) 分子を反応させると多層サンドイッチ錯体 $\text{Eu}(\text{COT})$ (または $\text{Eu}(\text{COT}^{\text{r}})$) が生成する。COT または COT^{r} を配位子とする単核二価ユウロピウム錯体を選択的に合成するために、Li 金属と Eu 金属、COT (または COT^{r}) を化学量論

的に反応させた。すなわち 1 当量の Eu 金属に対し、2 当量のリチウム金属と 2 当量の COT (または COT⁺) を液体アンモニア中で混合した。これと類似した合成法で Kinsley らは単核の K₂M(COT)₂ 錯体 (M=Ca, Yb) の合成に成功している。アンモニア溶媒を除去後トルエンで洗浄して DME を錯体の抽出に用いた。一般的に、ランタノイド金属と COT とからなる錯体で Li イオンをカウンターカチオンとして含む錯体には 1 つの Li イオンにつき 1 つの DME 分子が配位する。例えば、Li[Tb(COT⁺)₂][1] や Li₂(COT⁺) [2] は一つの DME 分子が Li イオンに配位していることが単結晶 X 線回折実験より明らかになっている。したがって 1 と 2 の化学組成はそれぞれ [(DME)Li]₂Eu(COT)₂ および [(DME)Li]₂Eu(COT⁺)₂ であることが期待される。

表 4-1 は ICP-AES 測定および燃焼法による 1 と 2 の元素分析の結果である。1 における Li と Eu、C、H の濃度はそれぞれ 2.3 wt%、26 wt%、52.24 wt%、6.70 wt% であり、この値は [(DME)Li]₂Eu(COT)₂ の Li (2.50 wt%) と Eu (27.4 wt%)、C (51.99 wt%)、H (6.35 wt%) の各濃度に良く一致している。同様に、2 における Li と Eu、C、H の濃度はそれぞれ 1.7 wt%、17 wt%、51.03 wt%、8.28 wt% であり、この値は [(DME)Li]₂Eu(COT⁺)₂ の Li (1.65 wt%) と Eu (18.0 wt%)、C (51.28 wt%)、H (8.13 wt%) の各濃度に良く一致している。したがって、1 と 2 の組成はそれぞれ [(DME)Li]₂Eu(COT)₂、[(DME)Li]₂Eu(COT⁺)₂

であることが明らかとなった。なお、図 4-1(a)と(b)に示すように **1** と **2** の LDI-MS スペクトルでは、 $[(DME)Li]_2Eu(COT)_2$ または $[(DME)Li]_2Eu(COT'')_2$ に由来すると考えられる $Eu(COT)_2$ の質量に対応するピークのみならず、2核3層型の $[(DME)Li]_2Eu_2(COT)_3$ または $[(DME)Li]_2Eu_2(COT'')_3$ に由来すると考えられる、 $Eu_2(COT)_3$ または $Eu_2(COT'')_3$ の質量に対応するピークが観測された。単核錯体である $[(DME)Li]_2Eu(COT)_2$ や $[(DME)Li]_2Eu(COT'')_2$ にレーザー光が照射されると真空中に蒸発された錯体が Li の乖離等を経由して、錯体同士の結合が生じ、多層化が進行したためと考えられる。

次にトルエン溶媒中における配位子交換反応で合成した錯体 **3** について評価した。この反応では DME が配位した $Li_2(COT'')$ を原料に用いており、さらに原料に含まれる Eu と COT'' の比を 1:2 としていることから、生成する錯体の組成式は $[(DME)_2Li][Eu(COT'')]_2$ であると仮説を立てた。実際に **3** に DME が含まれていることは赤外吸収スペクトルからも確認されている (4.3 節図 4-6(a))。このとき錯体中の Eu の Li の濃度はそれぞれ 18.0%, 1.65% と計算される。しかしながら、ICP-AES により求めた Eu と Li の濃度はそれぞれ 24%, 1.4% であった。よりサイズの大きい多層サンドイッチ錯体 $[(DME)Li]_2Eu_n(COT'')_{n+1}$ が試料中に含まれると、単核錯体のみの試料と比較して Eu 濃度は増加し Li 濃度は減少する。そこで LDI-MS により **3** の質量スペクトルを測定した。図 4-2(a)は負イオ

ンモードで観測した **3** の LDI-MS スペクトルである。比較のため **2** のスペクトルも合わせて図示した。**3** のスペクトルには $[\text{Eu}_n(\text{COT})_{n+1}]^-$ の質量に対応するピークが $n=8$ まで観測されている。ここで、化合物 **2** の LDI-MS スペクトルはレーザーパワーに対する依存性を示し、レーザーパワーが強いと高質量側の多層サンドイッチ錯体の組成に対応するピークが出現する(図 4-3(b))ことが分かっているが、本測定は **2** よりもレーザーパワーの低い条件で測定を行ったため、**2** と **3** のスペクトルの差は、分析方法ではなく試料に依存性があるといえる。したがってトルエン中での配位子交換反応による合成では、多層サンドイッチ錯体が多く含まれているといえる。液体アンモニアにおける Eu と Li, COT²⁻ の反応では、錯体は溶媒中で沈殿物として生成する一方、トルエン中における EuI₂ と Li₂(COT²⁻) の反応では、生成した錯体はトルエン中に溶質として維持する。トルエン中で生成した錯体は原料の EuI₂ などと反応することが可能な状態にあることから多層化が進行し、生成物に多層サンドイッチ錯体が含まれやすくなったと考えられる。ゆえにこの反応は単核錯体の合成には適していないといえる。

4.3 赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルによる構造評価

1 と **2** において Eu イオンがそれぞれ COT²⁻ または COT²⁻ にサンドイッチされた構造をとっていることを確認するために赤外吸収スペクトルおよびラマン

スペクトルの測定を行った。3章で記述したように、中性の COT と COT^{••}は反芳香族化合物であり舟形構造をとるのに対し、-2 価の電荷状態の COT²⁻と COT^{••2-}は芳香族性を有し平面環状構造を有する。COT または COT^{••}と COT²⁻または COT^{••2-}の構造の違いは赤外およびラマンスペクトルの違いに反映される。加えて環-金属-環の伸縮振動のような金属-配位子間の相互作用に関連する振動がラマンスペクトルの低波数側で評価できる。

図 4-4 には **1** と **2** の赤外吸収スペクトルを、COT と COT^{••}のスペクトル、さらに計算で得られた Li₂Eu(COT)₂, Li₂Eu(COT^{••})₂, [(DME)Li]₂(COT), [(DME)Li]₂(COT^{••})のスペクトルと合わせて示す。観測された吸収ピークとその帰属を表 4-2 に示す。

COT と **1** の赤外吸収スペクトルの明確な違いが 1700 cm⁻¹以下に確認できる。COT の IR スペクトルでは 4 つの強いピークが 627 cm⁻¹ と 671 cm⁻¹, 799 cm⁻¹, 3004 cm⁻¹ に、比較的強い 4 つのピークが 943 cm⁻¹, 1222 cm⁻¹, 1399 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ に観測されている。舟形構造の COT から平面構造の COT²⁻に構造変化すると、いくつかのピークはシフトし、別のピークは消失している。799 cm⁻¹ と 1399 cm⁻¹ に観測されたピークは (CC str. + CH bend.) に帰属される振動モードであり、これらはブルーシフトしているが、これは舟形構造では単結合であった C-C 結合の結合次数が、芳香族性を満たす平面構造に変化すると増加する

ためある。加えて、図 4-4 の”x”で示した4つのピークは COT^{2-} の対称性の向上のために赤外不活性になるモードである。したがって **1** において COT は-2 価の電荷状態で存在しているといえる。また **1** のスペクトルには、 COT の振動モードにも COT^{2-} の振動モードにも帰属されないピークが 1077 cm^{-1} (ピーク 6), 1116 cm^{-1} (ピーク 7), and 2927 cm^{-1} (ピーク 11)に観測された。計算で得られた $[(\text{DME})\text{Li}]_2(\text{COT})$ のスペクトルと比較するとピーク 6 と 7 は DME の C-O 間の伸縮振動であり、ピーク 11 は DME における C-H 間の伸縮振動と帰属できる。この事実は、第三章で議論した DME を含まない多層サンドイッチ錯体の Eu-COT の赤外スペクトル図 3-5 ではこれらのピークは観測されなかったことと矛盾ない。したがって DME 分子が **1** に含まれていることといえる。

2 の IR スペクトル (図 4-4(f)) は **2** が-2 価の電荷状態の COT^{2-} と DME 分子を含んでいることを示す。このスペクトルでは、第三章でも述べた COT^{2-} に由来する2つのピークが観測された。すなわち Si-C-C 伸縮振動に帰属される 978 cm^{-1} のピーク (ピーク 9) と C-C 伸縮振動に帰属される 1201 cm^{-1} のピーク (ピーク 14) である。加えて DME の C-O 伸縮振動に帰属される2つのピークが 1080 cm^{-1} (ピーク 12) と 1121 cm^{-1} (ピーク 13) に観測されたことから DME が **2** に含まれていることがわかる。

図 4-5 には **1** と **2** の $75\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ の波数領域におけるラマンスペクトルを COT と COT⁺ と合わせて示した。励起光には 785 nm を使用した。また計算で得られた $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ と $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^+)_2$ のスペクトルも併記した。観測された散乱ピークの波数とその帰属を表 4-3 に示した。なお、励起光に 532 nm と 632.8 nm を使用した際には蛍光による妨害の影響でラマン散乱ピークが得られなかった。

COT と **1** のスペクトルを比較すると CC 伸縮振動の波数領域である $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ と環呼吸振動の波数領域である $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ に明確な違いが現れた。 $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ の領域について COT のスペクトル (図 4-5(a)) を見ると 2 つのピークが観測されている一方で、**1** のスペクトル (図 4-5(b)) には 1 つのピークのみが観測されている。COT のスペクトルに観測された 2 つのピークは低波数側からそれぞれ単結合の C-C の伸縮振動 (1442 cm^{-1})、二重結合の C=C の伸縮振動 (1653 cm^{-1}) に帰属される。中性の COT が Eu と錯体を形成し Eu から 2 つの電子を受け取ると舟形構造から平面構造に構造変化を起こす。すると 2 つの CC 伸縮振動は 1 つの CC の伸縮振動 (1494 cm^{-1}) に縮重する。したがって **1** のスペクトルで観測されたピークが 1 つに減少した理由は、COT が -2 価の電荷状態で存在するためと結論できる。加えて、 $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測された強いピークは Eu と錯体を形成することで低波数シフトした。このピークは環呼吸振動に帰属される。

同様の構造変化は COT^{2-} と **2** の間でも見られた。図 4-6(d)(e)のように、CC 伸縮振動モードの縮重と環呼吸振動のレッドシフトが観測された。したがって赤外吸収分光とラマン分光による振動分光実験により、錯体において、中性の配位子に由来するシグナルは検出され、 COT^{2-} と COT^{2-} は -2 価の電荷状態をとることが確認された。

さらにラマンスペクトルからは、**1** と **2** が配位子-金属-配位子のサンドイッチ構造を有することが分かった。**1** (図 4-4(b)) の 97 cm^{-1} に観測されたピークは環-金属-環の伸縮振動と傾き振動が擬縮重したモードと帰属された。同様に **2** (図 (e)) の 131 cm^{-1} に観測されたピークも環-金属-環の伸縮振動と傾き振動が擬縮重したモードと帰属された。

最後に **3** の IR スペクトルと Raman スペクトルをそれぞれ図 4-6(a)と図 4-6(b) に示した。**2** のスペクトルと同様であることから、 COT^{2-} が -2 価で存在し、 COT^{2-} -Eu- COT^{2-} のサンドイッチ構造が存在することが分かった。さらに **3** においても DME に由来する吸収ピークが観測された。このことは原料の $[(\text{DME})_x\text{Li}]_2(\text{COT}^{2-})$ 中の DME が生成した錯体にも含まれることを示している。前 4.2 節で **3** には多層サンドイッチ錯体が含まれていることが明らかとなったが単核錯体で見られる環-金属-環の伸縮振動と傾き振動とが擬縮重した 131 cm^{-1} のピークの変化は観測されなかった。このことは第 3 章で扱った多層サン

