



Title	Synthesis, Photoluminescent Properties, and Reversible Ligand Substitution Reactions of Tetracyanonitridotechnetium
Author(s)	池田, 隼人
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/60103">https://hdl.handle.net/11094/60103</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

本研究では揮発性有機化合物(VOC)および含窒素芳香族化合物(名称, 略称および構造は図 1 参照)をアキシャル配位子とする六配位錯体 $[MN(CN)_4L]^{2-}$  ( $M = Tc, L = MeOH, py, dmap, lut, pic, pz, cpy$ ;  $M = Re, L = MeOH, EtOH, Me_2CO, MeCN, py, dmap, lut, pic, ppy, bpy, pz, cpy, 4bzpy, Im, MeIm$ )および五配位錯体 $[MN(CN)_4]^{2-}$  ( $M = Tc, Re$ )を新たに合成した。合成した錯体について, (1)アキシャル配位子による発光挙動の違いから電子励起状態の違い, (2)VOC 蒸気中で五配位錯体の配位子付加反応および VOC を配位子とする六配位錯体の配位子置換反応が固体状態で起こることの二点を明らかにした。

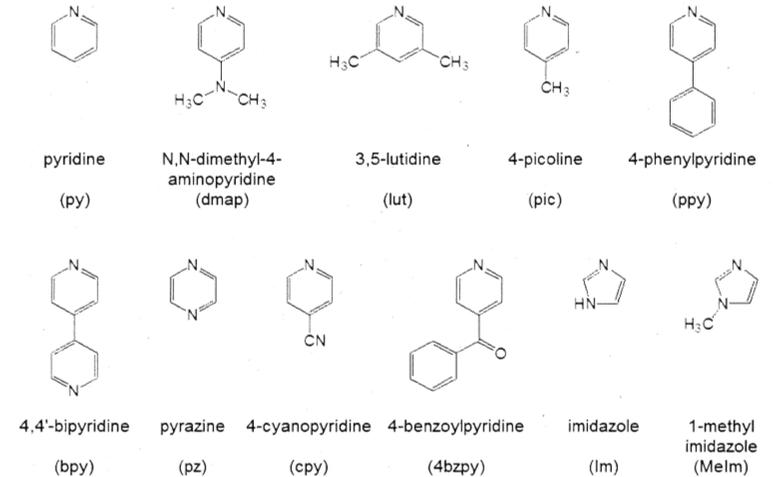


図 1 本研究で配位子として用いた含窒素芳香族化合物の一覧

アキシャル配位子が bpy, pz, cpy, 4bzpy である場合を除いた六配位レニウム錯体では, 77 K においてピーク幅  $1000\text{ cm}^{-1}$  程度の振動構造がスペクトルに見られた。これはレニウムニトリド錯体で一般的に観測される  $d_{xy} \leftarrow d_{z^2}$  遷移による発光であることを示している。また, アキシャル配位子が bpy, pz, cpy, 4bzpy である六配位レニウム錯体では 77 K においてスペクトルに振動構造が現れなかったが, 発光ピークエネルギー, 寿命, 量子収率の値が系統的に変化していることが分かった。これは電子遷移に配位子の  $\pi^*$  軌道が関与した MLCT 遷移による発光であることを示唆する。六配位テクネチウム錯体は全て 296 K においてスペクトルに  $1000\text{ cm}^{-1}$  程度の幅を持つ振動構造が見られ,  $d_{xy} \leftarrow d_{z^2}$  遷移による発光を起こすことが分かった。レニウム錯体では MLCT 遷移を示した pz, cpy を配位子とする錯体も  $d_{xy} \leftarrow d_{z^2}$  遷移であったことから, 配位子や中心金属によって電子励起状態が変化することが分かった。また, レニウムおよびテクネチウム五配位錯体の発光スペクトルは 2 成分存在し, 短波長のピークが  $d_{xy} \leftarrow d_{z^2}$  遷移, 長波長側のショルダーは  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  遷移であることが DFT 計算の結果から示唆された。

固体状態において, アキシャル配位子の着脱反応による五配位錯体と六配位錯体の間の可逆的な変化, および溶媒蒸気によるアキシャル配位子の置換反応が起こることが  $^1\text{H NMR}$  スペクトルおよび発光スペクトル測定により明らかになった(図 2)。また, テクネチウム錯体でも MeOH および  $\text{Me}_2\text{CO}$  蒸気を用いて同様の実験を行うと, MeOH 蒸気では MeOH の配位した錯体が形成することが確認できたが  $\text{Me}_2\text{CO}$  の配位した錯体を得ることはできなかった。これによりテクネチウム錯体のトランス影響がレニウム錯体のそれよりも強いことが示唆され, 反応性に影響が現れたと考えられる。

【5】

氏名	池田 隼人
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25581 号
学位授与年月日	平成 24 年 6 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Synthesis, Photoluminescent Properties, and Reversible Ligand Substitution Reactions of Tetracyanonitridotechnetium(V) and Rhenium(V) Complexes in the Solid-State (テトラシアニドニトリドテクネチウム(V)およびレニウム(V)錯体の合成, 発光特性, 固体状態における可逆的配位子置換反応)
論文審査委員	(主査) 教授 篠原 厚 (副査) 教授 今野 巧 教授 塚原 聡 教授 吉村 崇

