

修士論文の和文要旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻 博士前期課程		
氏名	川上 日向子	学籍番号	1433024
論文題目	配位子としてピリジンスニトロキッドを用いた錯体の構造と磁性		

要旨

ラジカルは SOMO 軌道の不対電子が持つスピンによって磁性を持ち、金属へ配位することが知られている。中心金属に磁性原子を用いた場合の金属-ラジカル間の磁気的な相互作用の研究は分子磁性体、ひいては磁性材料の発展という観点から大きな意義がある。PyBN は有機分子でありながら $S=1$ というスピン数を持つ配位子として期待されたが不安定であり単離には至らなかったとの経緯がある。本研究では PyBN 誘導体の 4 位に置換機を導入し、立体保護による安定化を試みた。3 種類の PyBN 誘導体の単離に成功し、X 線構造解析により構造を確定した。

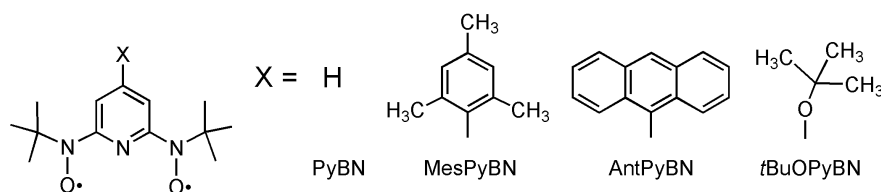


図 1 PyBN 誘導体の構造

MesPyBN を用いて $[RE(hfac)_3(H_2O)_2]$ ($RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) を合成した。X 線構造解析や磁化率測定の結果から MesPyBN は三座の配位子として機能し、配位後も $S=1$ の三重項状態を維持することがわかった。それぞれのラジカルはピリジンの窒素と金属で平面性の高い 5 員環を形成し、MesPyBN は金属への配位環境とスピンを制御しやすい配位子であることがわかった。この制御された配位環境により Gd・ラジカル間の相互作用は $2J/k_B = -15.0(1)$ K という大きな値となった。磁気異方性を持つ Tb に配位

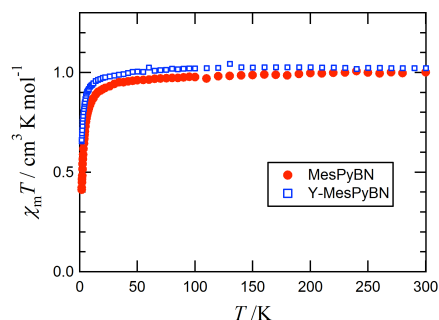


図 2 MesPyBN と $[Y(hfac)_3(\text{MesPyBN})]$ の磁化率

した錯体ではラジカル-金属間の相互作用により分子 1 つで磁石として機能する単分子磁石としての性能が観測され、エネルギー障壁は $\Delta/k_B = 26.3(6)$ K であった。

また、安定ラジカルとして知られている 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシルについてスイッチング可能な有機磁性材料の応用に向けて検討し、非磁性状態の構造を明らかにした。

なお本成果の一部は H. Kawakami et al. *Dalton Trans.* 2016, **45**, 1306. で公表し、当該号の表紙を飾った。

平成 27 年度修士論文

配位子としてピリジンビス ニトロキシドを用いた錯体の構造と 磁性

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻 生体機能システムコース

学籍番号 1433024

氏名 川上 日向子

主任指導教員 石田 尚行 教授

指導教員 平野 誉 教授

提出年月日 平成 28 年 2 月 23 日

目次

第一章	ピリジンビスニトロキシドラジカルの安定化	3
1.1	序論	4
1.2	結果と考察	6
1.3	まとめ	20
第二章	ピリジンビスニトロキシドラジカルと希土類金属の錯体の構造と磁性	21
2.1	序論	22
2.2	結果と考察	24
2.3	まとめ	46
第三章	フェノキシラジカルを用いた有機スイッチング材料の研究	47
3.1	序論	48
3.2	結果と考察	49
3.3	まとめ	57
第四章	実験の部	59
4.1	実験方法	60
4.2	第一章の合成	61
4.3	第二章の合成	79
4.4	第三章の合成	81
	引用文献	85
	謝辞	87

第一章

ピリジンビスニトロキシドラジカルの安定化

1.1 序論

1.1.1 研究背景

t-butyl nitroxide は安定なラジカルである。ベンゼンの 1 位と 3 位に *t*-butyl nitroxide を導入したビラジカルにおいてビラジカルはスピン分極則に従い基底三重項分子として存在することがわかっている(図 1 (a))¹⁾。さらに 5 位に置換基を導入したいくつかの系では分子間のラジカルの二量化により温度によって非磁性状態となるため、磁性の切り替えが可能な材料としての応用が期待されている(Figure 1(b))²⁾。同様の試みがピリジンにおいても行われた。ピリジンの 2 位に *t*-butyl nitroxide を導入した系ではピリジンの窒素部位と nitroxide にそれぞれ金属への配位能があり、大きな金属との交換相互作用を示す(図 1(c))³⁾。形成された錯体では構造上の理由から nitroxide と金属の結合角を制御できる。特に隣接した 5 員環キレートが配位平面を束縛するなどの可能性があり、配位後の磁性を制御できるという期待がある。また、ピリジンの 2 位と 6 位に *t*-butyl nitroxide を導入した場合はベンゼン同様に基底三重項分子となることが期待される。しかしスピン分極則は本来炭化水素化合物で開発されたものであり、ベンゼン環をピリジン環に置き換えた場合にもスピン分極則が正しく成立するかどうかについてはまだ十分にわかっていない。実際にピリジンの 2 位

