

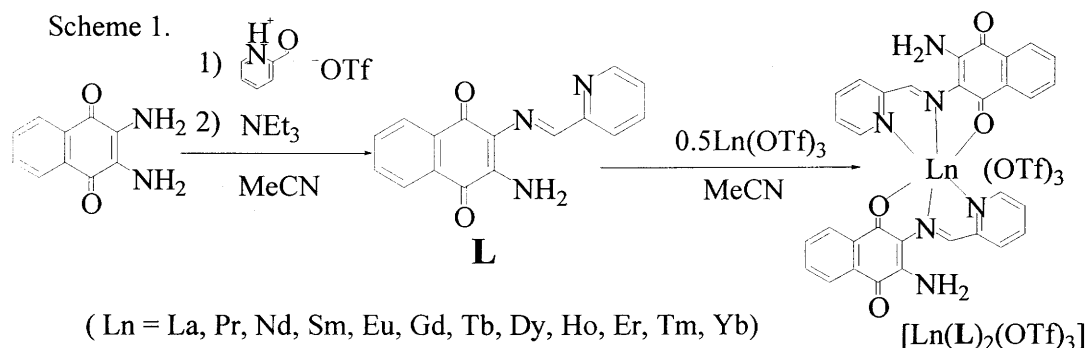
論文の内容の要旨

論文題目 Molecular Structures and Physical Properties of Lanthanide-Quinone Complexes
(ランタニドーキノン錯体の分子構造と物性)

氏名 南川 卓也

希土類金属錯体は特有の磁氣的、光学的性質のために近年様々な新化合物が合成されている。しかしこれらの研究の妨げとなるのは、その分子構造の制御である。これは希土類金属においては様々な大きな配位数をとることや、ランタノイド収縮といわれる一連のイオン半径の変化のため、構造を推測することや制御することが難しいためである。しかしとくに分子磁性の分野ではスピン間の相互作用について調べるためにその分子構造を制御することは重要である。そこで本研究ではレドックス活性なキノン部位を有する新しい配位子を開発してLaからYbまで一連のほぼ同じ構造を持った希土類錯体を合成し、希土類金属錯体の中心金属の違いによる物性の変化がより明確になる系を構築することに成功した。また希土類金属のイオン半径による分子構造の変化について解析すると共に錯体とその還元体の磁氣的性質について検討した。

[合成] 1,2-ジアミノナフトキノンにピリジン-2-アルデヒドトリフルオロメタンス



ルホン酸塩を加え、トリエチルアミンで中和することにより配位子 **L** を収率 65% で合成した (Scheme 1)。そしてこの配位子とトリフルオロメタンスルホン酸ランタニドをアセトニトリル中で反応させることで **L** の希土類金属錯体 $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{and Yb}$; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) を合成した。

[構造] 単結晶 X 線構造解析によりこれら全ての希土類金属錯体の構造を明らかにした。Figure 1 に Dy 錯体の構造を示した。すべての錯体において Dy 錯体とほぼ同様の配位構造であることを明らかにした。中心金属周りの各結合長の平均値はイオン半径の減少に伴い La から Yb まですべてほぼ 0.12\AA 減少した (Figure 2)。しかしランタノイド収縮以外の要因による変化が二つあった。一つは Pr から Nd への 2 つの窒素原子との結合長の変化であり、もう一つは Er から Tm へのトリフラート酸素原子との結合長の変化である。またこの二つの変化に伴い晶系も三斜晶系から斜方晶系、斜方晶系から単斜晶系へ変化しており、ここで分子構造に変化があることが分かった。

La 錯体と Dy 錯体の配位構造を Figure 3 に示す。こ

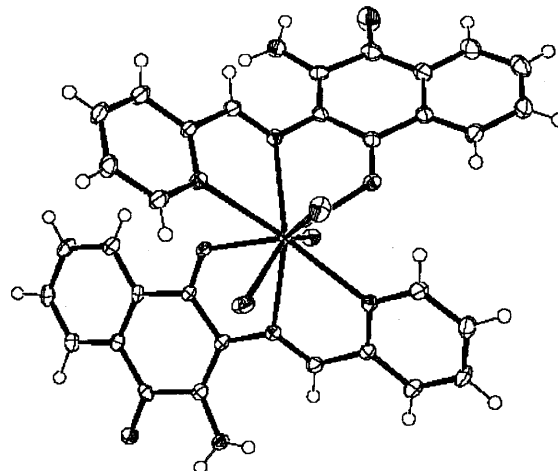


Figure 1. ORTEP drawing of $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$.

Trifluoromethanesulfonates are omitted except for coordinating oxygen.

