

Title	Study on magnetic and spectroscopic properties of lanthanide(III) complexes containing a chelated imino nitroxide radical
Author(s)	佃, 俊明
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/865">https://hdl.handle.net/11094/865</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	つくだ とし あき 佃 俊 明
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 16761 号
学位授与年月日	平成14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	Study on magnetic and spectroscopic properties of lanthanide(III) complexes containing a chelated imino nitroxide radical (イミノニトロキシドラジカルがキレート配位したランタニド(III)錯体の磁気・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 今野 巧 教授 徂徠 道夫 教授 阿久津秀雄

### 論文内容の要旨

ランタニドは外圏から遮蔽された4f電子を持つ金属で、磁気的性質や配位構造の観点から注目すべき金属である。このランタニドに安定な有機ラジカルが配位した錯体は4f-ラジカル間の相互作用が期待される系である。本研究は、イミノニトロキシド型ラジカルである IM-2py を用いた新規ランタニド-ラジカル錯体の合成と、その特異的な磁気・分光学的挙動に着目したものである。

原料錯体と IM-2py をジクロロメタン中で混合することにより、IM-2py が N,N-5員キレート配位した 8 配位構造の  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{IM-2py})]$  (Ln=Sm-Lu) 錯体が合成された。吸収スペクトルでは、配位子そのものに比べて若干の低エネルギーシフトと吸収強度の増大を伴う IM-2py 特有の  $n-\pi^*$  遷移に帰属される吸収が観測された。

次にランタニドの4f電子とラジカル電子間の磁気的相互作用について調べるため、磁化率の温度変化測定および磁化測定を行った。測定結果の解析から Gd-IM-2py 間には弱い反強磁性的相互作用があることが分かった。これまでランタニドと他の不対電子との相互作用は、軌道間の重なりが期待できないことから常に強磁性的と考えられていたが、この系は逆に、軌道の重なりがある程度期待される系であると考えられる。他のランタニド錯体では軌道角運動量の寄与や結晶場分裂を伴うため、単純なモデルでの解析は困難である。そこでラジカル錯体の磁化率の温度変化から、配位子場が同程度の非ラジカル錯体のそれを差し引くことにより、相互作用を定性的に見積もった。その結果、軽希土では Ln-IM-2py 間の相互作用は強磁性的であり、重希土では反強磁性的であることが分かった。これは過去に報告された  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTRZ})_2]$  の錯体とは全く反対の結果であった。

ランタニドの NMR における常磁性シフトについては、シフト試薬としての有用性から多くの研究がなされている。Ln-IM-2py 間の相互作用は小さいため、それぞれのシグナルが重なっただけのスペクトルが観測されると考えられる。しかし、Y や Lu のような反磁性金属における IM-2py 錯体の  $^1\text{H}$  NMR のスペクトルは、あたかも反磁性物質のように 0-10ppm の範囲のみにシグナルを与える。つまり IM-2py の不対電子は常磁性シフトに関与していないと考えられる。常磁性のランタニド錯体の  $^1\text{H}$  NMR については、IM-2py 自身とも異なる位置にシグナルを与えた。これらのうち hfac の CH と pyridyl の 4、5 位の H のシグナルは、非ラジカル錯体  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{bpy})]$  やピリジル部位に Me 置換基をつけたラジカル (IM-nMe2py) を用いた錯体との比較により Eu-Yb において帰属された。先ほどの Y 錯体での化学シフトとの差を、ランタニドによる常磁性シフト  $\delta^{\text{LIS}}$  として、ランタニドに依存する定数  $C_i$ ,  $\langle Sz \rangle_i$  を用いて、 $\delta^{\text{LIS}} / \langle Sz \rangle_i$ , vs.  $C_i / \langle Sz \rangle_i$  プロットを行った結果、直線性が得られた。このことから、ランタ

ニド-IM-2py 錯体において、常磁性シフトは4f 電子のみに依存し、ラジカルの不対電子は常磁性シフトに全く関与していないことが分かった。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文では、二座キレート型イミノニトロキシドラジカル IM-2py を含むランタニド (III) 錯体の合成と構造、および磁氣的相互作用さらに NMR などの分光学的性質について、明らかにし、ランタニド (III) と IM-2py との相互作用に関して、新しい重要な知見が得られたので、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。