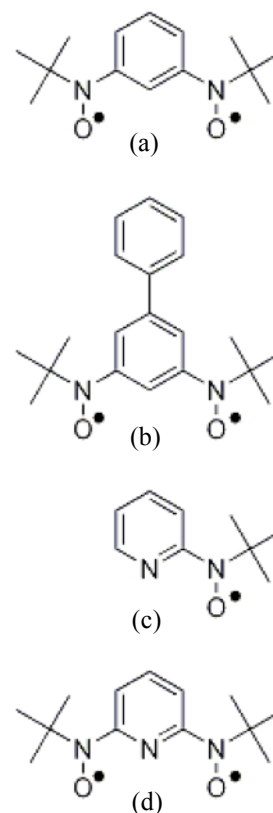


図 1. *t*-butyl nitroxide を導入した系

と 6 位に *t*-butyl nitroxide を導入した PyBN(図 1(d))⁴⁾の合成が試みられたが、この分子は不安定であり、ESR でビラジカルの存在は確認されたものの単離には至らなかった。不安定な理由としてはヘテロ芳香族であるピリジンはベンゼンよりもラジカルを安定化させる効果が小さいことが挙げられる⁵⁾。このためフェニレン型ビラジカルで知られている分解物(図 2)⁶⁾と同様の物質の生成が速いと考えられる。



図 2. フェニレン型ビラジカルの分解機構

nitroxide の *o* 位にある水素原子が nitroxide の酸素原子と交換反応を起こすことで PyBN は分解したと考えられる。ピリジンの 4 位にかさ高い置換基を導入することで交換反応を抑制する効果が狙える。

1.2.1 目的

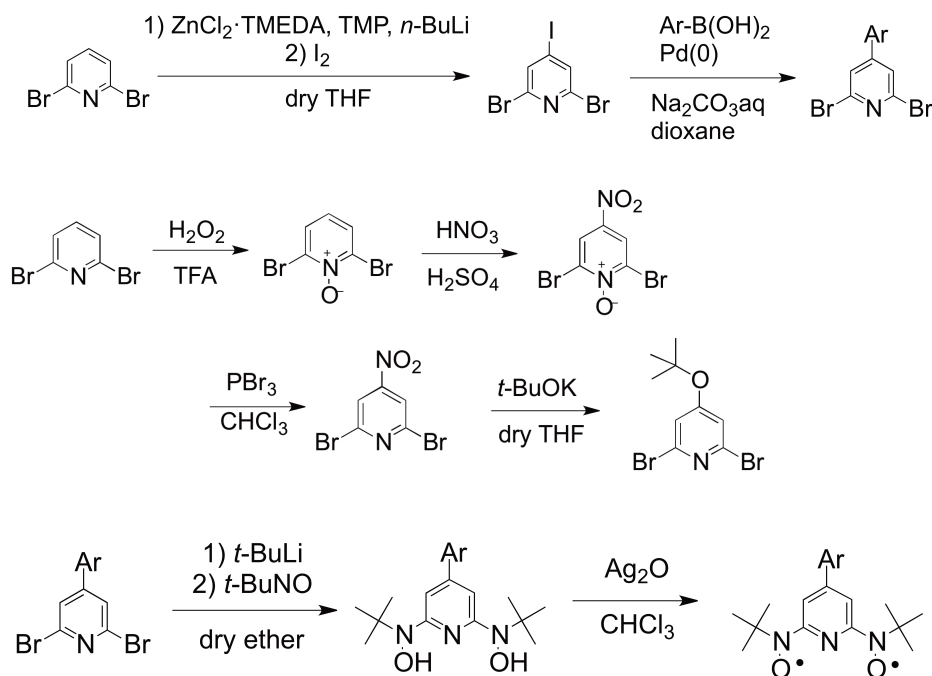
立体保護により安定なピリジンビラジカルを単離し、磁気特性や安定性を調査する。基底多重度を求め、多重度を予言する理論との一致度を検証する。

1.2 結果と考察

1.2.1 X-PyBN の合成

以下のスキームで 4-mesityl-2,6-bis(*N*-*t*-butyl-*N*-oxylamino)pyridine (以下 MesPyBN)、4-(9-anthryl)-2,6-bis(*N*-*t*-butyl-*N*-oxylamino)pyridine (以下 AntPyBN)、4-(*t*-butoxy)-2,6-bis(*N*-*t*-butyl-*N*-oxylamino)pyridine (以下 *t*BuOPyBN)を得た。前二者の重要中間体は 4-アリアル-2,6-ジブロモピリジンであり、アリアル化は鈴木カップリング⁷⁾を適用した。ピリジンの芳香族求核置換の活性部位は本来 2 位と 6 位であるから 4 位におけるカップリングのためには事前に 4 位のヨード化が必要である。また鈴木カップリングも温和な反応条件を選択しなければ 2 位や 6 位で置換反応が進むおそれがある。先行研究⁸⁾の反応条件を最適化することでカップリングの収率は 51%となった。もう一方のピリジンの 4 位の芳香族求核置換反応はピリジン-*N*-オキシド化及び脱オキシド化を経由して 4-ニトロピリジンを合成する常法⁹⁾によった。さらにニトロ基が脱離基としても機能することを利用してアルコキシドを導入することができた。