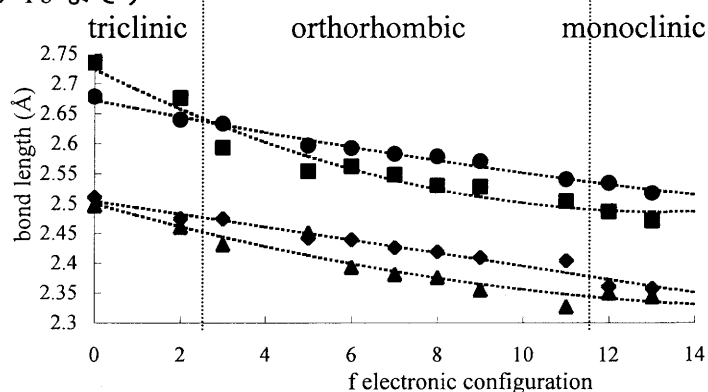


Figure 2. Average lanthanide-oxygen and lanthanide-nitrogen bond lengths (Å) vs. f electronic configuration. ● Ln-O (pyridine), ■ Ln-O (imine), ◆ Ln-N (quinone), ▲ Ln-N (OTf).

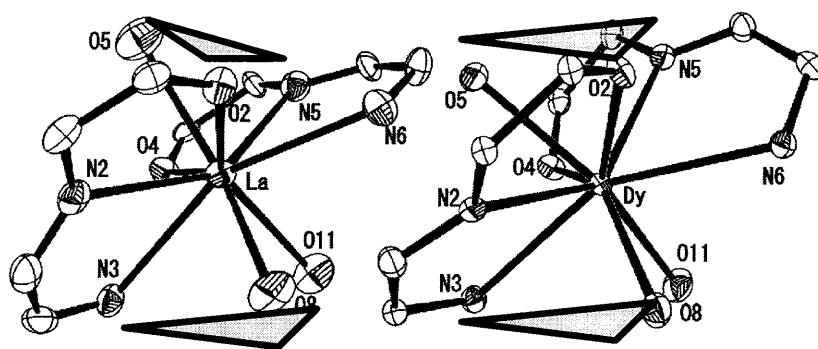


Figure 3. Coordination structure of $[\text{La}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ and $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$

ここで O2、O5、N5 のなす三角形を plane 1 とし O8、N3、O11 のなす三角形を plane 2 と

する。すると La 錯体ではこの二つの平面のなす角が開いているので CASP 形の配位構造であり、Dy 錯体では平行なので TTP 形の配位構造をとっているといえる。この二面角の中心金属に対する変化を Figure 4 に示す。これにより Nd 錯体付近で配位構造が CASP 形から TTP 形に配位構造が変化していることが分かる。この変化を二つの配位子のうちねじれが大きい方の配位子のピリジン平面とナフトキノン平面のなす角度から検討した。それによるとこの錯体は配位子をねじることにより安定な TTP 形の配位構造をとることができる。

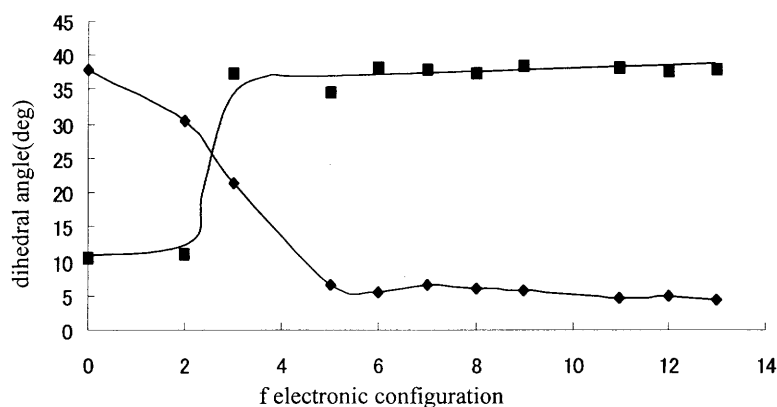


Figure 4. Dihedral angles vs f electronic configuration; ● pyridine plane and naphthoquinone plane, ■ plane 1 and plane 2.

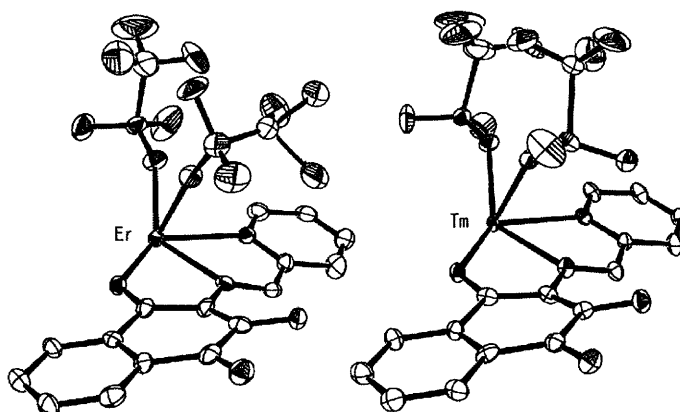


Figure 5. Molecular structure changes from Er to Tm.