ドイツ錯体 **Eu-COT**”のラマンスペクトルでもシフトが観測されなかったことと対応している。

4.4 単核サンドイッチ錯体の磁性

1 と **2** はそれぞれ $[(DME)Li]_2Eu(COT)_2$ と $[(DME)Li]_2Eu(COT'')_2$ という組成で存在し、**COT** と **COT**”は-2 価の電荷状態で存在することが分かっており、2 つの **Li** イオンをカウンターカチオンとして含むことから **Eu** は二価で存在することが予想される。**Eu** の電荷状態は第三章と同様磁気測定によって確認した。

図 4-7(a)は **1** の磁化率とその逆数の温度依存性を 6-300 K の温度範囲でプロットしたものである。加えた磁場は 1000 Oe である。これらのプロットはキュリー則を満たし、**Eu** イオンの有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 7.89 \mu_B$ と決定された。したがって **1** は 6-300 K の温度範囲で常磁性体であり、**Eu** イオンの酸化数は+2 であることがわかった。さらに **2** も同様の磁氣的振る舞いをするということがわかった。図 4-7(b)の χ_m^{-1} 対 T のプロットからこの錯体はキュリー則を満たし、有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 8.31 \mu_B$ と決定された。したがって **2** は 6-300 K において常磁性体であり、その **Eu** イオンは+2 価であることがわかった。

今回の測定では 6-300 K の温度領域においては、**1** と **2** それぞれについて錯体間の磁氣的相互作用が存在しないことが確かめられた。第三章で議論した Eu-COT と Eu-COT' の多層サンドイッチ錯体の磁気測定では強磁性体の EuO の影響により錯体の 100 K 以下の磁氣的挙動を観測することはできなかった。多層サンドイッチ錯体は Eu 金属間の磁氣的相互作用の可能性として、錯体間の Eu-Eu の磁氣的相互作用と錯体内の Eu-Eu の磁氣的相互作用の 2 種類があるが、**1** と **2** の磁気測定の結果から、多層サンドイッチ錯体において錯体間の Eu-Eu の磁氣的相互作用は無視できるものと考えられる。

4.5 X 線吸収分光による Eu イオンの電荷状態の決定

磁気測定の結果より錯体中の Eu イオンが二価の電荷状態をとることが確認されているが、有効磁気モーメントの解析からは、二価の Eu と三価の Eu の割合を決定することは困難である。より直接的に Eu の酸化数を決める手法としてここでは X 線吸収分光分析を行った。本実験で測定した試料は **3** である。図 4-8 には **3** およびその大気暴露後の試料と EuI₂、EuCl₃ の X 線吸収スペクトル (Eu L_{III} 端) を示す。試料はすべて図 2-4(b) のようにガスバリアーポリマーで保護して大気暴露を防止した。スペクトルの強度はエッジジャンプで規格化した。**3** の

吸収端は 6971 eV に存在し、 EuI_2 の吸収端とよく一致している。したがって **3** における Eu は二価状態であることが分かった。一方 **3** を大気暴露すると吸収端は 6980 eV までシフトし、 EuCl_3 とよく一致するようになる。したがって **3** は大気暴露により酸化され、その Eu イオンは完全に三価に変化することが分かった。このスペクトルの解析から少なくとも **3** における Eu イオンのうち 95% 以上の Eu が二価状態であることがわかり、またガスバリアーポリマーが大気不安定な化合物の X 線吸収分光に有用であることも同時に示すことができた。

4.6 単核サンドイッチ錯体の光吸収特性

図 4-9(a) は $15,000\text{-}35,000\text{ cm}^{-1}$ の領域における **1** と **2** の吸収スペクトルである。**1** と **2** のスペクトルにはともに $20,000\text{ cm}^{-1}$ と $24,000\text{ cm}^{-1}$ のあたりに 2 つのピークが存在し、続けて強い吸収が **1** の場合は $34,000\text{ cm}^{-1}$ に **2** の場合には $31,000\text{ cm}^{-1}$ に存在する。TMS 基の導入により、前者の 2 つのピークはブルーシフトし後者の強いピークはレッドシフトする。

これらのバンドのシフトを理解するために、 $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ および $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{T}})_2$ について時間発展密度汎関数法 (TD-DFT) により吸収スペクトルを求めた。計算で得られた $15,000\text{-}40,000\text{ cm}^{-1}$ の領域における $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$

と $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{TM}})_2$ の吸収スペクトルを図 4-9(b)に示す。図 4-9(b)に示したように、計算によれば、 $20,000 \text{ cm}^{-1}$ と $24,000 \text{ cm}^{-1}$ のピークは $\text{Eu}(4f)$ から $\text{Li}(2s)$ と $\text{Eu}(5d_\sigma)$ への電子遷移に由来する。ここで $\sigma, \pi, \delta, \phi$ の表記は結合軸を量子化軸とする $5d$ 軌道や π 軌道の角運動量を示す。実験的に観測された TMS 基の導入によるブルーシフトは計算のスペクトルにおいても観測された。図 4-10 に示すように、TMS 基の導入により $4f$ 軌道は 0.24 eV (1900 cm^{-1}) ほど安定化している一方で、 $\text{Li}(s)$ と $5d_\sigma$ 軌道の軌道エネルギーの変化量は 0.1 eV 以下であった。このことは静電的な効果によって説明できる。自然結合軌道解析によれば、TMS 基から C8 環へ $0.5e$ の電子供与が確認され、Eu の価電子軌道の正電荷は $0.02 e$ だけ増加していることがわかった。一方で Li の電荷はほとんど変化していない。この Eu の価電子軌道の正電荷の増加が $4f$ 軌道を 0.24 eV だけ安定化させたものと考えられる。一方でより外側に存在する Eu の $5d_\sigma$ 軌道は Eu の正電荷の増加による安定化だけでなく、COT の負電荷の増加に伴う静電反発の増加による不安定化も起こりうる。したがって TMS 基の導入による $5d_\sigma$ 軌道の軌道エネルギーの変化は小さくなる。この解析結果は $20,000 \text{ cm}^{-1}$ と $24,000 \text{ cm}^{-1}$ の 2 つのピークのシフトをよく説明している。一方で図 4-9(a)のように高エネルギー側の領域では TMS 基の導入による $34,000 \text{ cm}^{-1}$ から $31,000 \text{ cm}^{-1}$ へのレッドシフトが観測されたが、図 4-9(b)のようにこのシフトは計算でも再現された。実験的に

観測された $34,000\text{ cm}^{-1}$ と $31,000\text{ cm}^{-1}$ のピークは計算のスペクトルとの比較により、Eu(4f)から Eu(5d_δ)-COT(π_δ)への遷移と Eu(4f)から Eu(5d_π)-COT(π_π)への遷移の両方またはどちらかの吸収と帰属した。図 4-10 に示すように Eu(5d_δ)-COT(π_δ)と Eu(5d_π)-COT(π_π)は TMS 基の導入により分裂し、その中で最も安定な軌道 (それぞれ*1, *2 と記した) は少なくとも 0.36 eV 安定化している。この安定化は π 軌道の空間分布の拡がり TMS 基まで広がったことに基づくものと考えられる (図 4-11)。Eu(5d_δ)-COT(π_δ)と Eu(5d_δ)-COT(π_δ)の安定化は 4f 軌道の安定化よりも大きいため、**2** に観測された強いピークは **1** に観測されたピークと比較してレッドシフトしたといえる。

錯体の光吸収特性をより定性的に理解するために、Li₂Eu(COT)₂ 錯体の分子軌道準位図を図 4-12 に示した。上で議論した通り、COT は-2 価の電荷状態をとっている。D_{8h} の対称性において COT 配位子の 8 つの π 分子軌道は非縮重の π_σ, 二重縮重した π_π, π_δ, π_φそして非縮重の π_γと記述できる。したがって COT²⁻の価電子の配置は π_σ² π_π⁴ π_δ⁴ と表現することができる。Eu²⁺と Li⁺(COT²⁻)配位子とが相互作用すると Eu²⁺の空軌道である 5d 軌道は COT の π_σ, π_π, π_δ 軌道の影響により不安定化しかつ 5d_σと 5d_π, 5d_δに縮重が解ける。さらに Eu の 4f_δ軌道は、配位子の π_δ軌道と相互作用することにより結合性軌道 (4f_δ) と反結合性軌道 (4f_δ^{*}) に分裂する。ここで 4f_δと 4f_δ^{*}の分子軌道の空間分布を図 4-13 に示す。したがっ

て $4f_8^*$ 軌道が最高被占有分子軌道 (HOMO) となり、 $4f_{\sigma,\pi,\phi}$ が HOMO の一つ下の分子軌道 (next HOMO; HOMO-1) となる。**1** の UV-vis 吸収スペクトルでは $20,000\text{ cm}^{-1}$ と $24,000\text{ cm}^{-1}$ の軌道は $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d_{\sigma}^1$ 遷移と $4f^7 \rightarrow \text{Li}(s)$ 遷移が混ざった遷移であり、続く強い吸収が $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d_{\pi}^1 / 4f^6 5d_{\delta}^1$ への遷移である。

4.7 単核サンドイッチ錯体の蛍光特性

図 4-14 に示すように、**1** と **2** のトルエン溶液 350 nm の UV 光を照射するとそれぞれ赤色、橙色の発光を示す。図 4-15 はトルエン溶液中における **1** と **2** の蛍光励起スペクトルおよび発光スペクトルである。ここで発光スペクトルの励起光には 485 nm を使用し、励起スペクトルの検出光は **1** では 620 nm を **2** では 595 nm を選択した。励起スペクトルに注目すると **1** と **2** はともに $18,000\text{-}29,000\text{ cm}^{-1}$ の領域に少なくとも 3 つ以上のピークが存在する。低エネルギー側からみて第一ピークと第二ピークは、**1** の場合は 486 nm ($20,600\text{ cm}^{-1}$) と 426 nm ($23,500\text{ cm}^{-1}$) に存在し、**2** の場合は 477 nm ($21,000\text{ cm}^{-1}$) と 420 nm ($23,800\text{ cm}^{-1}$) に存在する。この励起スペクトルは UV-vis スペクトルと良く対応していることから第一ピークと第二ピークは $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d_{\sigma}^1$ 遷移と $4f^7 \rightarrow \text{Li}(s)$ 遷移の混ざったものと考えられる。TMS 基の導入により $4f^6 5d_{\sigma}^1 \rightarrow 4f^7$ の発

光バンドと $4f^7 \rightarrow 4f^65d_{\sigma}^1$ の励起バンドがそれぞれ 400 cm^{-1} および 300 cm^{-1} だけブルーシフトしている。さらに $26,000 \text{ cm}^{-1}$ 以上の励起バンドは $4f^7 \rightarrow 4f^65d_{\delta}^1$ と $4f^7 \rightarrow 4f^65d_{\pi}^1$ の励起に対応する。

485 nm ($20,600 \text{ cm}^{-1}$) で励起した **1** と **2** の発光バンドはそれぞれ 623 nm ($16,000 \text{ cm}^{-1}$) と 594 nm ($16,700 \text{ cm}^{-1}$) に位置し、その半値全幅 (full width at half maximum; FWHM) は $2,400 \text{ cm}^{-1}$ と $1,800 \text{ cm}^{-1}$ であった。発光バンドは $4f^65d_{\sigma}^1 \rightarrow 4f^7$ に帰属できることから、**1** と **2** のストークスシフトは $4,600 \text{ cm}^{-1}$ および $4,300 \text{ cm}^{-1}$ と決定した。**1** の発光バンドの幅とストークスシフトの値はともに **2** のものよりも大きい。このことは電子基底状態と電子励起状態の構造変化の大きさが **2** よりも **1** の方が大きいことを意味する (図 4-16)。Eu²⁺の化合物において、 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ の電子遷移が起こると、電子雲がより拡大するために Eu²⁺とこれを囲むアニオン性配位子の原子間に働くクーロン力がより強くなりそれらの間の距離は電子基底状態よりも電子励起状態の方が短くなることが知られている[3]。したがって TMS 基導入によってストークスシフトとバンド幅が変化したことは、TMS 基導入により Eu²⁺と COT²⁻間の距離の短縮が抑制されていることを強く示唆している。実際、嵩高い TMS 基は Eu²⁺イオンをサンドイッチしている 2 つの COT²⁻同士が近づくことを抑制することが期待されるため、構造変化を抑制することと良く対応している。

