

北 陸 大 学
学 長 殿

代表者	所属	薬学部	職位	講師	氏名	宮崎 淳
-----	----	-----	----	----	----	------

研究課題名	単核シクロペンタジエニル希土類錯体からオリゴマーへの光・マトリックス変換制御
-------	--

交付額	300,000 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、配位子として用いられる環状化合物の光化学反応性について検討を行った。

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 の結合様式を有することを赤外吸収スペクトルの吸収位置から帰属し、中心金属との関連性について考察した。

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。

多くのランタノイド (Ln) 錯体の特異な光磁気物性を示すことが知られていて、その応用研究も盛んであるが、Ln-Cp錯体の研究はあまり進んでいない。その理由は、従来、通常の液相からの結晶成長では単一分子 LnCp_3 や低次元Ln-Cp系が系統的に得られなかったからで、これは、 LnCp_3 が気相中の O_2 や水と激しく反応し、Cp基に水素原子が付加したシクロペンタジエン (C_5H_6) への分解生成反応が進行するからである。

本申請者はこの状況を打破する方法論として、低温マトリックスアイソレーションに着目し、これまで、低温基板上に成長させたアルゴンなどの不活性固体マトリックス中に単離したLn-Cp錯体が、結晶構造中に観られるものとは異なる金属—配位子結合様式を有する事を明らかにしてきた。その結果、最近になって、赤外分光法、密度汎関数法を用いて、低温マトリックス中では単一分子 LnCp_3 が存在することを初めて明らかにした (Miyazaki, Sudo, Yamada, J. Mol. Spect. 2015)。

本研究はその成果の上に立ち、光制御とアニーリングにより、新しい結合性を示す単一分子オリゴマーおよび低次元Ln-Cp系を系統的に探索し、低次元凝集体が有する特異的物性を明らかにしようとするものである。

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、参照すべき赤外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。架橋構造の異なる LnCp_3 粉末結晶試料の赤外吸収スペクトルと、低温マトリックス単離試料の赤外吸収スペクトルと比較することで、結晶と単一分子のスペクトルの違いについて検討した。

2. 環状配位子の光化学反応性の検討

配位子となる環状有機化合物の光化学反応性について低温マトリックス単離法を用いて検討した。

研究成果

引用文献は文末に〈引用文献〉として記入して下さい。

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、結晶中の結合様式として η^1 の架橋構造を有するスカンジウムScのCp錯体(ScCp₃)と、 η^2 の架橋構造を有するイッテリビウムYbのCp錯体(YbCp₃)において、低温マトリックス単離試料中で観測された単一分子構造が同じ構造、すなわち3つのCp基が中心金属元素に対して η^5 で結合した(η^5 -Cp)₃Ln構造を取ることは我々が報告している^{1,2)}。

本研究では、 η^5 の架橋構造を有するランタンLaのCp錯体であるLaCp₃や、サマリウムSmのCp錯体であるSmCp₃について低温マトリックス単離法により検討を行ったところ、アルゴンマトリックス中ではLaやSmのCp錯体もYbやScと同様に(η^5 -Cp)₃Lnの構造取ることを明らかにした。

LnCp₃の赤外吸収スペクトルでは、Cp基の760~800 cm⁻¹付近のC-H面外変角振動と1000~1040 cm⁻¹付近にC-H面内変角振動に帰属される吸収バンドが観測された。しかし、中心金属の異なるLnCp₃の赤外吸収スペクトルで観測された吸収バンドは、面内変角はほとんど変化しないにもかかわらず、面外変角バンドは中心金属イオン半径の減少とともに高波数領域へシフトすることが明らかとなった。

2. 環状配位子の光化学反応性の検討

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を実現するためには、配位子となる環状分子のみの電子状態や光化学反応性についての知見を得ることが必要である。我々はこれまで、Cp基の原料であるシクロペンタジエンや、5員環骨格中の炭素を窒素や硫黄に置換したチアゾールの光化学反応性について検討を行い、溶液中と低温マトリックス単離試料中で異なる反応性を示すことを明らかにしている^{3,4)}。

本研究では、シクロペンタジエンと同様のジエン共役を六員環骨格内に有する1,3-シクロヘキサジンの光化学反応性を固体パラ水素中で検討し、これまで報告されていない新規5員環化合物の生成を確認した。本研究の成果をFaraday Discussionで報告した。

〈引用文献〉

- 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)
- 3) Jun Miyazaki, Yasuhiro Yamada, *J. Mol. Struct.* **692**(1-3), 145-153 (2004)
- 4) Jun Miyazaki, Hiroshi Takiyama, Munetaka Nakata, *RSC Adv.*, **7**, 4980-4974 (2017)

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

“UV Photochemistry of 1,3-Cyclohexadiene in Solid Parahydrogen”

Quantum effects in small molecular systems: Faraday Discussion

“Photochemistry of five-membered ring molecules isolated in low-temperature argon matrices”

Quadrilateral Joint Education and Academic Symposium 2018

“Formation and Reaction of Photochemical Products of Thiazole Isolated in

Low-temperature Argon Matrices”

Chemistry and Physics at Low Temperature conference (CPLT2018)