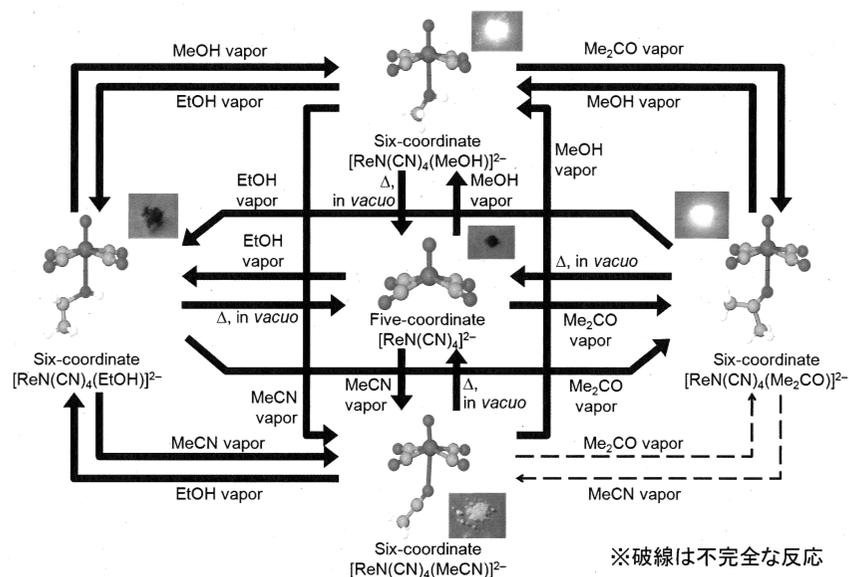


図2 固体状態におけるレニウム錯体の可逆的配位子交換反応

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、揮発性有機化合物および含窒素芳香族化合物 (L) がテクネチウムおよびレニウムに配位した六配位錯体 $[\text{Mn}(\text{CN})_4\text{L}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ )と、それらの分子が配位していない五配位錯体 $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ )を新たに合成し、これらの新規錯体について、主に発光特性の変化から(1) アキシアル配位子が電子励起状態に及ぼす影響、(2) VOC 蒸気中で固体状態の五配位錯体に揮発性有機化合物が付加、脱離すること、(3) 固体状態で配位した VOC の置換反応が起こることの三点を明らかにした。

本論文では、L が配位した六配位レニウム錯体の発光スペクトルは、77 K において振動構造を示したことから、レニウムニトリド錯体で一般的に観測される  $d_{xy} \leftarrow d_z$  遷移の発光と帰属した。一方、エネルギー的に低い空の軌道をもつ配位子を用いた場合は、77 K において発光スペクトルに振動構造が現れなかったこと、発光極大値が配位子の種類によって大幅に変化し、発光寿命、発光量子収率も大きく変化したことから、発光が配位子の  $\pi^*$  軌道が関与した MLCT 遷移によるものと帰属した。このように、配位子の  $\pi^*$  軌道のエネルギーを調節することによって、同形構造の錯体で発光特性を変えることが出来ることは興味深い結果である。さらに、テクネチウムでも同形構造の錯体を新しく合成し発光測定を行ったところ、テクネチウムでは、配位子の種類によらず発光は  $d_{xy} \leftarrow d_z$  遷移によるものであった。このことは、金属イオンの軌道エネルギーを金属の種類を変えることによって調節し、発光の性質をもコントロールできることを示している興味深い研究結果である。

本論文では、さらに室温、固体状態において、揮発性有機化合物配位子が、レニウム錯体のアキシアル部位に結合/脱離することによる五配位錯体と六配位錯体の間の可逆的な変化が起こることを NMR スペクトルおよび発光スペクトル測定により明らかにした。揮発性有機配位子が結合したレニウムの六配位錯体では、室温、固体状態において、揮発性有機配位子の可逆的な配位子置換反応が起こることも明らかにした。一方、中心金属がテクネチウムの場合、メタノールはレニウム錯体と同様に結合/脱離したが、アセトンは結合しなかった。このことは、テクネチウム錯体での配位子との結合が同形のレニウム錯体のものよりも弱いために反応性に差が現れたと考え

られる。

本論文では、同族元素で性質がよく似ていると言われてきたテクネチウムとレニウムとの間で、軌道エネルギーの安定度の違い、反応性の違いをうまく利用して、同形化合物間でも発光特性や反応性に違いを見出すことに成功しており、基礎的観点に基づいた極めて有用な研究といえる。また、六配位および五配位錯体の両構造が安定に存在する分子を作り分けたこと、その両構造間の変換反応が固体状態の錯体で起こること、六配位錯体同士の配位子置換反応が固体状態で起こること等の極めて興味深い現象を見出した。最大で 0.93 という極めて高い発光量子収率をもつ錯体の合成に成功したことも本論文の特出した点としてあげられる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。