立体的な効果と同様、TMS 基の電子的な効果もストークスシフトやバンド幅の変化に寄与した可能性がある。TMS 基は COT に対して電子供与するために Eu^{2+} と COT^{2-} の間のクーロン相互作用は増大するものと考えられる。これにより Eu^{2+} と COT^{2-} の間の構造がより接近した構造をとることにより、構造変化が抑制された可能性がある。

TMS 基は蛍光量子収率を大きく増大させることに寄与することが分かった。表 4-4 に示す通り、トルエン溶液における **1** と **2** の量子収率(Φ_f)はそれぞれ 2.4% と 21%であり、TMS 基の導入により約 9 倍も増大することを明らかにした。

量子収率の増大の原因として考えられることは TMS 基を含む錯体の構造の硬さ、すなわち電子基底状態と電子励起状態の構造変化 ΔR が起こりにくいことがあげられる[4]。電子励起状態から電子基底状態への緩和過程としては、輻射緩和の蛍光の他に、無輻射緩和の内部転換がある(図 4-17)。無輻射緩和速度は電子基底状態と電子励起状態の波動関数の重なりに依存する。電子基底状態の高次の振動励起状態の波動関数は、折り返し点付近で最も大きな振幅を持つため(図 4-18)、電子基底状態と電子励起状態の構造変化 ΔR が大きいほど、無輻射速度は増大する。さらに、電子励起状態にある Eu^{2+} の発光中心が電子基底状態と電子励起状態の曲線の交点まで熱的に活性化されると、内部転換の速度が非常に速くなるため、無輻射失活が効率的に起こるようになる。構造変化が

大きいほどこの失活温度は低くなる。逆に構造変化の抑制により内部転換速度が遅くなるため電子励起状態から電子基底状態への輻射過程による緩和が起りやすくなる。

前述したように、電子励起において **2** の構造変化の大きさは、**1** のそれと比べて小さい値をとっており、量子収率は **2** の方が **1** よりも大きい値をとっている。

Harder らが合成した、デカアリルユウロポセン (Eu(4-*n*Bu-C₆H₄)₅-cyclopentadienyl)₂) は 45% もの高い蛍光量子収率を有している[5] が、非常に嵩高い配位子が電子励起状態における Eu²⁺ と配位子間の距離の変化を抑制しているものと考えられる。

TMS 基の導入により蛍光量子収率が增大した原因の可能性としては他に、TMS 基の導入により錯体の対称性が低下したことが考えられる。しかしながら **1** と **2** で電子遷移確率はほとんど同じである可能性が高いことを、モル吸光係数の比較から明らかにした (図 4-19)。第一吸収バンドのモル吸光係数を比較すると **1** は 332 M⁻¹cm⁻¹ (@ 486 nm)、**2** は 329 M⁻¹cm⁻¹ (@ 477 nm) とほとんど同じ値をとる。対称性による電子遷移の制限は電子励起と蛍光とで違いはないと考えられるため、対称性の低下による電子遷移確率の変化は特になく、量子収率の増大にはほとんど関与していないことを明らかにした。

4.8 結論

本章では、溶媒に可溶性単核サンドイッチ錯体 $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ と $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{TMS}})_2$ (それぞれ **1** と **2** とした) の合成を目的として、アルカリ金属でサンドイッチ錯体を終端するという発想のもと、Li と Eu、COT (または COT^{TMS}) の原料の比を 2:1:2 とした電子移動反応を行った。ICP-AES および LDI-MS による組成分析の結果から **1** と **2** はそれぞれ $[(\text{DME})\text{Li}]_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ および $[(\text{DME})\text{Li}]_2\text{Eu}(\text{COT}^{\text{TMS}})_2$ の組成の単核錯体であることを明らかにした。赤外スペクトルおよびラマンスペクトルは **1** と **2** がそれぞれ $\text{COT}^{2-}\text{-Eu}^{2+}\text{-COT}^{2-}$ 及び $\text{COT}^{\text{TMS}2-}\text{-Eu}^{2+}\text{-COT}^{\text{TMS}2-}$ のサンドイッチ構造を有することが明らかとなった。磁気測定の結果から **1** と **2** における Eu は二価をとることが確認された。**1** と **2** の紫外可視吸収スペクトルの比較から、TMS 基が吸収波長を変化させることが分かった。量子化学計算によれば、第一吸収バンドの電子遷移は $\text{Eu}(4f) \rightarrow \text{Eu}(5d)$ および $\text{Eu}(4f) \rightarrow \text{Li}(2s)$ の配置混合で説明できるが、この TMS 基の導入によりこの電子遷移エネルギーが増加したのは、 Eu^{2+} イオンのカチオン性が向上した結果、 $4f$ 軌道が $5d$ 軌道に比べて相対的に安定化したためであることがわかった。**1** と **2** のトルエン溶液はそれぞれ赤色および橙色の発光を示し、蛍光量子収率は **1** (2.4%) と **2** (21%) とで大きく異なることがわかった。TMS 基導入による蛍光量子収率の増大は、電子基底状態と電子励起状態との構造変化の抑制で説明できる。

4.9 参考文献

1. Lorenz, V.; Edelmann, A.; Blaurock, S.; Freise, F.; Edelmann, F. T. A Surprising Solvent Effect on The Crystal Structure of an Anionic Lanthanide Sandwich Complex *Organometallics* **2007**, *26*, 6681–6683.
2. P. Poremba, H. Schmidt, M. Noltemeyer, F. Edelmann, Preparation and Structural Characterization of the Dilithium 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenide Bis(dimethoxyethane) Adduct. *Organometallic* **1998**, *17*, 986.
3. Blasse, G. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4*; Gschneidner Jr., K. A., Ed.; North-Holland, Amsterdam, 1979; p. 237.
4. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag, 1994.
5. Harder, S.; Naglav, D.; Ruspic, C.; Wickleder, C.; Adlung, M.; Hermes, W.; Eul, M.; Pöttgen, R.; Rego, D. B.; Poineau, F.; Czerwinski, K. R.; Herber, R. H.; Nowik, I. Physical Properties of Superbulky Lanthanide Metallocenes: Synthesis and Extraordinary Luminescence Of [Eu(II)

(Cp^(BIG))₂] (Cp^(BIG) = (4-*n*Bu-C₆H₄)₅-Cyclopentadienyl). *Chem. A Eur. J.*

2013, 19, 12272–12280.

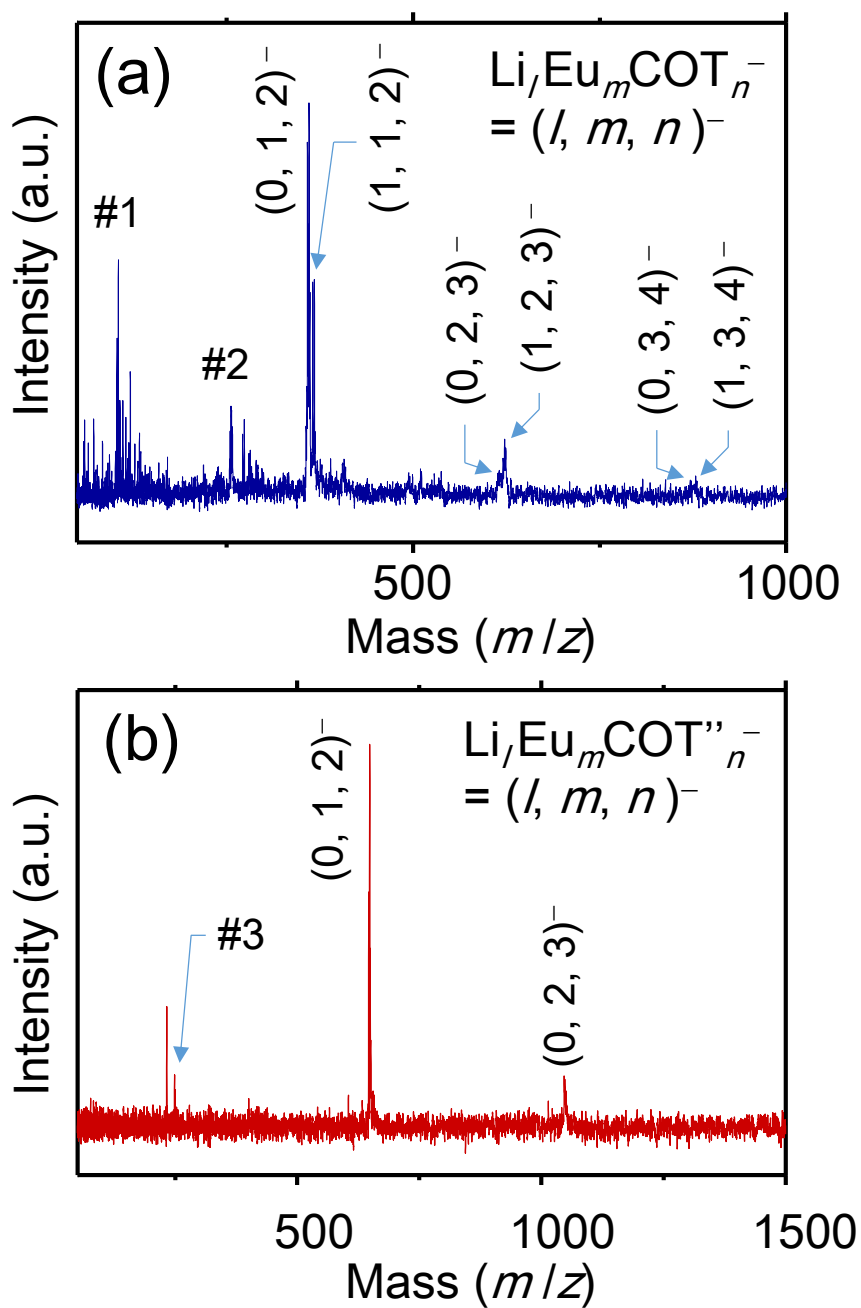


図 4-1 サンドイッチ錯体(a)1 と(b)2 の負イオン LDI-TOF-MS スペクトル。 (l, n, m) で記したラベルは Li と Eu と COT または COT'' の原子数を表す。#1, #2, #3 はそれぞれ COT^- , $\text{Eu}(\text{COT})^-$, COT''^- を示す。