2,6-Dibromopyridine の 4 位に置換基を導入し、リチウム試薬を用いた常法により 2 位と 6 位に *t*-butylhydroxyamine を導入した。酸化銀の酸化と再結晶により目的物のピラジカルである赤色結晶を単離した。総収率はそれぞれ 11%, 9%, 0.3%であった。



スキーム 1. X-PyBN の合成

1.2.2 X-PyBN の構造

図 3 に X-PyBN の X 線結晶構造解析の結果を示す。重要な解析パラメーターは表 1 にまとめた。分子間 N \cdots O 距離と最近接 2 分子の結晶の配列を図 4 と図 5 に示す。

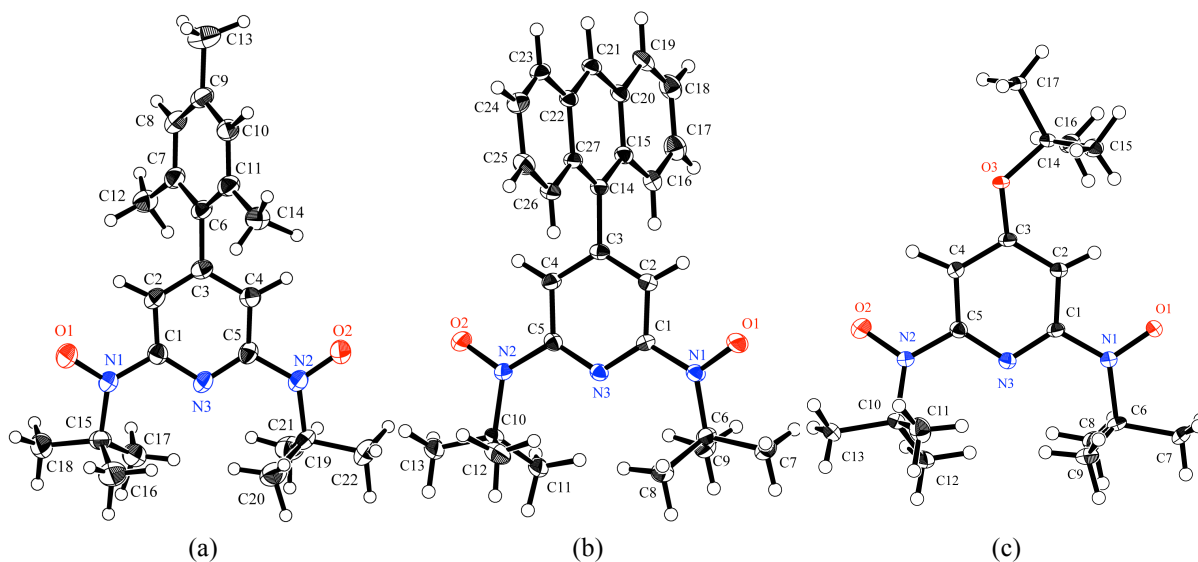


図 3. (a)MesPyBN、(b)AntPyBN、(c)*t*BuOPyBN の構造。

熱振動因子による楕円は確率 50%で描写した。

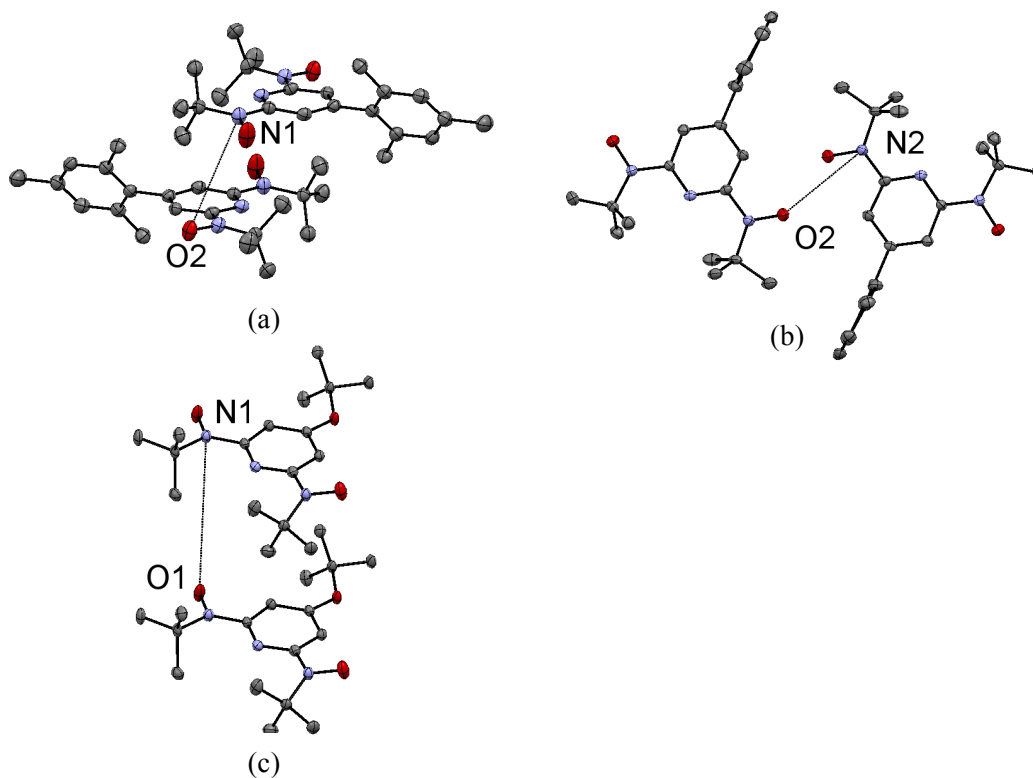
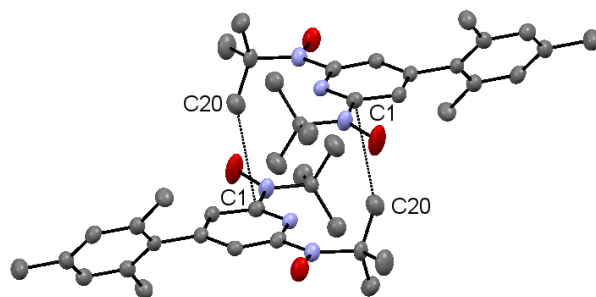
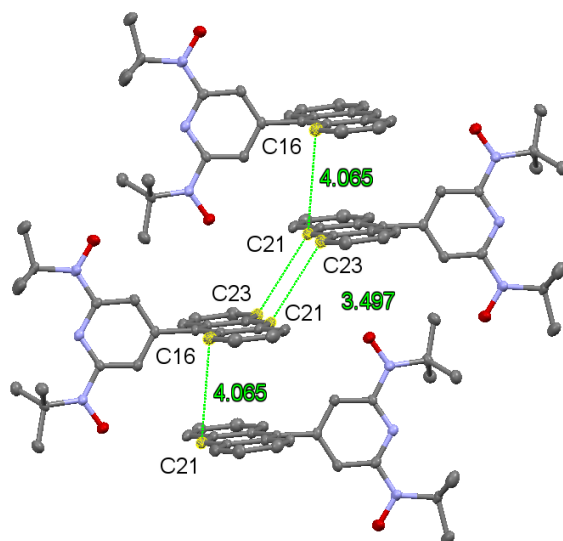


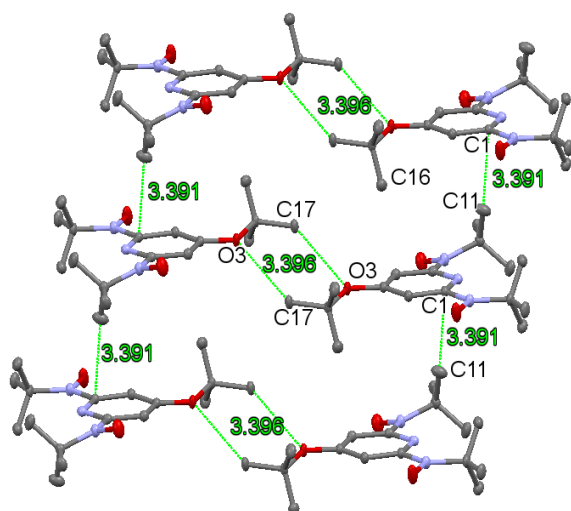
図 4 (a)MesPyBN、(b)AntPyBN、(c)*t*BuOPyBN の分子間 N \cdots O 距離



(a)



(b)



(c)

図 5 (a)MesPyBN、(b)AntPyBN、(c)*t*BuOPyBN の最近接分子間距離

表 1. X-PyBN の結晶構造解析データ

	MesPyBN	AntPyBN	<i>t</i> BuOPyBN
Chemical Formula	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₂	C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₂	C ₁₇ H ₂₉ N ₃ O ₃
Crystal System	monoclinic	triclinic	Triclinic
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10.089(6)	9.465(5)	6.338(13)
