

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 電気通信 学研究科	量子・物質工学 専攻 博士前期課程
氏 名	寺門 雄太郎	学籍番号 0733040
論 文 題 目	複素芳香環ニトロキシドやビスニトロキシド及びそれらを配位子として用いたキレート錯体の研究	

要 旨

[序論]

2-ピリジルニトロキシドはピリジン環の窒素原子とラジカル酸素原子が遷移金属イオンに対して二座キレート配位する。この系はスピン密度が高い原子と遷移金属イオンが直接配位するため強い磁氣的相互作用が働く。またラジカルの π^* 軌道と遷移金属イオンの $d\sigma$ 軌道が直交するので強磁性的カップリングを得やすい。当研究室では、2pyNOを基本骨格として強磁性的相互作用を持つキレート錯体を合成してきた¹⁾。しかし、スピン源がラジカルと Cu^{II} や Ni^{II} だけであるためスピンの合計値が少ないため、今回錯体のスピン源を増やすことを目的とした配位子である基底三重項ビラジカル配位子 (図1) の合成を行った。

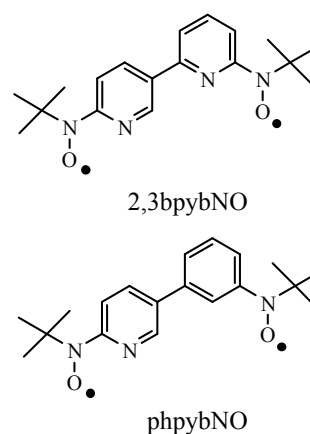


図 1. 合成したビラジカル

[結果と考察]

2,3bpybNOは固体で安定に単離することができたが、phpybNOに関しては固体で安定に単離することができず、凍結 MeOH:toluene = 6:1 混合溶媒中の磁化曲線 (図2) などを用いて同定を行った。実測が $S = 1/2$ の Brillouin 曲線を上回るので強磁性的カップリングの存在が示された。どちらの化合物に関しても目的通り基底三重項であることが確認できた。これはスピン分極則に照らし合わせて合理的な結果である。

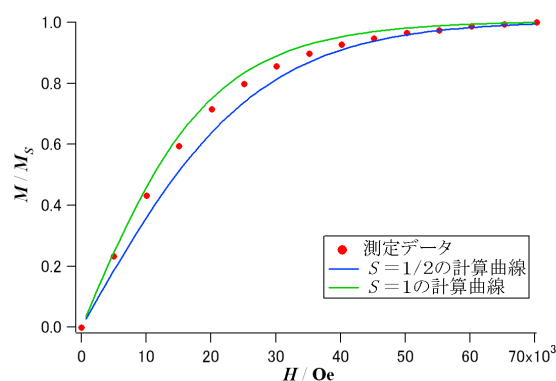


図 2. phpybNO の MeOH:toluene = 6:1 混合溶媒中における 1.8 K で測定された磁化曲線

これらのビラジカルを用いた錯体は元素分析から構造が金属:ビラジカル = 1:2 の単核錯体であることを推定した。なかでも、 $[\text{Ni}(\text{2,3bpybNO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体は強磁性的相互作用を示した。

1) A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859