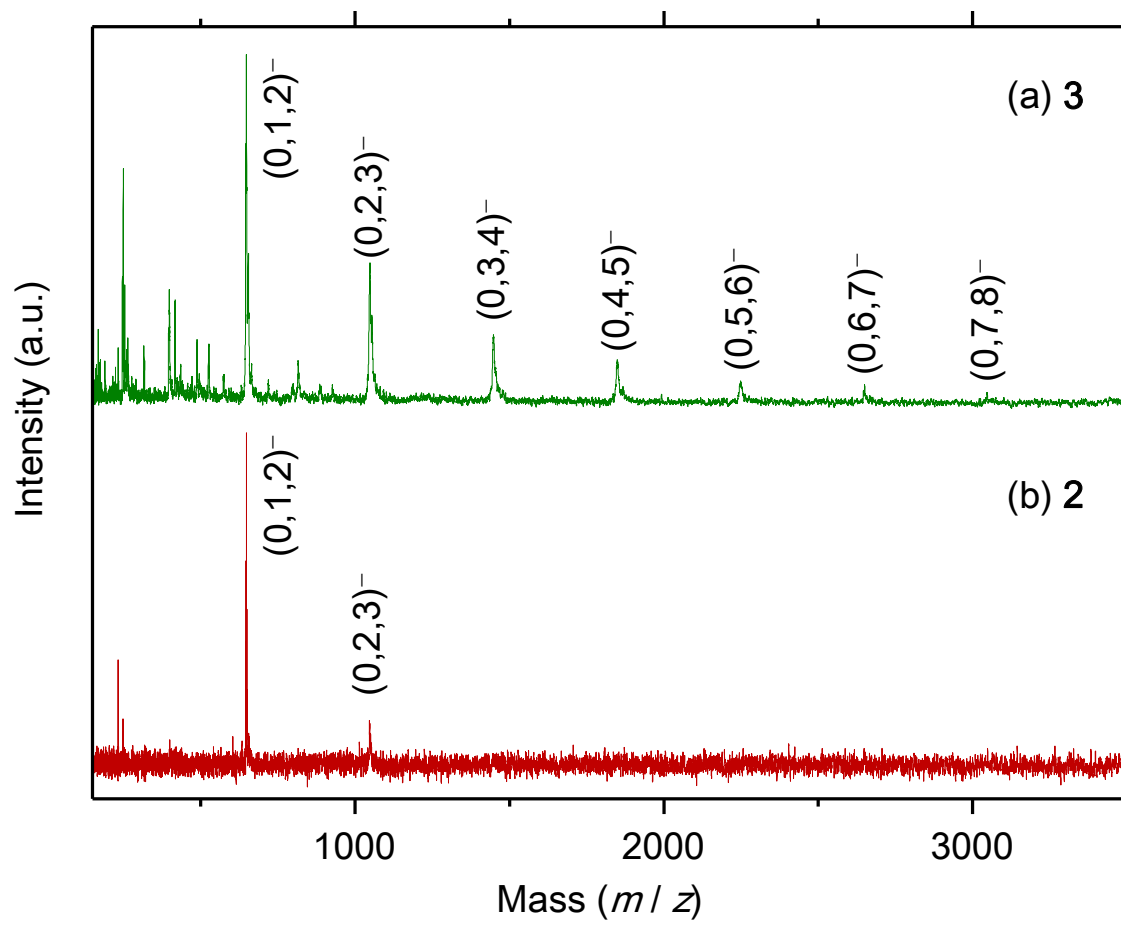


図 4-2 サンドイッチ錯体(a)3 と(b)2 の負イオン LDI-TOF-MS スペクトル。

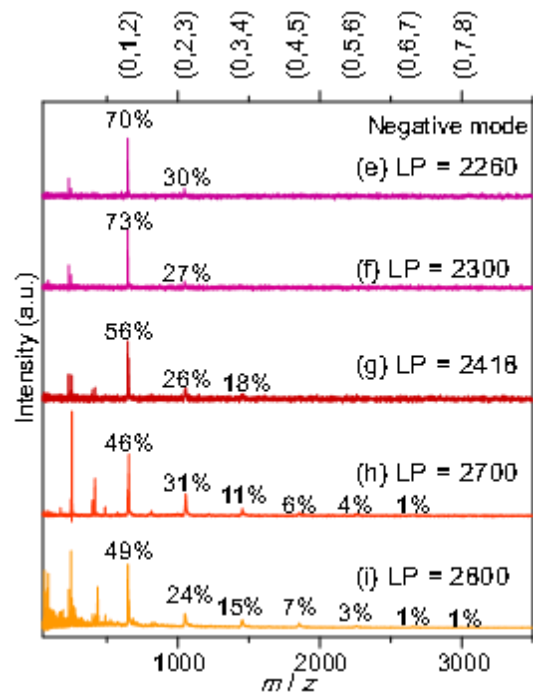
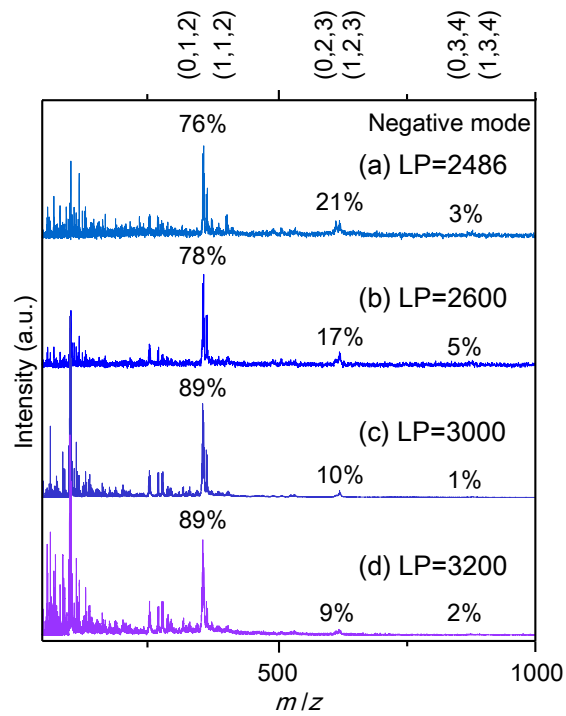


図 4-3 1(a)-(d)と 2(e)-(i)の負イオン LDI-TOF-MS スペクトルのレーザーパワー依存性。 (l, n, m) で記したラベルは Li と Eu と COT または COT[™]の原子数を表す。

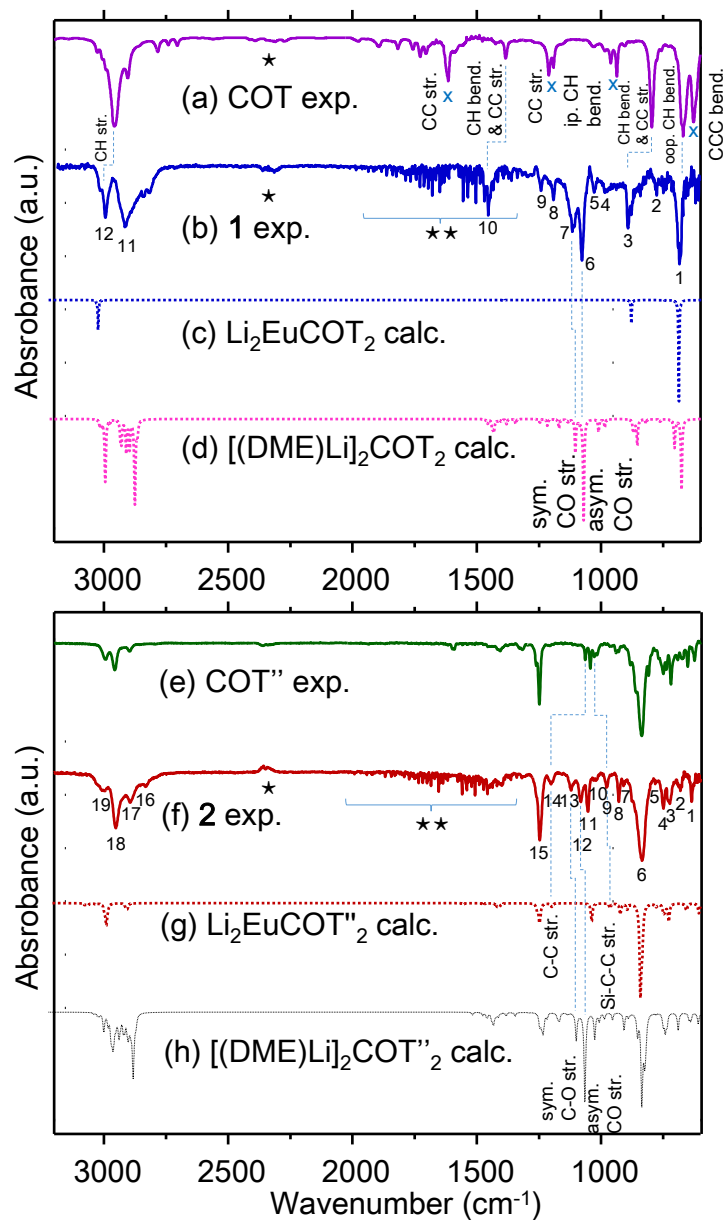


図 4-4 実験的に得られた(a) COT と(b) 1, (e) COT'', (f) 2 の赤外吸収スペクトルと計算で得られた(c) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) と(d) $[(\text{DME})\text{Li}]_2(\text{COT}'')$ (B3LYP/6-311G**, スケールファクター:0.96) (g) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}'')$ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) (h) $[(\text{DME})\text{Li}]_2(\text{COT}'')$ (B3LYP/6-311G**, スケールファクター:0.96) の赤外吸収スペクトル。*と**はそれぞれ、 CO_2 、 H_2O の吸収に由来する。

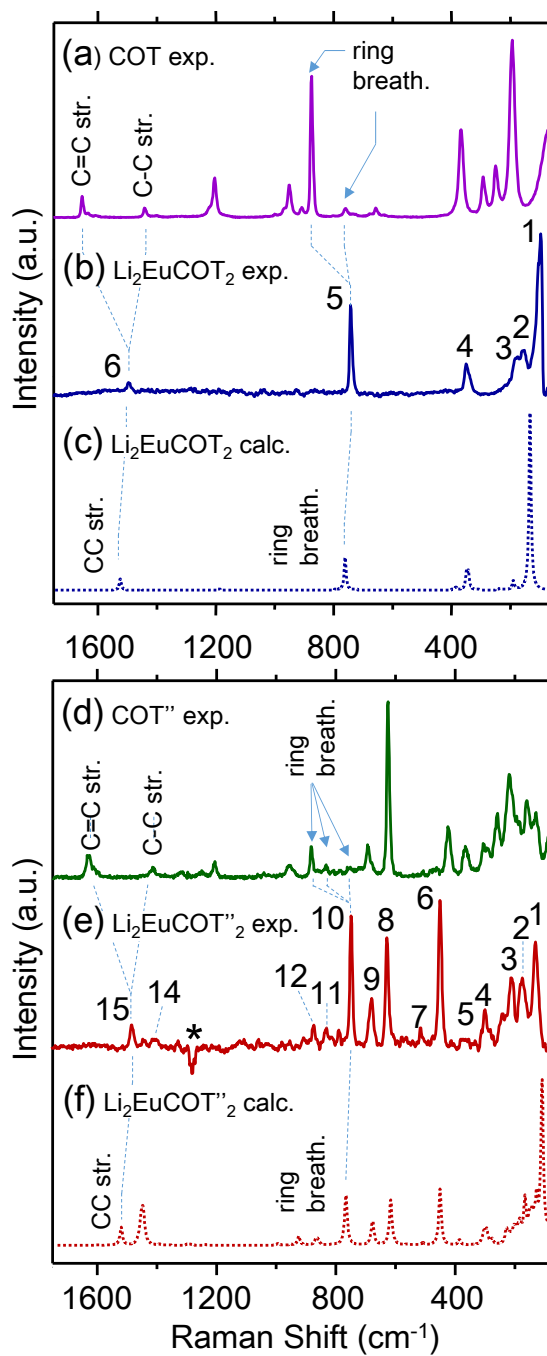


図 4-5 実験的に得られた(a) COT と(b) 1, (d) COT'', (e) 2 のラマンスペクトルと計算で得られた(c) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) と(d) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}'')_2$ (B3LYP/def-SV(P), スケールファクター:0.97) のラマンスペクトル。*はキャピラリー由来。

