


代表者	所属	薬学部	職位	講師	氏名	宮 崎 淳	
-----	----	-----	----	----	----	-------	---

研究課題名	シクロペンタジエニル希土類錯体：単核から多核・低次元錯体への光-マトリックス制御
-------	--

交付額	700,000	円
-----	---------	---

研究成果の概要

低温基板上で生成したトリス（シクロペンタジエニル）ランタノイド錯体 (LnCp_3) の単分子構造並びに低次元錯体の安定的な作成方法と評価方法の確立を目的として、本研究では分子軌道計算による振動モード解析と、反射測定用の実験装置の改良を行った。低温マトリックス単離した LnCp_3 は、中心金属の種類によらず3つのCp基がLnと η^5 の結合様式で結合していることを赤外吸収スペクトルの吸収位置から帰属し、中心金属の種類によりC-H面外変角の吸収位置が変化することを明らかにした。

研究目的 研究開始時の背景・着想に至った経緯などを含めて目的を記入して下さい。

研究背景

気相中の酸素や水と、シクロペンタジエニル希土類錯体の激しい分解反応により、Ln-Cp錯体研究はこれまであまり進んでいない。申請者は自ら開発した導入装置を用いて、これまで架橋一次元ポリマー構造しか知られていなかったトリス（シクロペンタジエニル）ランタノイド、 LnCp_3 、で単一分子構造の存在を初めて明らかにした。

研究目的

本研究計画の目的は、新規な発光挙動や光磁気効果・電氣的挙動が期待される LnCp_3 のオリゴマーおよび低次元凝集体を系統的に発生させ、そのキャラクタリゼーションをおこなう新規な方法を開発する事である。そのために、様々な低温基板上でマトリックスガス中に LnCp_3 を単一分子状にアイソレートし、次いで、レーザーや紫外線ランプ等の光照射をおこなって分子内、および、分子間のLn-Cp結合を変化させ、構造を制御しながら、オリゴマーと低次元凝集体を生成させる。

透過光を使用できない金属板上では、紫外・可視・赤外反射吸収分光法により構造変化の過程を追跡し、密度汎関数法によりシミュレーションする。分子間光スイッチング構造制御により LnCp_3 オリゴマーと低次元凝集体を生成し、*in situ* で同定するような系統的組織的研究はこれまで例が無い。

研究の方法

本研究の主な課題は、（1）低次元凝集体構造の構築条件最適化、（2）低次元凝集体構造の構造解析、（3）低温基板上における低次元凝集体の分子間光スイッチング構造制御である。

これらの課題を解決するために、次のような方法で研究を推進した。

1. 密度汎関数法による LnCp_3 錯体中のLn-Cpの結合状態解析

単一分子構造の LnCp_3 の研究例は我々以外に報告例はほとんどなく、参照すべきスペクトルデータが存在しない。得られた測定値の帰属の理論的裏付けを密度汎関数法を用いて行った。また、既存結晶のスペクトルデータを解析して分子間相互作用に関するC-H面外変角振動のパラメーターの精密化を検討した。

2. 実験装置改良

申請者がこれまで使用し、平成29年度の若手女性研究でも使用している低温マトリックス単離法実験装置は透過スペクトル測定仕様となっているが、本研究では最終的に低温基板上に作成した低次元凝集体の反射スペクトル測定が必要となることから、装置の改良方法について検討を行った。

1. 密度汎関数法によるLnCp₃ 錯体中のLn-Cp の結合状態解析

希土類元素を中心金属としたシクロペンタジエニル錯体のうち、スカンジウムScとイットリビウムYbでは、結晶中の結合様式は異なっているが、低温マトリックス単離した場合の単一分子構造はほぼ同一構造となる。つまり、3つのシクロペンタジエニル基(Cp基)の5つの炭素原子と中心金属がπ結合した(η^5 -Cp)₃Ln (Ln: Sc, Yb) 構造を取ることは、赤外吸収スペクトルと密度汎関数法による計算を合わせた研究により報告されている^{1,2)}。他の希土類元素が中心金属を中心金属とした場合の低温マトリックス単離試料結果によりの作成を行い、赤外吸収スペクトルから単一分子構造の検討を行った。

Cp基におけるC-H変角領域において、770~790cm⁻¹付近にC-H面外変角、1010~1020cm⁻¹付近にC-H面内変角の吸収が見られた。ピークが観測された位置は、我々が報告したScCp₃やYbCp₃の吸収位置に近くピーク強度比も近いことから^{1,2)}、低温マトリックス単離したLnCp₃の単一分子構造はすべて、3つのCp基が η^5 で結合した(η^5 -Cp)₃Lnを取ることを確認した。また赤外吸収スペクトルからは、LnCp₃中心金属イオン半径が減少すると、C-H面内変角は変化しないにも関わらず、C-H面外変角の吸収位置が高波数領域にシフトすることが分かった。密度汎関数法による振動数解析の結果からも同様な傾向がみられることから、中心金属の変更により結合距離が変化することでC-H面外変角の吸収位置がブルーシフトしたと考えられる。現在詳細な機構について検討を進めている。

2. 実験装置改良

低温基板上に生成したLnCp₃の低次元分子の構造を明らかにするため、反射スペクトルの測定は必要不可欠であることから、真空装置内部の改良を行った。これまで我々の実験では、マトリックス単離試料のスペクトルを透過法で測定していたことから、試料生成基板を穴あき基板から平板に変更し、分光器の光路と平行になるように配置した。紫外可視反射スペクトルを測定するために、真空装置の外から光ファイバー/石英基板を用いて紫外可視領域の光を試料表面で集光し、反対側の窓に取り付けた石英基板/光ファイバーを通してUSB分光器へと導いた。今後は、高分子材料など室温で安定な試料を用いてスペクトルを測定し、ファイバー取り付け角や試料基板の角度を調整したのち、低温試料の測定方法を確立する。

1) Jun Miyazaki, Yaushiro Yamada, *J. Mol. Struct.* **734**(1-3), 115-121, (2005)

2) Jun Miyazaki, Nao, Sudo, Yasuhiro Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **314**, 26-34 (2015)

主な発表論文等 論文・学会・HP等の発表があれば、項目ごとに記入して下さい

学会発表：

"Infrared spectroscopic study of tris(cyclopentadienyl)lanthanide (LnCp₃: Ln = Sc and Yb) and acetone adduct molecule YbCp₃ in solid argon matrices"

BIT's 5th Annual Congress of AnalytiX-2017 held in Fukuoka, Japan.