OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Spectroscopic Study on Transition metal and Lanthanide Complexes with Nitroxide Radical by Magnetic Circular Dichroism and Luminescence Spectra
Author(s)	塚原, 保徳
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45082
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	塚原保徳（つかはらやすのり）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 18389 号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Spectroscopic Study on Transition metal and Lanthanide Complexes with Nitroxide Radical by Magnetic Circular Dichroism and Luminescence Spectra （磁気円二色性と発光スペクトルによるニトロキシドラジカルを含む遷移金属錯体およびランタニド錯体の分光学的研究）
論文審査委員	（主査） 教授 海崎 純男 （副査） 教授 大野 健　教授 今野 巧

論文内容の要旨

ニトロキシドラジカルを含む遷移金属錯体の磁気・分光学的研究には、励起状態の解明が必要不可欠であるが、これまでの情報は、主に吸収スペクトルに限られていた。本研究では、より詳しい励起状態の情報が得られると期待できる磁気円二色性（MCD）と発光スペクトルに注目して、研究を行った。

1) ニトロニルニトロキシドラジカル NIT2py とイミノニトロキシドラジカル IM2py を含む Cr(Ⅲ)および Ni(Ⅱ)錯体における電荷移動遷移（MLCT）とラジカル配位子内遷移との相関関係を検討した。MCD の温度変化測定から、MLCT と配位子内遷移はキュリー則に従うことから、MCD の C 項が観測されたことがわかり、またラジカル－金属イオン間で大きな基底状態での磁気的相互作用がある錯体では、ラジカル配位子内遷移の MCD 強度が大幅に増大した。これは、配置間相互作用によって、CT から MCD 強度を借りてくるメカニズムによって説明ができた。配位子内遷移でこのような現象が観測されたのは初めての例である。

2) ラジカル錯体では励起状態がどのような相互作用をもつかを明らかにした。Radical Cr(Ⅲ)錯体の発光スペクトルが一重項-三重項の d-d 発光であると帰属し、励起状態の磁気的相互作用は基底状態のそれに比べ 290-4900%であり、Cr^{III} 二核錯体のそれが 25-100%であるのに比べ非常に大きいことが分かった。

3) 様々な発光準位を持つランタニド(Ⅲ)ラジカル錯体の発光特性を検討し、ラジカルがアンテナ、光増感剤として有用であるかを検討することを目的とした。NIT2py や IM2py Ln(Ⅲ)錯体において、ラジカルがアンテナ効果を示した。量子収率を測定したところ、ラジカル励起で増感した場合、異常に効率の良い発光が観測された。このラジカルはスピンを持ち全く新しい発光機構（二重項－二重項）で増感し、4f 励起より量子収率が良くなるという現象が観測された。この現象は初めての報告である。

論文審査の結果の要旨

本研究は、安定な有機ラジカル、ニトロキシドラジカルを配位子とするラジカル錯体における励起状態について、磁気円二色性スペクトル（MCD）と発光スペクトルから以下の３項目について、研究したものである。

１）ラジカルー金属間で大きな磁気的相互作用がある NIT2py や IM2py を含む Cr(Ⅲ)錯体と Ni(Ⅱ)錯体の MCD から、ラジカル配位子内準移の MCD 強度が、配位することにより、異常に大きく増大することがわかった。これは、配位子内遷移と電荷移動吸収帯（CT）との配置間相互作用により、MCD 強度を CT より借りてくることによって、説明できることを明らかにした。このことは、NIT2py 錆体と I M2py 錯体や Mn(Ⅱ)錯体との MCD の比較からも実証された。このような配位子内遷移強度の増大は、これまでのラジカル配位子によるスピン禁制帯強度の増大と CT の発現に加えて、初めて見いだされた第三の現象である。

２）ラジカル錯体では励起状態がどのような相互作用をもつのかを明らかにした。ラジカル Cr(Ⅲ)錯体の発光スペクトルが d-d の一重項－三重項の発光であると帰属した。また励起状態や磁気的相互作用は基底状態のそれに比べ 290-4900％であり、Cr^{III} 二核錯体のそれが 25-100％であるのに比べ非常に大きいことが分かった。

３）ラジカル・ランタニド(Ⅲ)錯体は２つの発光中心をもち、配位子内発光は二重項－二重項系では、初めての報告例である。また NIT2py や IM2py Ln(Ⅲ)錯体において、ラジカルがアンテナ効果を示した。量子収率を測定したところ、ラジカル励起で増感した場合、異常に効率の良い発光が観測された。このラジカルはスピンを持つ全く新しい発光機構（二重項－二重項）で増感し、4f 励起より量子収率が高くなるという初めての現象を見いだした。

これらのラジカルの配位による分光学的な新しい特性を見いだした本研究内容は、博士（理学）として十分価値あるものと認められる。