

Title	Synthesis, Magnetic and Spectroscopic Properties of Octahedral $\beta$ -diketonato Nickel (II) Complexes with Nitronyl Nitroxide Radical Chelate
Author(s)	吉田, 高史
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40827">https://hdl.handle.net/11094/40827</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〉をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	よし だ たか 史 吉 田 高 史
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 3 6 4 0 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Synthesis, Magnetic and Spectroscopic Properties of Octahedral $\beta$ -diketonato Nickel(II) Complexes with Nitronyl Nitroxide Radical Chelate. (ニトロニルニトロキシドラジカルがキレート配位した $\beta$ -ジケトナトニッケル(II)錯体の合成と磁気・分光学的性質に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 海崎 純男  (副査) 教授 久司 佳彦 教授 大野 健

### 論 文 内 容 の 要 旨

<序>ニトロニルニトロキシドラジカルは安定なラジカルであり、これが金属イオンに配位した遷移金属錯体の研究が行われているが、Cu(II), Mn(II), Ni(II)錯体などの構造とその磁氣的性質が中心であり、スペクトルに関する研究の系統的な報告はほとんどない。

2-(2'-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-3-oxide-1-oxyl(NIT2-py)は弱いルイス塩基であり、ニトロキシドのOドナー原子とピリジル基のNドナー原子で金属Mにキレート配位し、その遷移金属錯体は溶液中でも安定である。このNIT2-py が配位した錯体の特徴的なスペクトルや、共存する配位子の変化に伴う磁性および分光学的性質への影響について興味をもたれる。

本研究では、種々の  $\beta$ -ジケトナト配位子をもつ  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})_2(\text{NIT2-py})]$  (acac, acaCl, acaBr, bzac, dbm, tfac, hfac) と  $\beta$ -ジケトナト配位子の1つをN, N, N', N'-tetramethylethylenediamine(tmen) に代えた  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})(\text{tmen})(\text{NIT2-py})]^+$  (acac, bzac, dbm, tfac, bztfac, nptfac) を合成し、これらのラジカルニッケル(II)錯体における磁性および分光学的性質について検討した。

<結果と考察>  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})(\text{tmen})(\text{NIT2-py})] \text{PF}_6$  (acac, bzac, bztfac)の構造はX線構造解析よりNIT2-pyのNO基のトランス位に  $\beta$ -ジケトナトが配位し、さらに bzac や bztfac のフェニル基側がトランス位に配位した *mer*- $\text{N}_3\text{O}_3$ 型構造であった。

$[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})_2(\text{NIT2-py})]$  (acac, acaCl, acaBr, bzac, dbm, tfac, hfac) および  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})(\text{tmen})(\text{NIT2-py})] \text{PF}_6$  (acac, bzac, dbm, tfac, bztfac, nptfac)は反強磁性相互作用を示す。これらの  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})_2(\text{NIT2-py})]$  と  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})(\text{tmen})(\text{NIT2-py})]^+$ は特徴的なUV-visスペクトルを示す。 $13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の強度の著しく大きい吸収帯は、MCDスペクトルなどによりNi(II)イオンとラジカルスピンのカップリングによって生じた ${}^3\text{A}_2$   ${}^2\text{L}_0$ の $S=1/2$ から ${}^1\text{E}^2\text{L}_0$ の $S=1/2$ の軌道への遷移と帰属した。さらに、 $16 \sim 19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド幅の狭い成分からなる強度の大きい吸収帯は、共鳴ラマンスペクトルなどからMLCT( $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ )遷移であると帰属した。

$[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})_2(\text{NIT2-py})]$  と  $[\text{Ni}(\beta\text{-diketonato})(\text{tmen})(\text{NIT2-py})]^+$ の吸収強度  $\epsilon$  とスピン交換定数  $|J|$  の大きさは、それぞれ  $\beta$ -ジケトナト配位子の違いによって変化し、それぞれのタイプの錯体でその傾向が異なる。このことは分子内における反強磁性相互作用と強磁性相互作用への  $\beta$ -ジケトナト配位子の違いによる寄与に

差があるためと考えられる。

また、 $[\text{Ni}(\text{acac-d})_2(\text{NIT2-py})]$  の $^2\text{H-NMR}$  スペクトルの温度変化から、 $\text{Ni(II)}$ イオンと $\text{NIT2-py}$ とのカップリングによるそれぞれのアセチルアセトナートのメチン重水素への影響の違いが確認された。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ラジカルを含む常磁性金属錯体における磁気・分光学的性質を解明するため、ニトロニルニトロキシドラジカル $\text{NIT2-py}$ がキレート配位した一連の常磁性ニッケル(II)錯体を新たに合成し、それらの磁性と吸収スペクトルや $\text{NMR}$ の関連性について研究したものである。これらの $(\text{NIT2-py})\text{Ni(II)}$ 錯体の反強磁性的な交換相互作用が、これまで考えられていたのとは異なった傾向の共存配位子による影響を示すことを明らかにした。また、これらの錯体ではいずれも特徴的な吸収帯が観測され、そのうち近赤外部付近のものは本来 $\text{Ni(II)}$ 錯体の吸収強度の弱いスピン禁制 $d-d$ 遷移に帰因するもので、新たに出現した可視部付近のものは金属-配位子電荷移動遷移と帰属した。近赤外部の吸収強度は電荷移動遷移の強度を借りることで増大すると考えることによって、これら一連の $(\text{NIT2-py})\text{Ni(II)}$ 錯体の磁性を系統的に説明できた。また、 $^2\text{H-NMR}$ シフトの温度変化によって共存配位子へのラジカルからの影響の違いがあることを明らかにした。さらに、ラジカル錯体の $^1\text{H-NMR}$ シフトは非ラジカル $\text{Ni(II)}$ 錯体のものとラジカルの影響を理論的に考慮した項の積とよい相関関係にあることを見だし、これに基づき交換相互作用定数を求める簡便な方法を提唱した。

以上のように、本論文はこの分野の研究の新しい局面を拓き、その発展に貢献するものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。