<i>b</i> / Å	9.896(5)	10.057(7)	9.39(3)
<i>c</i> / Å	21.005(13)	13.3196(13)	15.71(3)
α / deg	90	73.15(10)	97.83(5)
β / deg	97.91(5)	69.93(9)	98.35(5)
γ / deg	90	79.28(10)	100.31(5)
<i>V</i> / Å ³	2077(2)	1134.5(13)	897(3)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>d</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.181	1.252	1.197
<i>R</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0510	0.0691	0.0670
<i>T</i> / K	90	100	100

$$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|. \quad {}^b R_w = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

表 2. X-PyBN の各結合角と結合距離

	MesPyBN	AntPyBN	<i>t</i> BuOPyBN
N1-O1 /Å	1.289(3)	1.280(3)	1.283(3)
N2-O2 /Å	1.286(3)	1.282(3)	1.297(4)
O1-N1-C1-C2/deg	-13.8(3)	5.5(3)	0.2(2)
O2-N2-C5-C4/deg	1.2(3)	3.7(3)	16.7(2)
N1 周りの角度の和 /deg	359.8	359.6	360.0
N2 周りの角度の和 /deg	359.7	359.9	359.6

MesPyBN は空間群 $P2_1/n$ で単位胞中に 4 つの分子が存在した。mesityl 基の C8 とピリジン環の面が接近しており、その距離は 3.915 Å であった。mesityl 基のベンゼン面とピリジン面のなす角は 82.23° であった。図 4(a) に示したように分子間のニトロキシドが向かい合い C1…C20# と C20…C1# で間距離は 3.759 (5) Å の距離であった。

