

課題番号	Q21K-02
課題名 (和文)	シクロペンタジエニル希土類錯体の低次元凝集体構造制御—マトリックス・光構造変換
課題名 (英文)	Structure control of low aggregated cyclopentadienyl lanthanide complexes using matrix and light
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学部 自然科学系列 准教授 氏名 宮崎 淳
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名

研究成果の概要 (和文)

シクロペンタジエニル希土類錯体の低凝集体の構造安定性や反応性、物質特異性を明らかにするため、トリス (シクロペンタジエニル) 希土類錯体を低温基板上に捕捉してその構造に関する知見を得た。また、配位子の電子状態について検討するため、複素環化合物であるイソチアゾールの低温アルゴンマトリックス単離試料やシクロペンタジエンの固体パラ水素中での光反応性についても検討を行った。

研究成果の概要 (英文)

In order to clarify the structural stabilities, reactivities, and properties of low-aggregated cyclopentadienyl lanthanide complexes, we measured infrared spectra of tris(cyclopentadienyl)lanthanide co-condensed with argon, and the matrix-isolated isothiazole and cyclopentadiene. Comparing with the spectral patterns before and after UV radiation, we obtained the new reaction route of cyclic molecules.

1. 研究開始当初の背景

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。シクロペンタジエニル (Cp) 配位子は、結合様式の違いにより f 電子に特異な電子雲拡大効果を及ぼすものと考えられるにも関わらず、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 LnCp₃ や低次元 Ln-Cp 系が系統的に得られなかったためである。この理由として、LnCp₃ が気相中の O₂ 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 (C₅H₆) への分解反応進行が考えられる。この状況を打破するには、非極性・無酸素下で不活性な媒質を実現する必要があり、我々はそのための方法論として、低温マトリックス アイソレーションに着目した研究を進め、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 LnCp₃ が存在することを初めて明らかにした。

2. 研究の目的

本研究は、低温基板上に保持したシクロペンタジエニル希土類錯体に対して、紫外光ランプやレーザー光ならびに、基板温度の昇温 (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することを目的としている。

3. 研究の方法

真空容器内のコールドヘッド先端に保持した基板を閉サイクル型 GM 冷凍機を用いて 4~20 K に冷却して試料生成面とした。低温基板の正面に設置したハンドメイド型加熱炉を用いてトリス (シクロペンタジエニル) 希土類 (III) 錯体 (LnCp₃) を真空中で昇華させ、アルゴンガスと同時に低温基板上に吹き付ける事で凝集体試料を作成した。生成した試料に真空容器の外から紫外光を照射し、照射前後の構造変化を赤外分光吸収スペクトルと密度汎関数 (DFT) 法によるスペクトルパターンを比較する事で検討した。また、配位子の電子状態を検討するた

め、ガスライン中でマトリックスガス (Ar やパラ水素) と環状化合物 (イソチアゾール, シクロペンタジエン (Cpd)) を混合して低温基板上に共凝縮する事で、環状化合物の低温マトリックス単離試料も作成し、反応性の違いについて検討した。

4. 研究成果

LnCp₃ の種類を変えて実験を行ったところ、中心金属の種類によらず、単一分子構造は全て Ln(η^5 -Cp)₃ をとる事が明らかとなった。また、赤外吸収スペクトルの C-H 面外変角振動の吸収位置が中心元素の原子番号が増大するにつれて低波数側にシフトすることが明らかとなった。この傾向は、DFT 法による理論計算の結果とも良い一致を示した。

Cp 基の特異性を明らかにするために、複素 5 員環であるイソチアゾールの低温マトリックス単離試料に紫外光照射を行ったところ、異性体であるチアゾールへの骨格構造変換反応が進行した。また、Cpd を固体パラ水素中に単離して紫外光照射を行った際には、照射波長を変化させることで単環から二環への構造変化を伴う新規反応機構を明らかにした。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① **Jun Miyazaki**, "Photochemistry of isothiazole isolated in solid argon matrices"
Conference on Chemistry and physics at Low Temperatures (CPLT2022)
4th July 2022@VISEGRÁD, HUNGARY
- ② **宮崎 淳**, "低温マトリックス単離したイソチアゾールの光化学反応生成物"
第 16 回分子科学討論会 2022 横浜 2022 年 9 月 19 日@慶應義塾大学矢上キャンパス
- ③ **宮崎 淳**, Shin Yi Toh, Pavle Djuricanin, 百瀬孝昌, "低温アルゴンマトリックスおよび固体パラ水素マトリックス中に単離したシクロペンタジエンの光化学反応"
第 22 回分子分光研究会 2022 年 11 月 12 日@東京理科大学神楽坂キャンパス・森戸記念館