しかし La, Pr 錯体においては、イオン半径が大きいため配位子をねじって TTP 形の配位構造をとることができず、CASP 形をとっている。

またイオン半径が小さくなると配位子同士の距離も縮まり、中心金属周りの立体障害が大きくなる。これによって Er 錯体と Tm 錯体では分子構造が変化する (Figure 5)。このように配位子に対して中心金属のイオン半径が大きい時は安定な配位構造をとれないことが、小さい時は立体障害が大きくなるのが、分子構造をきめる要因となっていることが分かった。

磁氣的性質] $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ をアセチルコバルトセンで還元することにより、それぞれの配位子が一電子ずつ還元された還元体 $[\text{Ln}(\text{L}')_2(\text{OTf})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$) を合成した (Scheme 2)。還元体はセミキノン型であり、配位子上に有機ラジカルに由来する電子スピンを持っている。この電子スピンと希土類の f 電子スピンとの相互作用について ESR を用いて調べた (Figure 6)。 $[\text{La}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ の 250K の測定において $g = 2.00$ に鋭いシグナルが観測された。これにより配位子上に有機ラジカルのスピが存在している事が分かった。この錯体は 25~30 K で $g = 4$ 付近にシグナルが現れる。これは配位子間の相

相互作用による三重項に由来すると考えられる。また $[\text{Gd}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ の ESR においてシグナルが低温においても幅広であることから Gd の f 電子スピンと配位子上のスピン間に相互作用があると考えられる。これらの錯体の磁化率の測定を行った。 $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ と $[\text{Gd}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ の 300 K においての χT の値 0.724, 及び $8.47 \text{ (cm}^3 \text{ K mol}^{-1})$ は錯体のスピンのそれぞれ独立な場合の値に近く、スピン間の相互作用が弱いことが分かった。300 K から温度を減少させると $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ の χT の値も減少する。これは分子内に強磁性的相互作用があることから、分子間の反強磁性的相互作用によるものであると考えられる。また $[\text{Gd}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ の χT の温度変化を $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ と比較すると、100 K 以下の温度領域において $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ にはない顕著な χT の減少が見られる。このことから配位子上のスピンと Gd の f 電子スピンとの間に反強磁性的相互作用がある事がわかった。

[結論] アミノキノン系配位子 L を合成し、その希土類金属錯体 $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, and Yb}$; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) を合成した。また単結晶 X 線構造解析によりこれらの錯体の構造を決定した。その結果、分子構造がイオン半径の減少によって変化した。これから配位子に対して中心金属のイオン半径が大きい時は安定な配位構造をとれないことが、小さい時は立体障害が立体障害が大きくなること、分子構造をきめる要因となることを明らかにした。またこの錯体の還元体 $[\text{Ln}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Yb}$) を合成し Gd 錯体においてスピン間に相互作用があることを明らかにした。

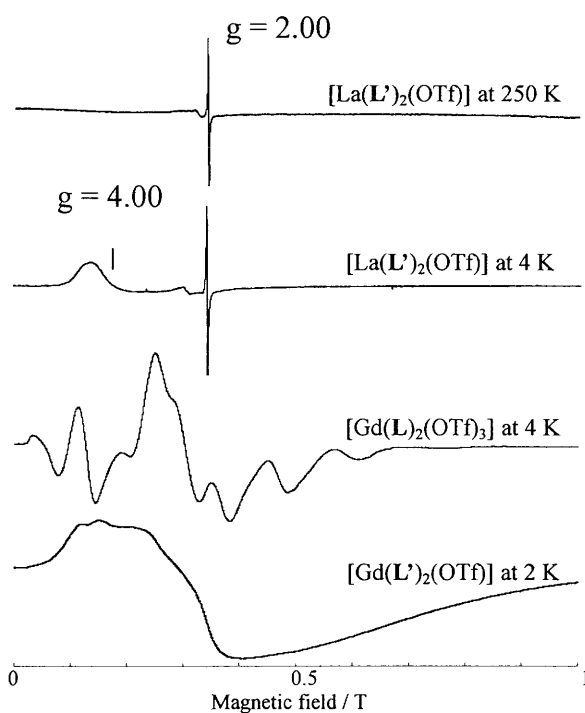
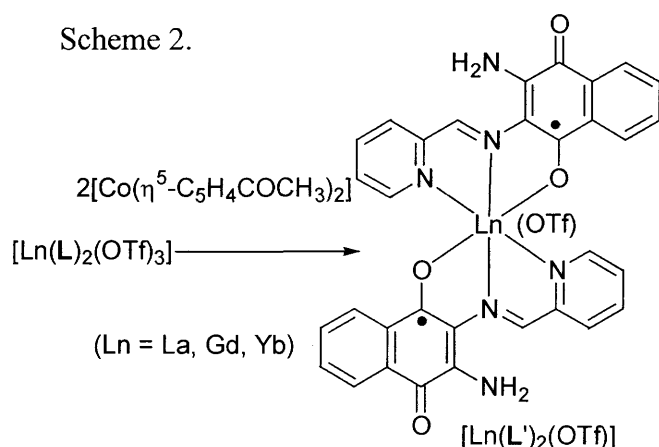


Figure 6. ESR spectra of $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ at 250 K, $[\text{La}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ at 4K, $[\text{Gd}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ at 242K, and $[\text{Gd}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ at 2K.