AntPyBN は空間群 $P-1$ で単位胞中に 2 つの分子が存在した。分子間のニトロキシドがすべて向かい合い 5.357 (5) Å の距離で b 軸方向に重なっていた。図 4(b) に示したように Anthryl 基は向かい合い、2 分子内で C21…C23# と C23…C21# が 3.497 (5) Å の距離を持っていた。この 2 分子と他の 2 分子の間は 4.065 (6) Å であった。face-to-face の π - π スタッキングの面間距離は約 3.5 Å であるため、C21…C23# と C23…C21# を通して 2 分子間に π 電子を経由した相互作用があると考えられる。

*t*BuOPyBN は空間群 $P-1$ で単位胞中に 2 つの分子が存在した。*tert*-butoxy 基同士が向かい合い C17…O3# と O3…C17# の距離は 3.396 (7) Å であった。炭素と酸素の van der Waals 半径和である 3.22 Å よりも大きい値であるが、methyl 基の水素と butoxy 基の酸素が水素結合を生じている可能性がある。この近接した 2 分子が a 軸方向に積み重なっており、C1…C11# と C11…C1# の距離は 3.391 (6) Å であった。

X-PyBN はいずれもラジカルの N-O がピリジンの N に対して anti 配座をとった。これは *tert*-butyl 基とピリジンの水素原子の立体反発によるものと考えられる。PyBN の酸化前の N-O 間距離は 1.450 (2), 1.449 (2), 1.446 (2), および 1.450 (2) Å⁴⁾ であった。X-PyBN の酸化後では 1.28 Å から 1.30 Å である。短くなった N-O 間距離は nitroxide 特有のものであり、ラジカル化は成功しているといえる。ニトロキシドの窒素周りの結合角の和は約 360° であった。ニトロキシドの窒素が含まれる結合は同一平面上にあり、この窒素は sp^2 混成的であるといえる。分子間の N…O 間距離は MesPyBN、AntPyBN、*t*BuOPyBN でそれぞれ 4.934 (4) Å, 4.199 (5) Å, 5.70 (1) Å であった。これは N…O の van der Waals 半径和である 3.07 Å よりも大きい値である。分子間の nitroxide は二量化していないと考えられる。MesPyBN と AntPyBN についてピリジンと置換基の芳香環の面のねじれ角は 58.4 (4)° と 80.1 (2)° であり、AntPyBN の方がピリジンと芳香環のなす角が大きく、3 位と 5 位の水素に対する立体保護効果が弱い状態で結晶化したといえる。

1.2.3 X-PyBN の磁性

1.8~300 K の範囲で X-PyBN の直流磁化率を測定した。モル磁化率 χ_m と温度 T の積について温度変化をプロットした結果を図 6 に示す。

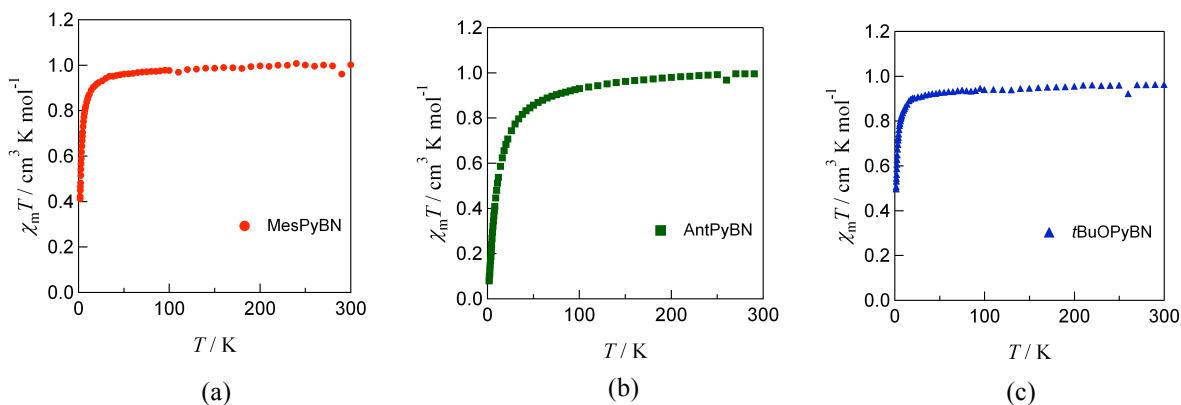


図 6. 5000 Oe における(a)MesPyBN, (b)AntPyBN, (c)tBuOPyBN の直流磁化率測定結果

いずれも室温付近では $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に近い値を持ち、低温では減少した。

常磁性物質では磁場を加えたときに同じ向きの誘起磁場が物質内に生じる。このため実験的に求められるモル磁化率 χ_m は $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の正の値を持つ。磁化率は複雑な温度依存性を示すが、十分に高い温度ではしばしば Curie-Weiss 式 $\chi = C/(T - \theta)$ に従うことが知られている。C は Curie 定数であり、 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ の次元を持ち、実験値の高温における近似値となる。高温の磁化率とは電子が励起準位に熱分布した時の値である。 θ は Weiss 温度であり負の値では反強磁性的相互作用、正の値では強磁性的相互作用が働いていることを示すパラメーターである。

