

Title	Investigation of Interaction between the Photo-Excited Cyclic π System and the 4f Electronic System in Lanthanide(III) Monoporphyrinato Complexes
Author(s)	Anas, Santria
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/70719
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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"〉 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

Abstract of Thesis

Name (Anas Santria)

Title

Investigation of Interaction between the Photo-Excited Cyclic π System and the 4f Electronic System in Lanthanide(III) Monoporphyrinato Complexes(希土類(III)モノポルフィリナト錯体における光励起環状 π 電子系と4f電子系の相互作用の研究)

Abstract of Thesis

The series of lanthanide(III) monoporphyrinato complexes formulated in $[\text{Ln}(\text{TPP})(\text{cyclen})]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Y}$; TPP = 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinato; cyclen = 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane) have been prepared in mild condition. The reaction consists of two main steps, $\text{Ln}(\text{TPP})\text{Cl}$ and $\text{Ln}(\text{TPP})(\text{cyclen})\text{Cl}$ formations, which were done under argon atmosphere at 200°C and room temperature, respectively. All of the complexes were successfully crystallized using vapor or a liquid-liquid (DCM-hexane) diffusion method. The single crystals were obtained in a temperature range of $20\text{--}28^\circ\text{C}$ without external disturbance. The morphology of single crystal is needle-like or column with dark-red as its color. All complexes crystallized in a tetragonal crystal system and have space group of $P-42_1c$.

In dichloromethane, the $[\text{Ln}(\text{TPP})(\text{cyclen})]\text{Cl}$ complexes exhibit an electronic absorption which are consist of two distinct regions, Soret and Q bands. The Soret band ($B(0, 0)$) are in the range of 421-424 nm, showing red-shifted compared to that of free-base TPP in the same solvent which are associated with the increase of the ionic radii of the lanthanide, as well as two peaks of $Q(1, 0)$ and $Q(0, 0)$ bands between 547-586 nm.

In order to investigate the interaction between the photo-excited cyclic π system and the 4f electronic system (Δ_{JL}) in lanthanide(III) monoporphyrinato, the $[\text{Ln}(\text{TPP})(\text{cyclen})]\text{Cl}$ complexes have been measured by magnetic circular dichroism (MCD). Three MCD A-term which correspond to $B(0, 0)$, $Q(1, 0)$ and $Q(0, 0)$ were observed in all of the complexes and show temperature-dependence except $[\text{Y}(\text{TPP})(\text{cyclen})]\text{Cl}$. By using least-squares fitting to A_i/D_0 ratios of experiment with Δ_{JL} and $|L_z|$ as parameters, where A_i refers to the A-term intensity and D_0 to the oscillator strength of the band, the interaction (in the cm^{-1} unit) have been estimated as the following table:

Ln	$ L_z $ (h)			Δ_{JL} (cm^{-1})		
	B(0, 0)	Q(1, 0)	Q(0, 0)	B(0, 0)	Q(1, 0)	Q(0, 0)
Y	0.68	2.60	4.05	-	-	-
Tb	0.59	2.62	3.86	-1.87	5.01	4.41
Dy	0.88	2.38	3.71	-5.99	-2.61	-3.40
Ho	1.82	2.55	3.99	2.99	1.54	2.12
Er	0.62	2.58	3.99	-0.16	0.54	0.64
Tm	1.72	2.86	4.25	6.67	3.69	4.72
Yb	0.68	2.61	4.00	8.98	2.77	3.52

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (ANAS SANTRIA)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	石川直人
	副 査	教授	船橋靖博
	副 査	教授	今野巧
論文審査の結果の要旨			
<p>希土類イオンを磁性中心とする単分子磁石における分子内磁気相互作用の研究が、学術的観点からのみならず、エレクトロニクスやスピントロニクスなどへの応用の観点からも盛んに行われている。これらの研究は現在もっぱら基底状態を対象としたものであり、励起状態に関する研究はほとんど進んでいない。本研究室において、これまでにフタロシアニン二層型錯体 ($[Ln(pc)_2]^-$, Ln^{3+} = ランタニドイオン, pc^{2-} = フタロシアニナト配位子) において、希土類イオンの全角運動量 J と錯体の光励起状態がもつ軌道角運動量 L との間に磁気相互作用 (J-L 相互作用) が存在することを見出している。</p> <p>フタロシアニンは大環状 π 電子系を持ち、励起状態において軌道角運動量を獲得する。このような現象は、構成元素が異なるが同様の環状 π 電子系を有するポルフィリンにおいても起きる。本研究では、フタロシアニンとは異なる π 電子系を持つポルフィリンに注目し、ポルフィリン-希土類の 1 : 1 錯体における J-L 相互作用について系統的に明らかにした。</p> <p>ポルフィリン配位子は希土類イオンと 2 : 1 型錯体を作ることが知られているが、フロンティア軌道での π-π 相互作用による軌道の混成、さらにエネルギーの近接した電子遷移間の配置間相互作用による電子状態の複雑化が実験結果の解釈を困難にする。この問題を解決するために、サントリア君は配位構造の対称性をなるべく崩さずにポルフィリン配位子を 1 枚に減少させた錯体 $[Ln(cyclen)(tpp)]Cl$, (tpp^{2-} = テトラフェニルポルフィン配位子) を設計し、希土類系列ほぼすべてのイオンとの 1 : 1 錯体を新規合成した。これらの設計にあたり、2 : 1 型錯体の配位構造との類似性、環状 π 電子系がないことを考慮し、4 配位で飽和環状構造を持つ cyclen を対配位子に選んだ。これらの錯体群の X 線結晶構造解析から、希土類イオン周りの配位構造は実際にわずかにゆがんだスクエア-アンチプリズム型であることがわかった。またイオン半径の変化に依存した滑らかな構造変化が観測された。</p> <p>得られた錯体群について、温度依存磁化率と NMR 常磁性シフトの測定値を用いて、基底状態における配位子場分裂構造を決定した。さらにポルフィリン部の第一、第二 π-π^* 励起状態の磁気円偏光二色性 (MCD) 測定から、励起状態における J-L 相互作用の観測・評価を行った。4 f 電子を持たない Y 錯体では MCD 強度は温度に依存せず一定で、磁場に対しては線形に変化したが、4 f 電子を持つ他の錯体では温度の低下にしたがって MCD 強度が変化し、磁場に対する非線形な MCD 強度の変化が観測された。それらの変化は、希土類の種類によってそれぞれ異なった。観測された MCD 強度の変化に対して、J および L の Zeeman 分裂と J-L 相互作用を含めたモデルハミルトニアンを用いてフィッティングを行い、J-L 相互作用の値を決定した。これらの実験結果について、基底状態の配位子場分裂構造に基づき考察を行った。</p> <p>以上の研究成果は希土類イオンの全角運動量と光励起環状 π 電子系の軌道角運動量との相互作用の理解に対して重要な知見を与えていると評価できる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文をして十分価値のあるものと認める。</p>			