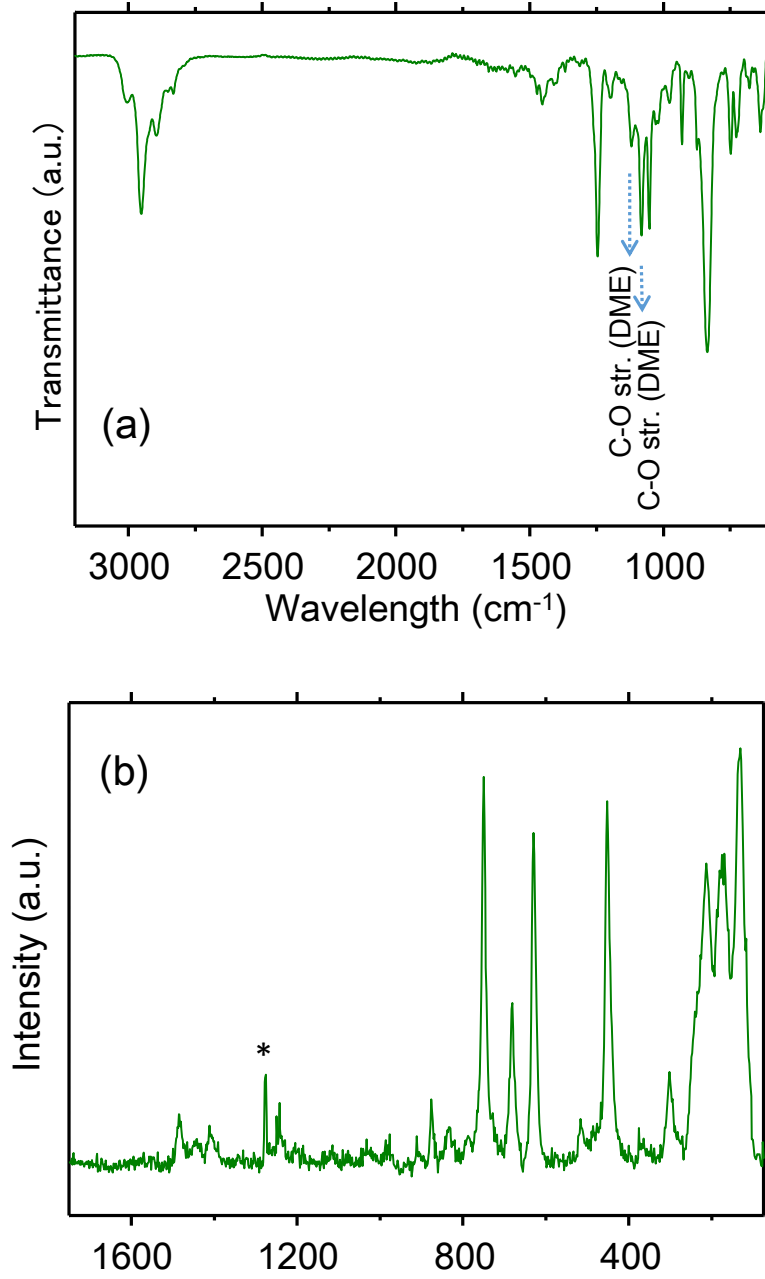


図 4-6 3 の(a)赤外吸収スペクトルと(b)ラマンスペクトル。*はキャピラリー由来。

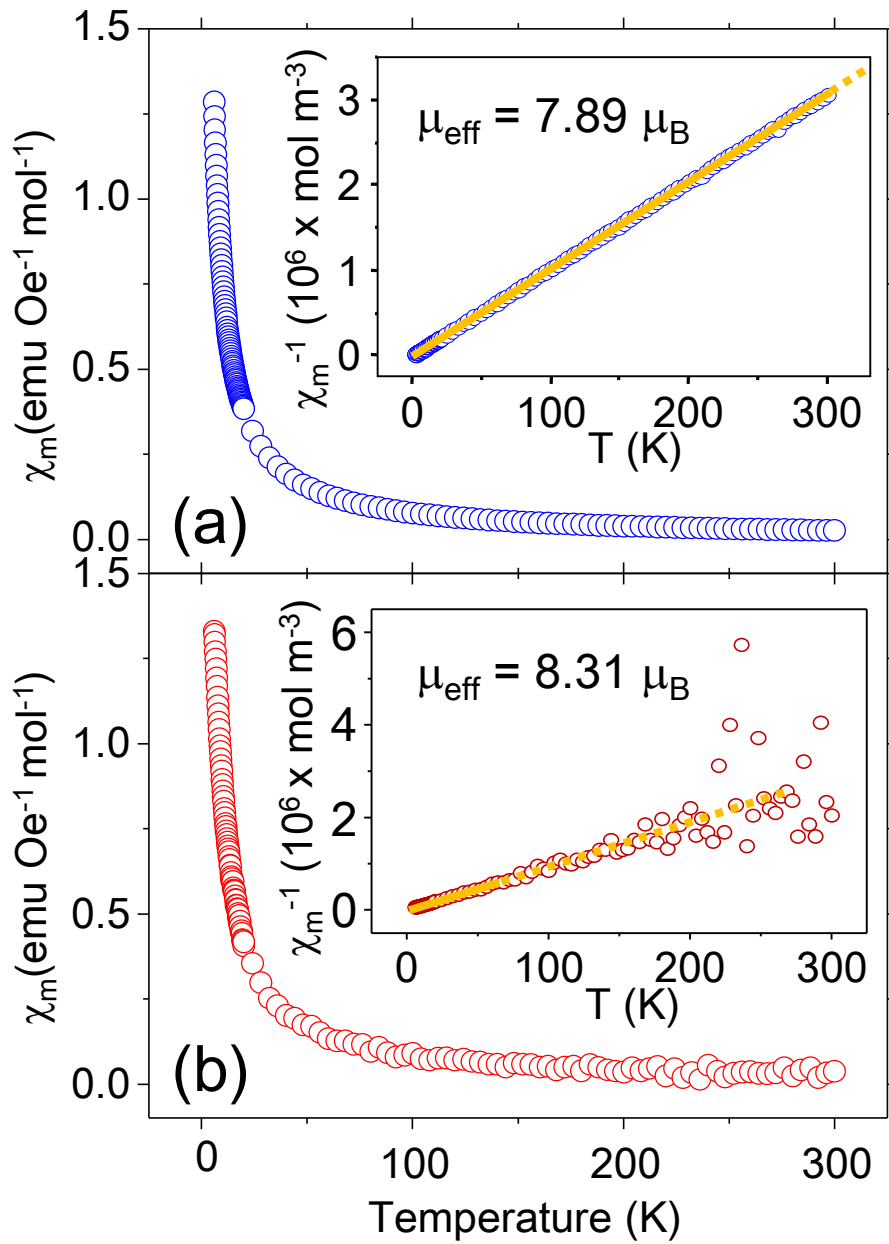


図 4-7 6-300 K におけるモル磁化率プロット。(Inset) 6-300 K におけるモル磁化率の逆数をプロットしたもの。直線の傾きから **1** と **2** における Eu イオンの有効磁気モーメントがそれぞれ $7.89 \mu_B$, $8.31 \mu_B$ と決定した。**2** において高温領域でプロットが不規則になっている理由は、装置の感度が低下していたためである。

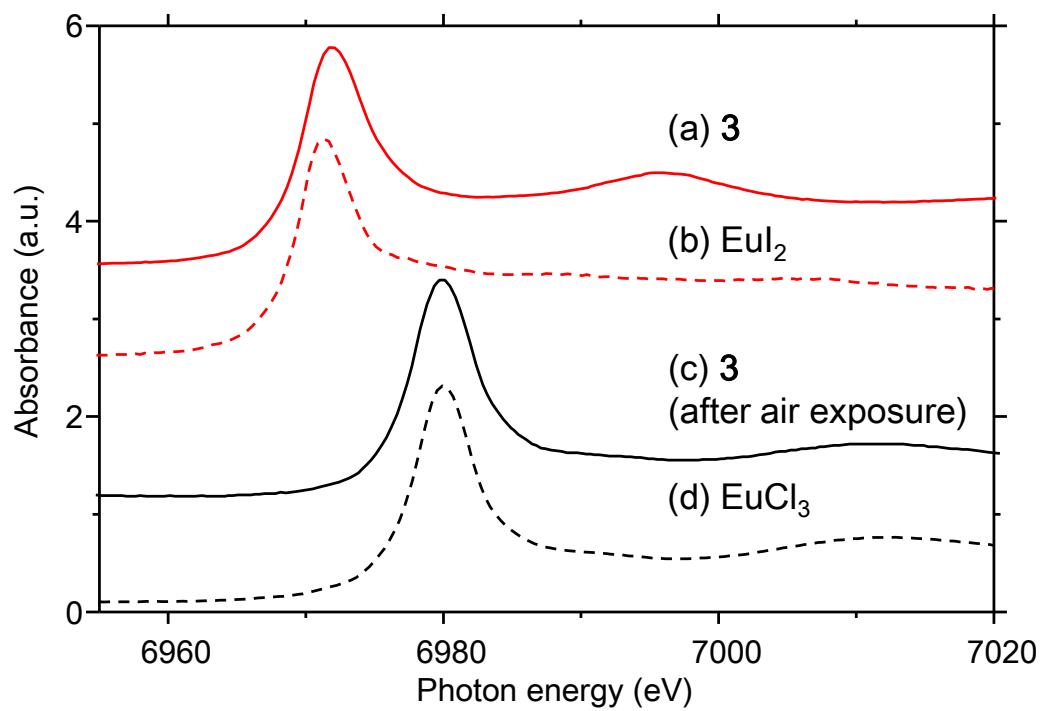


図 4-8 (a) **3** と(c)大気暴露後の **3** および(b) EuI_2 と(d) EuCl_2 の X 線吸収スペクトル。

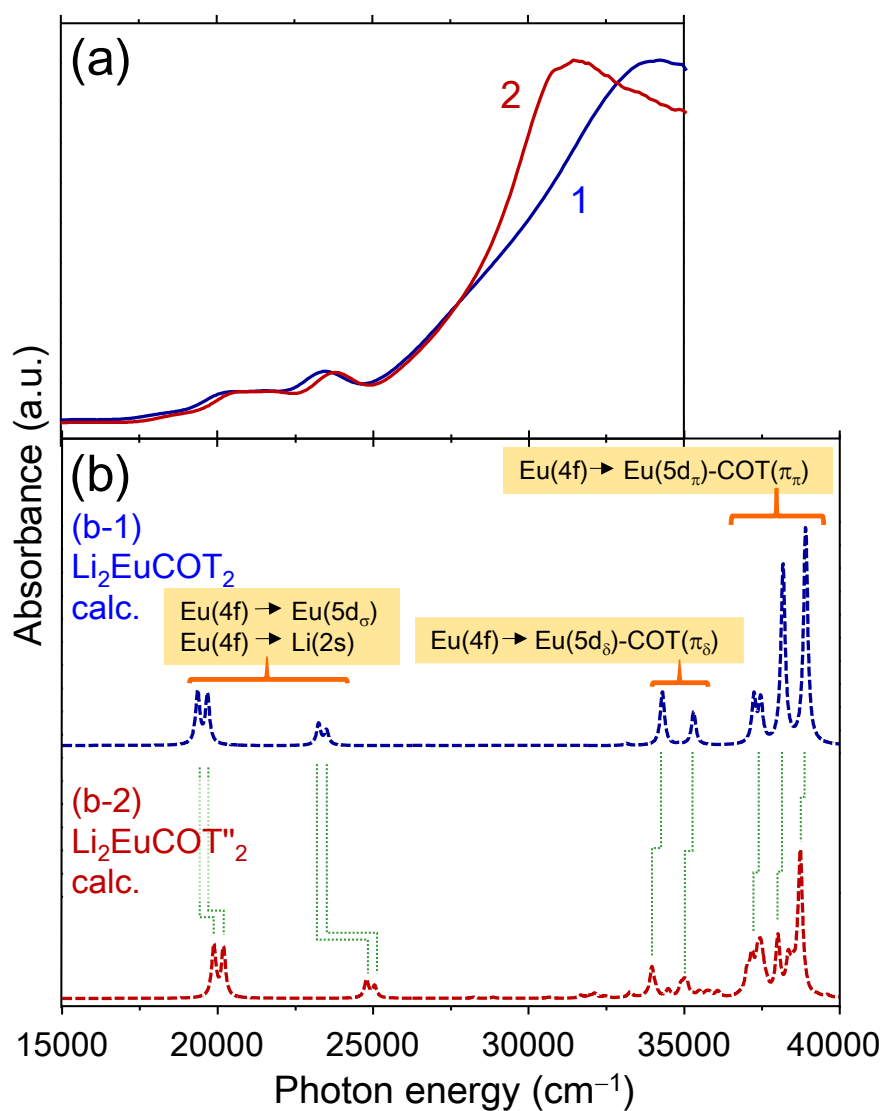


図 4-9 (a) 1 と 2 のトルエン:THF =50:1 溶液の紫外可視吸収スペクトル。(b) 時間依存密度汎関数法で求めた(b-1) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ と(b-2) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}'')_2$ のスペクトル。