X-PyBN は $S = 1/2$ のスピンを 2 箇所を持つビラジカルである。高温における $\chi_m T$ の理論値は次式から求められる。 N_A はアボガドロ数、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子単位、 S はスピン数、 k_B はボルツマン定数である。

$$\chi_m T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \cong \frac{1}{8} g^2 S(S+1)$$

これを計算すると三重項状態($S=1$)で $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、一重項状態($S=0$)で $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、分子内でラジカルの相互作用がない状態($S=1/2$ の $\chi_m T$ が 2 つ)で $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となる。300 K における実測値は MesPyBN、AntPyBN、tBuOPyBN においてそれぞれ $0.936 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、 $0.994 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、 $0.962 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、 $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に漸近することがわかった。このことから分子内でスピンを同じ向きに揃える強磁性的相互作用が 300 K においても働いていると考えられる。よって X-PyBN は室温でも基底三重項状態となる分子であるということがわかった。言い換えると、一重項・三重項モデルでは三重項が基底で準位のギャップ $2J/k_B \gg 300 \text{ K}$ である。

X-PyBN の直流磁化率の値はいずれも温度が下がるとともに減少している。これは分子間でスピンの反対方向に整列しようとする反強磁性的相互作用によるものと考えられる。

また、Curie-Weiss 式 $\chi_m = C/(T - \theta)$ から Curie 定数 C と Weiss 温度 θ を求めた。MesPyBN で $C = 1.006(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ と $\theta = -2.2(1) \text{ K}$ 、AntPyBN で $C = 1.030(3) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ と $\theta = -10.5(5) \text{ K}$ 、*t*BuOPyBN で $C = 0.962(3) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ と $\theta = -2.1(5) \text{ K}$ であった。これらの結果からも、X-PyBN は C が $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に漸近するため分子内で強磁性的相互作用が働き、 θ が負の値をとることから分子間に反強磁性的相互作用が働くことが示唆された。前述の通り全温度領域で分子は $S=1$ として振舞うので反強磁性的相互作用は分子間に帰属できる。結晶構造解析から、X-PyBN は π 電子の接触や水素結合で 2 分子間に相互作用が働く可能性が示唆されており、反強磁性的相互作用はこれらを通して働いていると考えられる。

1.2.4 X-PyBN の ESR 測定

トルエン溶媒中における X-PyBN の ESR 測定結果を図 7 に示す。

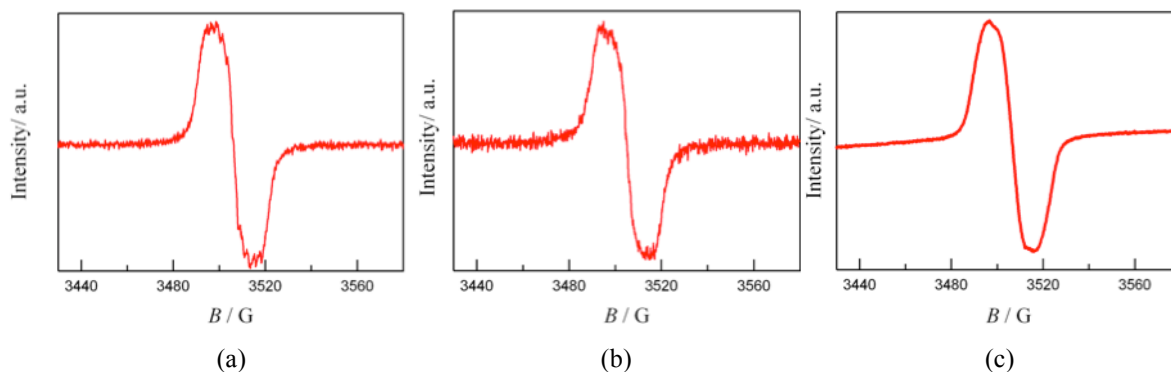


図 7. 室温における(a)MesPyBN, (b)AntPyBN, (c)tBuOPyBN の ESR スペクトル

室温において X-PyBN の ESR スペクトルは PyBN に特有のブロードした 1 本のシグナルが観測された。スペクトル幅(ピークからピークの線幅 ΔB_{pp})と共鳴磁場を与える g 因子は共通で、 $\Delta B_{pp} = 1.8 \text{ mT}$ 、 $g = 2.0058$ であった。

また、室温における ESR スペクトルの温度変化を調べた。tBuOPyBN について図 8 に示す。

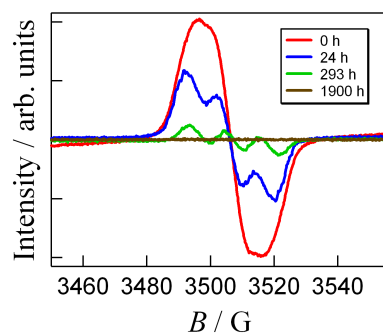
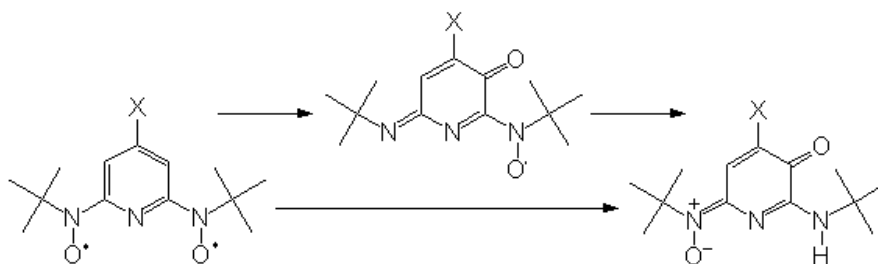


図 8. tBuOPyBN の ESR スペクトルの時間変化

ESR スペクトルはブロードした 1 本線から 3 本線へ変化し、最終的にシグナルは消えた。ビラジカルの分解機構としては図 2 に挙げたものが知られている。これに従えばビラジカルはモノラジカルを経由せずに反磁性分子となるはずである。しかし実際にはモノラジカル特有の三本線($a_N = 0.9 \text{ mT}$)が観測された。したがって別経路の分解過程も存在すると思えなければならない。考えられる分解経路の一例をスキーム 2 に示した。ピリジンモノラジカルの ESR スペクトルは微細構造も観測されることがわかっているため、実際は数種類の分解物モノラジカルが存在すると思われる。

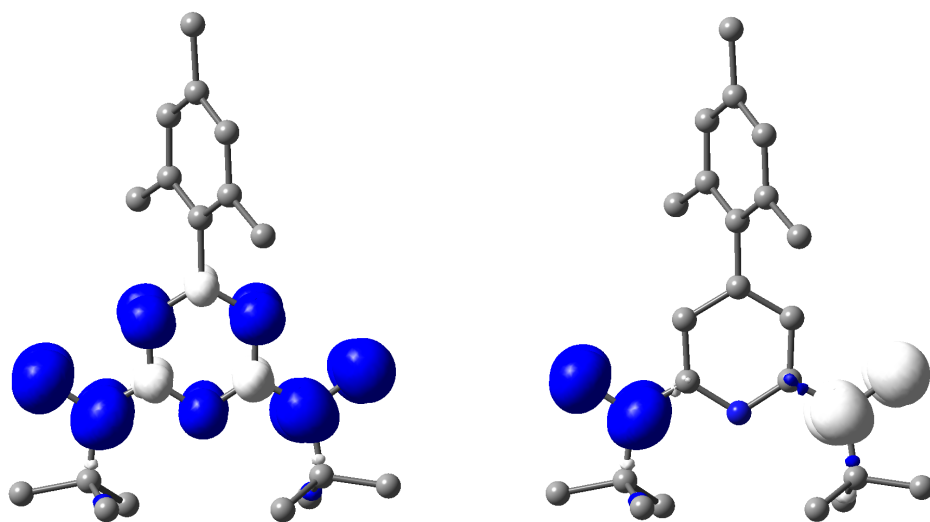


スキーム 2. X-PyBN の分解機構

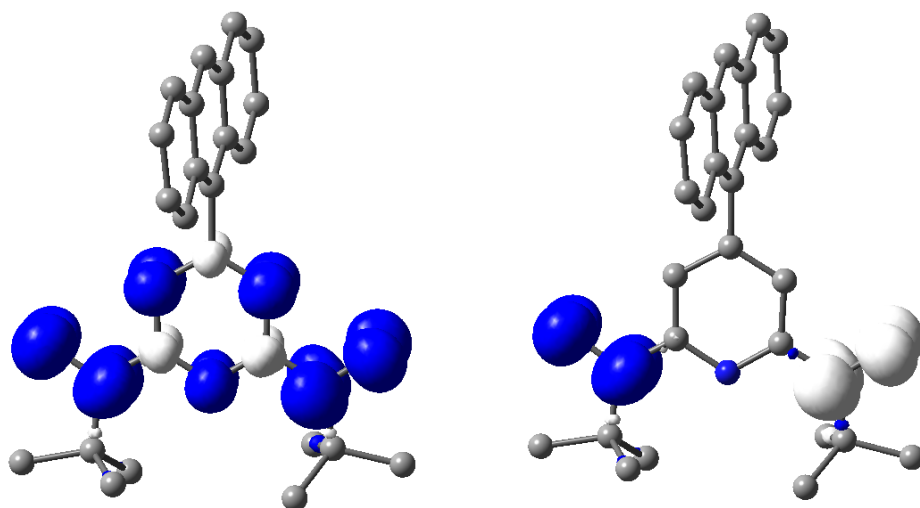
これらのシグナルを2階積分することでスペクトルの面積を求め、面積が初期状態の1/2になった時間を半減期とした。X-PyBNの半減期はMesPyBNが71 h、AntPyBNが58 h、*t*BuOPyBNが18 hであった。MesPyBNがトルエン溶媒中で最も安定であることが示唆された。一方*t*BuOPyBNが最も不安定であった。これは立体保護効果が最も低いという予想と合致するものである。

1.2.5 X-PyBN の DFT 計算

X-PyBN の分子内交換相互作用を Gaussian03¹⁰⁾における DFT 計算から見積もった。スピン密度マップを図9に示す。エネルギー計算はub3lyp/6-311+g(2d,p)を用いた。山口式 $J = (E_{BS} - E_T) / (\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS})$ ¹¹⁾を用いた。ここで E_{BS} は一重項状態のエネルギー、 E_T は三重項状態のエネルギー、 $\langle S^2 \rangle_{BS}$ は一重項状態のスピン期待値、 $\langle S^2 \rangle_T$ は三重項状態のスピン期待値である。



(a)



(b)