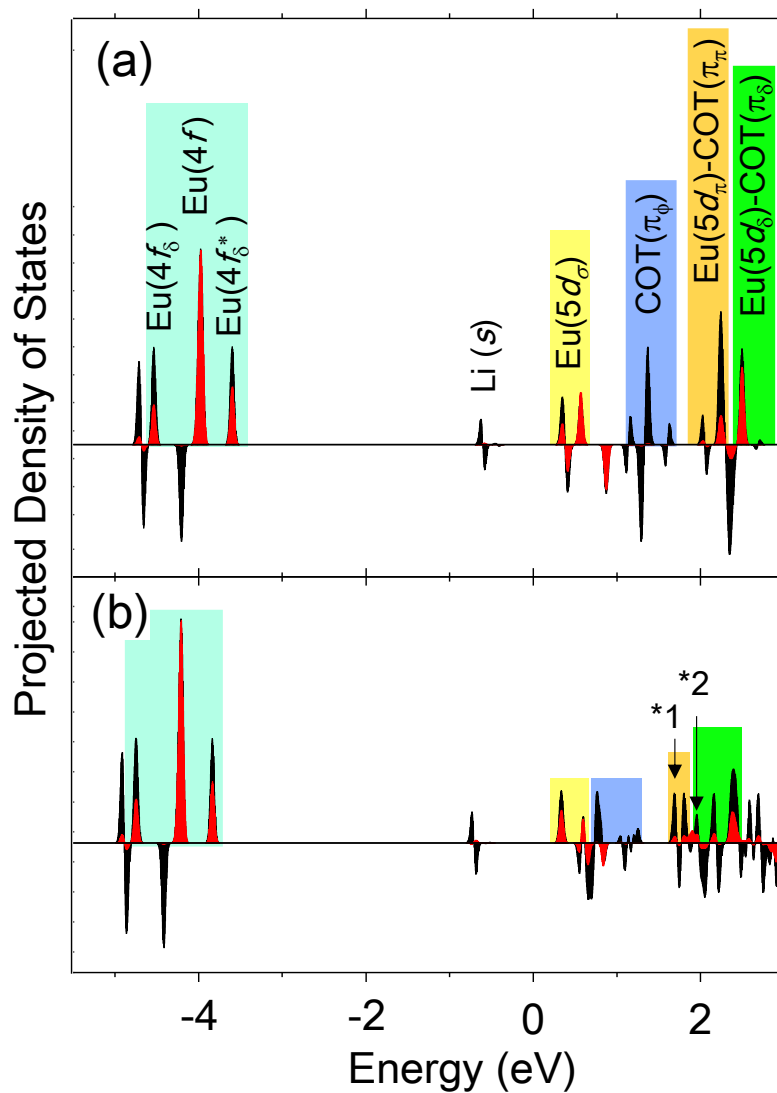
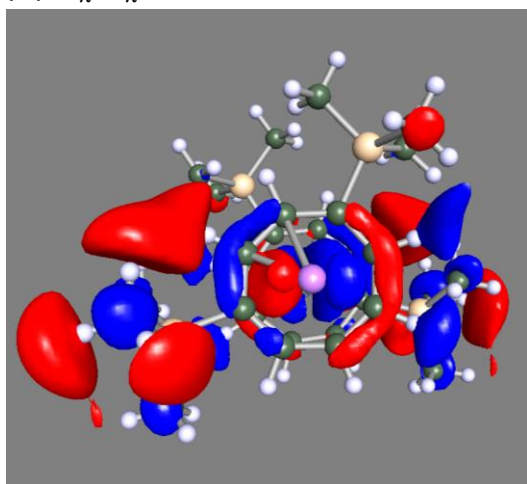
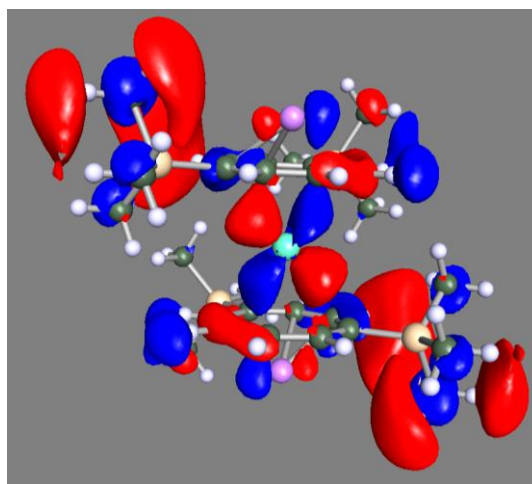


図 4-10 -5.5 から 3.0 eV の領域における(a) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT})_2$ と (b) $\text{Li}_2\text{Eu}(\text{COT}'')_2$ の状態密度。電子状態の帰属を記載する。上向きは α スピンと下向きは β スピンの密度を示す。*1 と *2 を占める分子軌道の空間分布を図 4-11 に示した。

(a) $d_{\pi}-\pi_{\pi}$

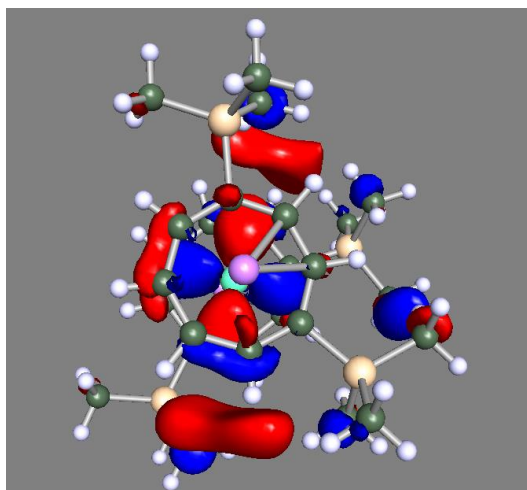


Top view

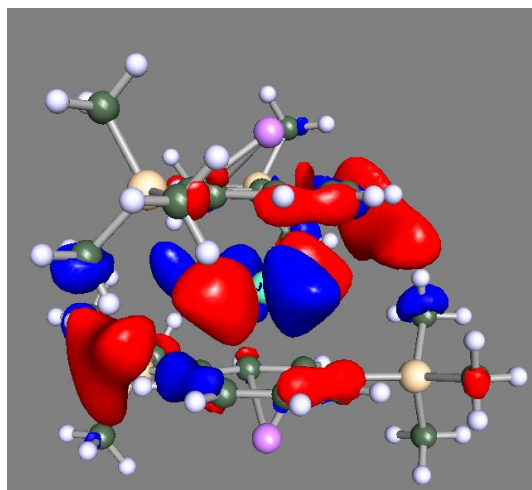


side view

(b) $d_{\delta}-\pi_{\delta}$



Top view



side view

図 4-11 図 4-10 における(a)*1 と(b)*2 を占める分子軌道の空間分布。
Eu(d_{π})-COT(π_{π})および Eu(d_{δ})-COT(π_{δ})からなる波動関数が TMS 基まで広がっ
ていることが明らかとなった。

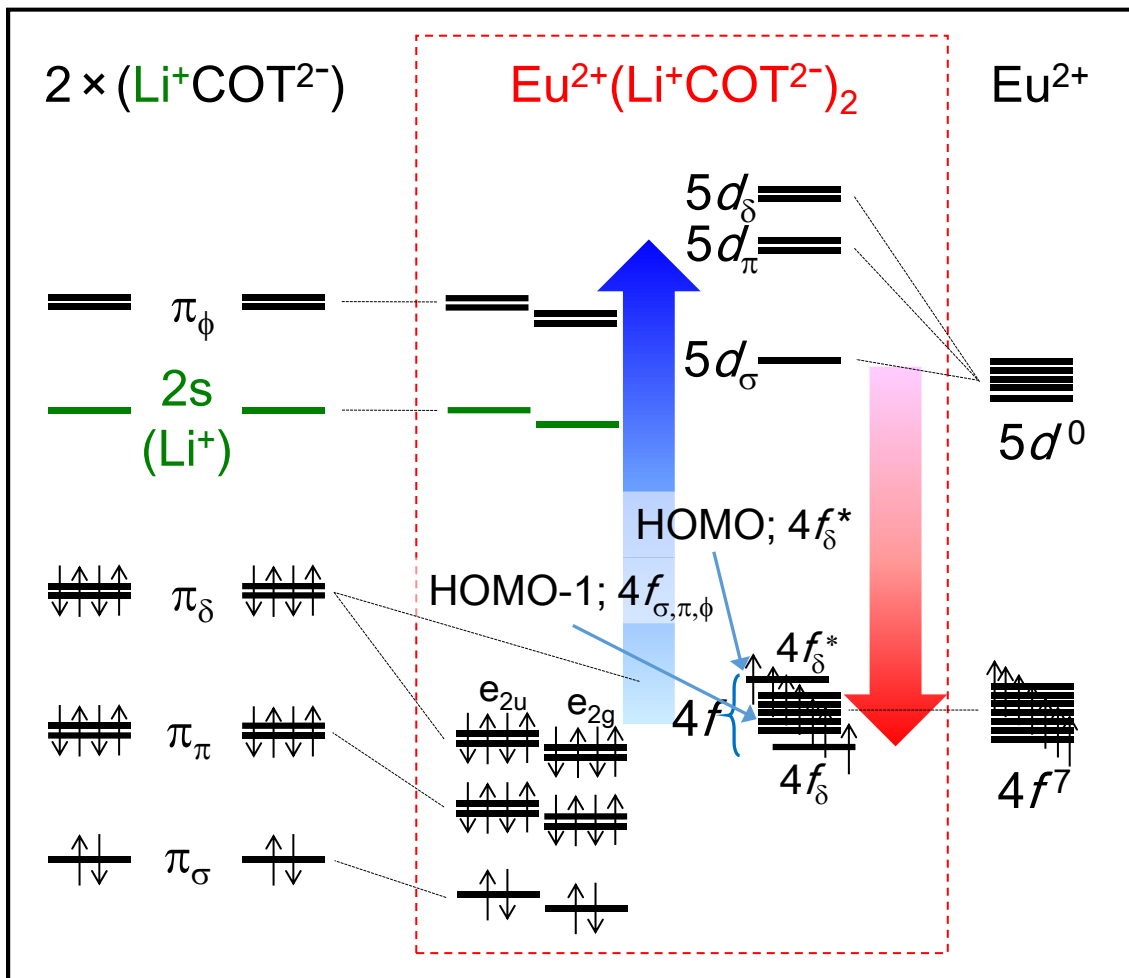
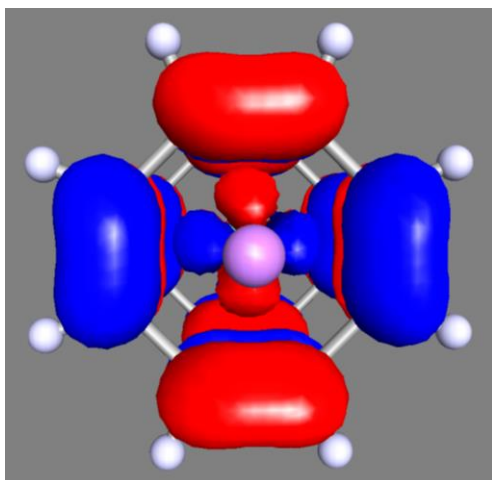
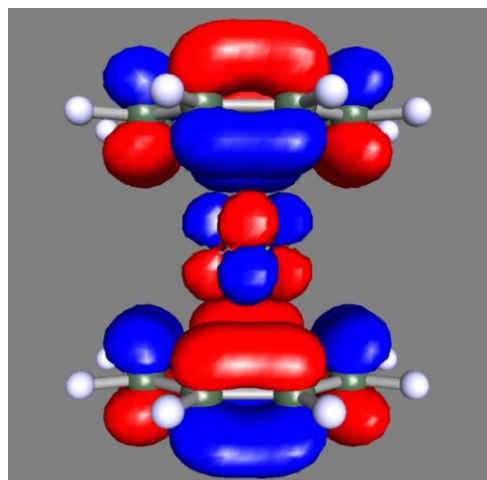


図 4-12 $\text{Eu}(\text{LiCOT})_2$ の分子軌道準位図。左は 2 つの (LiCOT) 配位子を示し右側は Eu^{2+} を示す。

(a) $4f_{\delta}^*$

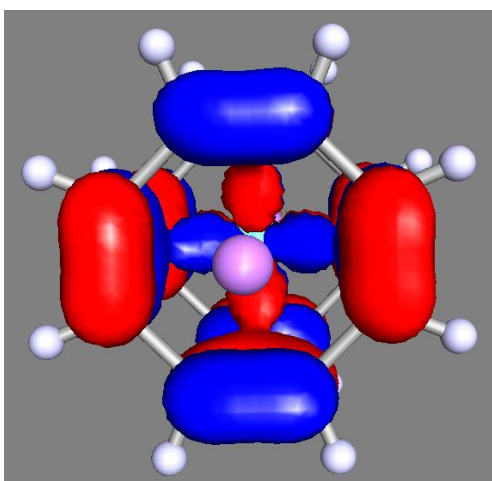


Top view

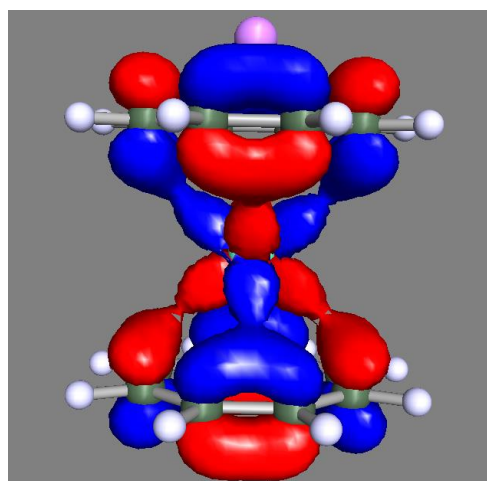


side view

(b) $4f_{\delta}$



Top view



side view

図 4-13 $4f_{\delta}$ 軌道と $4f_{\delta}^*$ 軌道の分子軌道の空間分布。

(a) 1



(b) 2



図 4-14 UV 光(350 nm)照射時の(a)1 と(b)2 の写真

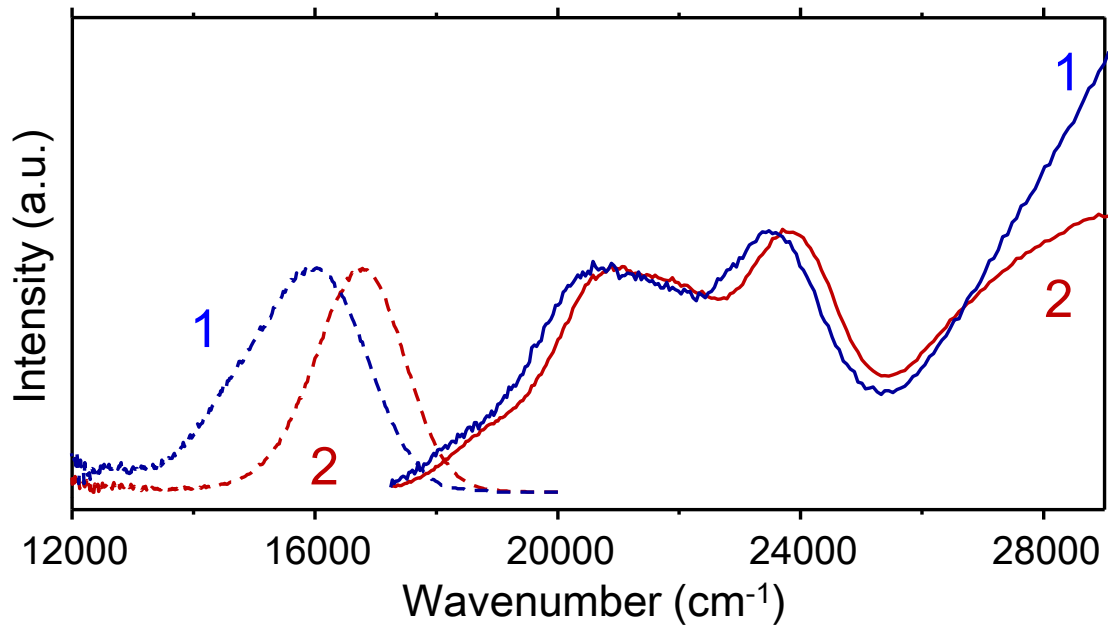


図 4-15 トルエン溶液中における 1 と 2 の蛍光スペクトル(点線)および蛍光励起スペクトル(実線)。発光スペクトルは 485 nm ($20,600 \text{ cm}^{-1}$)の励起光を使用して得られた。一方、励起スペクトルは 620 nm ($16,100 \text{ cm}^{-1}$)で検出した。

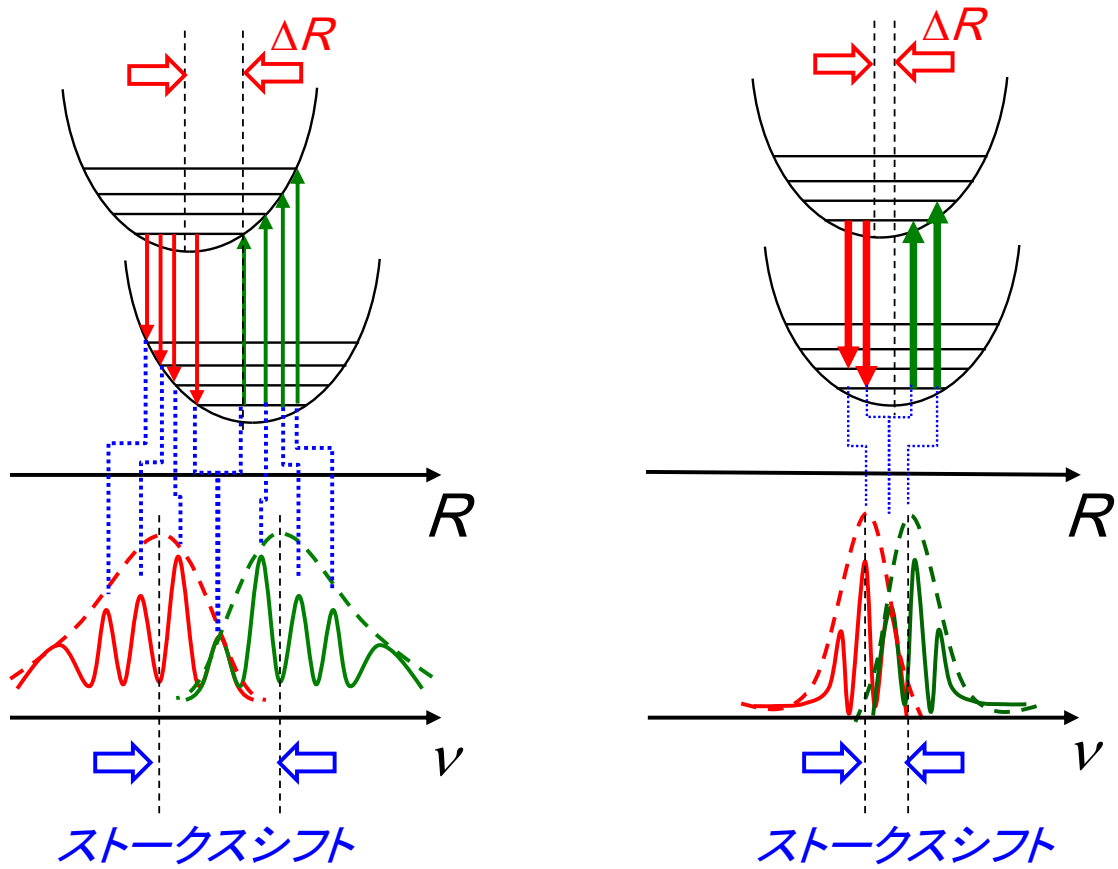


図 4-16 構造変化 ΔR と発光バンド幅、ストークスシフトの大きさの関係。

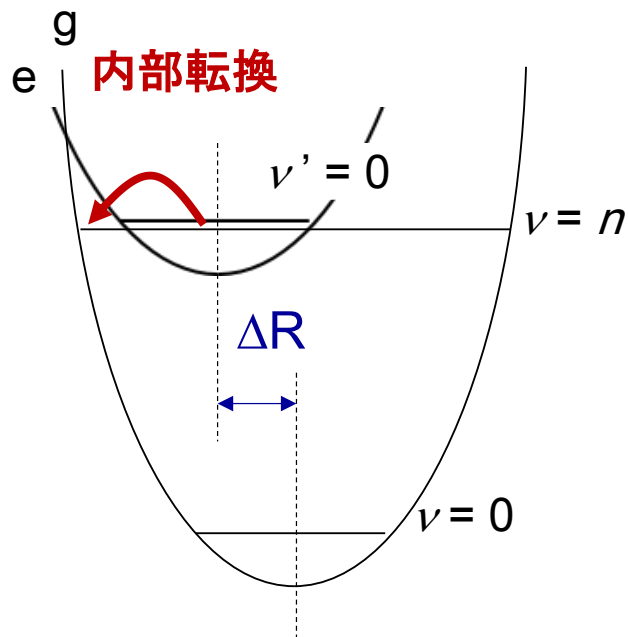


図 4-17 内部転換による電子励起状態(e)から電子基底状態(g)への緩和。

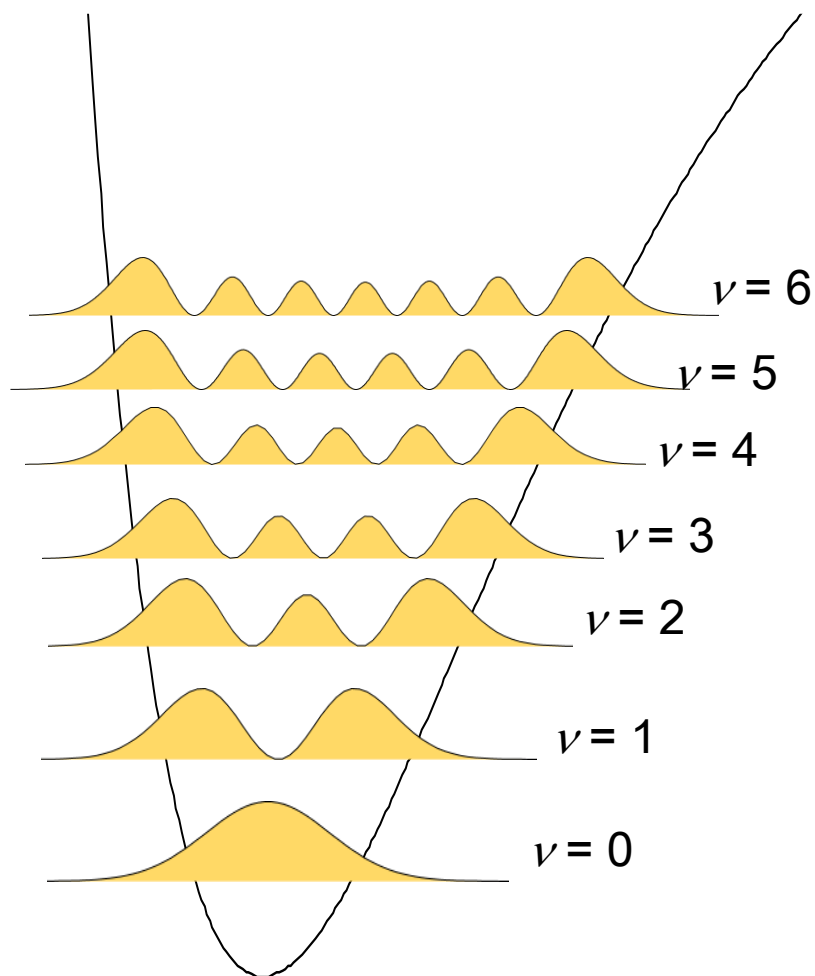


図 4-18 調和振動子の各固有状態の確率振幅。より高次の振動状態ほどポテンシャルの壁付近の確率振幅が大きくなる。

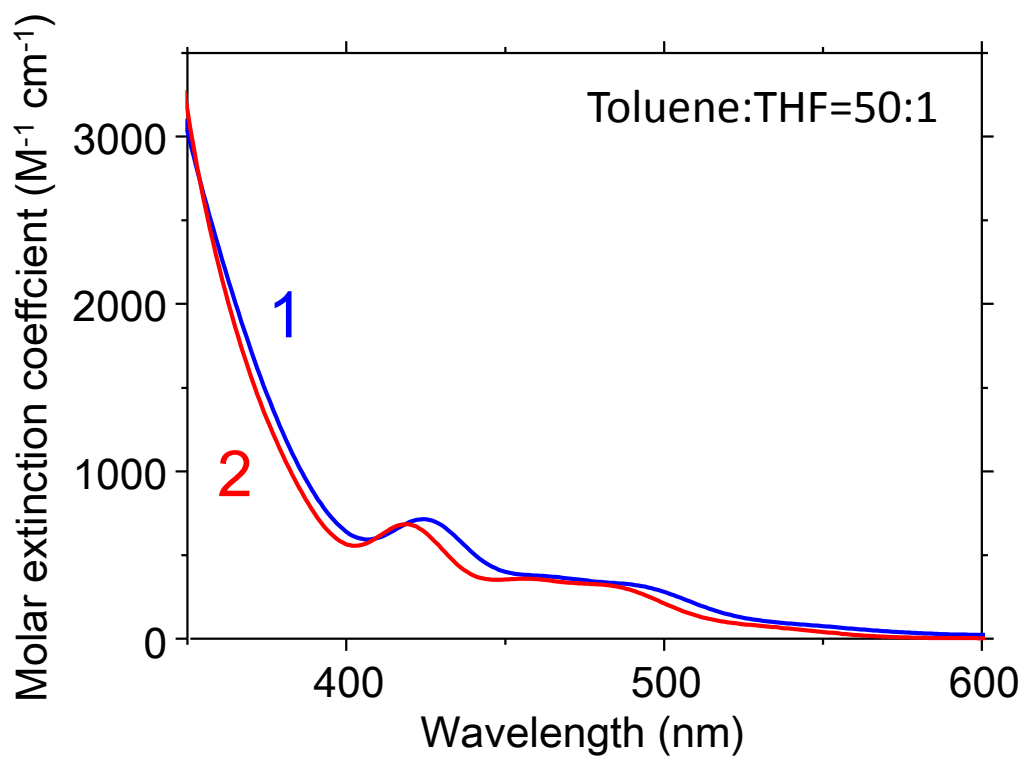


図 4-19 (a) 1 と 2 のトルエン:THF =50:1 溶液におけるモル吸光係数。350-600 nm の領域を示した。

表 4-1. ICP-AES による(a)1 と(b)2 における Li と Eu に対する元素分析 [(DME)Li]₂Eu(COT)₂ と [(DME)Li]₂Eu(COT'')₂ における Li と Eu の濃度の計算値も合わせて示した。

(a)

	1 / wt%			
	Li ^{a)}	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
exp.	2.3	26	52.24	6.70
calc. [(DME)Li] ₂ Eu(COT) ₂	2.5	27	51.99	6.55
Δ	-0.2	-1	0.25	0.15

(b)

	2 / wt%			
	Li ^{a)}	Eu ^{a)}	C ^{b)}	H ^{b)}
exp.	1.7	17	51.03	8.28
calc. [(DME)Li] ₂ Eu(COT'') ₂	1.6	18	51.28	8.13
Δ	0.1	-1	-0.25	0.15

a) ICP-AES 法により決定した。

b) 燃焼法により決定した。

表 4-2 1 と 2 の赤外吸収ピークの波数とその帰属。

1		Li ₂ Eu(COT) ₂	[(DME)Li] ₂ (COT)	Vibrational
exp.		calc. ^{a)}	calc. ^{a)}	Assignments
1	682	688		out of plane CH bend.
2	772	747		out of plane CH bend.
3	889	884		in plane CH bend.
4	974		965	OC-CO str.
5	1026		1008	CH bend. (DME)
6	1077		1068	antisym. C-OCH ₃ str.
7	1116		1102	sym. C-OCH ₃ str.
8	1191		1168	CH bend. (DME)
9	1242		1214 1244	CH bend. (DME)
10	1451	1408		in plane CH bend. + CC str.
11	2927		2877 / 2898 2911 / 2932	CH str. (DME)
12	3005	3044		CH str.
2		Li ₂ Eu(COT'') ₂	[(DME)Li] ₂ (COT'')	Vibrational
exp.		calc. ^{b)}	calc. ^{b)}	Assignments ^{c)}
1	635	607		TMS Si-C str.
2	680	656		TMS Si-C str.
3	723	728		out of plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)
4	749	746		out of plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)
5	782	778		out of plane C-H bend. + C-H bend. (TMS)
6	832	841		C-H bend. (TMS)
7	910	895		sym. Si-C str.
8	929	922		CCH bend. (COT)
9	978	963		Si-C-C str.
10	1020		1008	CH bend. (DME)
11	1052	1037		antisym. Si-C str.
12	1080		1064	antisym. C-OCH ₃ str.
13	1121		1100	sym. C-OOCH ₃ str.
14	1201	1197		C-C str.
15	1247	1247		CH ₃ umbrella
16	2832		2881	C-H str. (DME)
17	2894	2907		C-H str. (TMS)
18	2952	2990		C-H str. (TMS)
19	3004	3071		C-H str. (COT)

表 4-2 1 と 2 のラマン散乱ピークの波数とその帰属。

	Li ₂ Eu(COT) ₂		Li ₂ Eu(COT'') ₂		Mode	
	exp	calc	Exp	calc		
1	97	129	1	131	109	ring-Eu-ring str..
1	97	133	1		109 127 142	Eu-ring tilt. TMS torsion
2	158	190				Li-COT tilt.
2			2	175	166	TMS torsion
3	178	234	3	213	184	out-of-plane CCC bend.
					203	Si-CH ₃ bend.
			4	243	228	Si-CH ₃ bend.
			5	301	303	in plane CCC bend.
		385	6	369	386	Li-COT str.
4	350	346	7	451	450	in-plane CCC bend.
			8	515	508	in-plane CCC bend.
			9	628	616	Si-C str.
			10	680	677	Si-C str.
5	743	760	11	749	766	ring breath.
			12	790	864	Si-C-H bend.
			13	831	924	Si-C str.
			14	873	994	Si-C str.
			15	1408		H-C-H bend.
6	1494	1524	16	1485	1519	CC str.

表 4-3. 1 と 2 の光学特性。蛍光発光 (PL) および蛍光励起 (PLE) バンドの最大値における波数と、ストークスシフトおよび発光バンドの半値全幅 (FWHM) および蛍光量子収率 (Φ_f) .

	PL ν_{\max} /cm ⁻¹	PLE ν_{\max} /cm ⁻¹	Stokes Shift /cm ⁻¹	PL FWHM /cm ⁻¹	Φ_f /%
1	16000	20600	4600	2400	2.4
2	16700	21000	4300	1800	21

第5章 結論

本研究では、光遷移特性や磁気応答性を化学修飾により自由に制御できることが期待される二価ユウロピウムを含む有機ユウロピウム複合材料の創出の足掛かりとして、気相研究で見出された Eu^{2+} と COT^{2-} が交互に積層した一次元ナノ構造体 $[\text{Eu}_n(\text{COT})_m]$ の液相反応による大量合成とその物性評価を行った。

気相反応場における $[\text{Eu}_n(\text{COT})_m]$ 錯体の生成機構の類推から着目した、液体アンモニアにおける Eu と COT 間の電子移動反応により生成する Eu-COT は、多層サンドイッチ構造を有することを、ICP-AES 法と燃焼法による元素分析と、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見出した。また同様の反応で、2 つのトリメチルシリル (TMS) 基が COT 配位子に導入された Eu-COT 誘導体 ($\text{Eu-COT}''$) の合成も達成した。 Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ の磁気特性および光学特性を比較することで、有機配位子の置換基効果を検証したところ、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なった。すなわち $\text{Eu-COT}''$ では、 Eu-COT と比較して蛍光強度が 11 倍ほど増大し、蛍光波長のブルーシフトすることが明らかになった。一方、 Eu-COT と $\text{Eu-COT}''$ の磁気測定からは、 Eu^{2+} 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た。強磁性体である EuO の

混入により磁氣的相互作用の評価は困難であるが、少なくとも 100 K 以上では Eu²⁺イオン間の磁氣的相互作用がないことを明らかとした。

次に、溶媒に可溶かつサイズが規定されたサンドイッチ錯体の単離を目的として、アルカリ金属でサンドイッチ錯体を終端するという発想のもと、Li と Eu、COT（または COT⁺）の原料の比を 2:1:2 とした電子移動反応により、単核サンドイッチ錯体 Li₂Eu(COT)₂ (**1**)と Li₂Eu(COT⁺)₂ (**2**)の合成を目指した。ICP-AES 法と燃焼法による元素分析、および赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルから **1** と **2** はそれぞれ、[(DME)Li]₂[Eu(COT)₂]と[(DME)Li]₂[Eu(COT⁺)₂]という組成の単核サンドイッチ錯体であることが明らかとなった。これらの錯体はヘキサンには溶けないものの、トルエンに可溶、THF、DME には易溶であることが分かった。

磁気測定から Eu イオンの価数は +2 価であり、6 K < T < 300 K の温度領域では常磁性体であることを見出した。錯体の可溶化により可能となった紫外可視吸収分光分析および蛍光分析から、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。また TMS 基により 4f⁷ → 4f⁶5d_o¹ 遷移に基づく吸収波長および 4f⁶5d_o¹ → 4f⁷ 遷移に基づく蛍光発光波長のブルーシフトが見られた。単核錯体をモデル分子に用いた量子化

学計算により得られた吸収スペクトルとの比較・検討から、このブルーシフトは Eu^{2+} イオンのカチオン性の向上で説明できることが明らかとなった。

これまでに、気相反応場で見出されたナノクラスターをモデルとした物質創成が達成された研究は、著者の知る限りフラーレンを除いて、達成されてなかった。序章でも述べた通り、真空技術を用いたクラスターの研究は、新しいナノ構造体が数多く見出しており、またその生成装置を光電子分光装置や Stern-Gerlach 実験装置などと連結することによって、ナノ構造体の電子状態や磁気モーメントなどのその場観測が可能であるといった長所があった。一方で、生成量に乏しいために、またナノ構造体の集合体（例えば結晶）としての性質を評価することは不可能である。本研究で研究対象とした一次元ナノ構造体 $[\text{Eu}_n(\text{COT})_m]$ は、気相研究においては過去に負イオン光電子分光や光イオン化分光法、Stern-Gerlach 実験により、電子親和力、イオン化ポテンシャル、磁気モーメント等の基礎的知見は得られていたが、蛍光、磁氣的相互作用といった Eu^{2+} イオンに基づく光物性・磁気物性に関する知見は得られていなかった。本研究は、一次元ナノ構造体 $[\text{Eu}_n(\text{COT})_m]$ をモデルとした大量合成法を確立したことによって、この気相反応場で見出されたナノ構造体の機能の探索を可能にしたという点で重要であると考えている。

第6章 業績一覧

6.1 原著論文

- (1) T. Tsuji, N. Hosoya, S. Fukazawa, R. Sugiyama, T. Iwasa, H. Tsunoyama, H. Hamaki, N. Tokitoh, A. Nakajima, “Liquid-Phase Synthesis of Multi-decker Oranoeuropium Sandwich Complexes and Their Physical Properties”, The Journal of Physical Chemistry C, accepted for publication.
- (2) T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh, A. Nakajima, “Physical Properties of Mononuclear Organoeuropium Sandwich Complexes Ligated by Cyclooctatetraene and Bis(Trimethylsilyl)Cyclooctatetraene”, Chemical Physics Letters, accepted for publication.
- (3) E. Tsunemi, T. Tsuji, S. Fukazawa, H. Tsunoyama, Y. Watanabe, A. Nakajima, “Investigation of Lanthanide Sandwich Nanoclusters Encapsulated with a Cyclo-Olefin Polymer as a Gas Barrier”, Appl. Phys. Express 5, 035202 (3 pages) (2012).

6.2 国際学会発表

- (1) T. Tsuji*, S. Fukazawa, R. Sugiyama, N. Hosoya, H. Tsunoyama, A. Nakajima, “Liquid Phase Synthesis of Multiple Sandwich Organoeuropium Complexes and Their Physical Properties”, 17th International Symposium on Intercalation Compounds, Sendai, Japan, May, 2013.
- (2) T. Tsuji*, S. Fukazawa, S. Nagaoka, A. Nakajima, “Liquid-Phase Synthesis of Organolanthanide Sandwich Nanoclusters and Their Spectroscopic Characterization”, The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe, Japan, October, 2010.

6.3 国内学会発表

- (1) 辻享志*、深澤駿、杉山理恩、角山寛規、中嶋 敦、“有機ユウロピウム多層サンドイッチクラスターの大量合成法の開発”、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京(2012 年 3 月)

- (2) 辻享志*、深澤駿、長岡修平、中嶋 敦、“配位子交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大量合成法の開拓”、ナノ学会第9回大会、札幌(2011年6月)
- (3) 辻享志*、深澤駿、長岡修平、中嶋 敦、“サンドイッチ型ランタノイド有機金属クラスターの液相合成と光学特性”、ナノ学会第8回大会、岡崎(2010年5月)
- (4) 辻享志*、細谷夏樹、深澤駿、長岡修平、中嶋 敦、“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”、第3回分子科学討論会、名古屋(2009年9月)
- (5) 辻享志*、細谷夏樹、長岡修平、中嶋 敦、“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”、ナノ学会第7回大会、東京(2009年5月)
- (6) 辻享志*、細谷夏樹、濱木裕史、時任宣博、長岡修平、中嶋 敦、“液相反応による一次元多層サンドイッチクラスターの大量合成”、ナノ学会第6回大会、福岡(2008年5月)

6.4 特許

- (1) 中嶋敦、渡辺義夫、角山寛規、常見英加、辻享志、深澤駿 波長変換材料及び太陽電池 特許出願番号 2011-176641 公開年月日 2013年2月28日