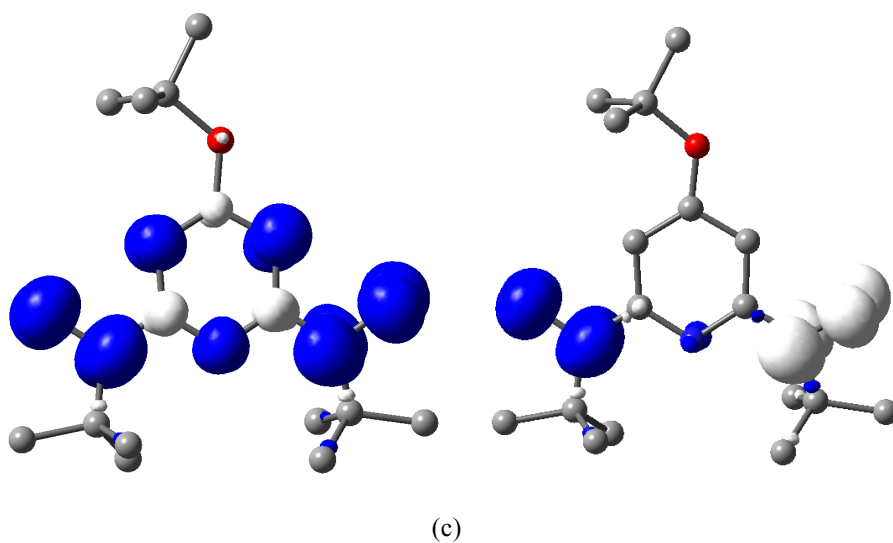


図 9. (a)MesPyBN(b)AntPyBN(c)*t*BuOPyBN のスピン密度マップ (左)三重項状態(右)一重項状態

表 3. MesPyBN の計算結果

	SCF energy	$\langle S^2 \rangle$
Triplet	-1171.75751376 a.u.	2.0004
Singlet	-1171.75533684 a.u.	0.0754

表 4. AntPyBN の計算結果

	SCF energy	$\langle S^2 \rangle$
Triplet	-1361.06518897 a.u.	2.0004
Singlet	-1361.06280384 a.u.	0.0739

表 5. *t*BuOPyBN の計算結果

	SCF energy	$\langle S^2 \rangle$
Triplet	-1055.07731574 a.u.	2.0004
Singlet	-1055.07527048 a.u.	0.0759

ST ギャップ $2J/k_B$ は MesPyBN が +710 K、AntPyBN が +781 K、*t*BuOPyBN が +677 K と見積もることができ、室温で基底三重項状態であることが支持された。表 6 に電子スピン密度を示す。図 10 に分子のラベリングを示す。*t*BuOPyBN の O3 は *tert*-butoxy の酸素を示した。

ピリジンにおいても triplet でスピン分極則は作用しており、ピリジンの N にも nitroxide 同様の電子スピンの存在することが示された。この分子はピリジンの N と 2 箇所の nitroxide で配位すると考えられる。この 3 箇所で同種のスピンが存在することは配位後も $S=1$ を保ち、金属-ラジカル間の交換相互作用を強める働きがあると予想される。

表 6. X-PyBN の Triplet における Mulliken 電子スピン密度

	MesPyBN	AntPyBN	<i>t</i> BuOPyBN
O1	0.499328	0.502341	0.497358
O2	0.497814	0.501207	0.498374
N1	0.382502	0.377881	0.388626
N2	0.393579	0.378803	0.394724
N3	0.181309	0.190664	0.174146
C1	-0.112082	-0.119303	-0.119308
C2	0.212635	0.227159	0.198925
C3	-0.069821	-0.105727	-0.069587
C4	0.221172	0.220830	0.236320
C5	-0.139706	-0.119608	-0.126771
O3	-	-	-0.006524

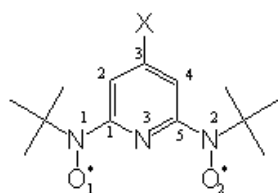


図 10. X-PyBN のラベリング

AntPyBN の結晶構造より、分子間の反強磁性的相互作用は C21...C23#と C23...C21#の最近接距離に働いていると考えられる。モデルの図を図 11 に示した。分子間でもスピンの分極則は働き、反強磁性的相互作用が生じているといえる。

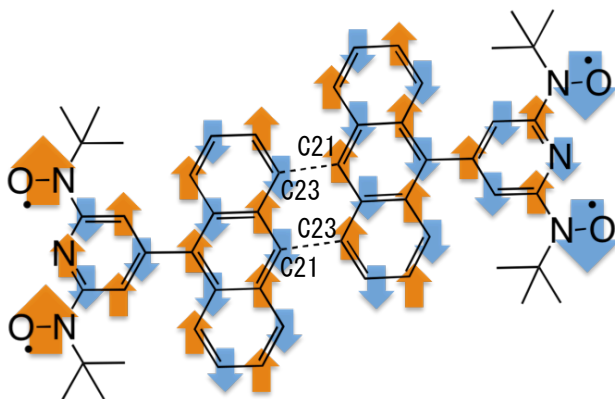


図 11. AntPyBN の分子間反強磁性的相互作用のモデル

*t*BuOPyBN は結晶構造から C1...C11#間の距離が 3.391(6) Åであった。最も近接していたのは C11 に結合している H12 であり、その距離は 3.06(3) Åであった。*t*BuOPyBN においても分子内のスピンの分極則は働いていたのでこの C1...H12#間を経由して図 12 に示すようなスピンの分極則が働いていると考えられる。

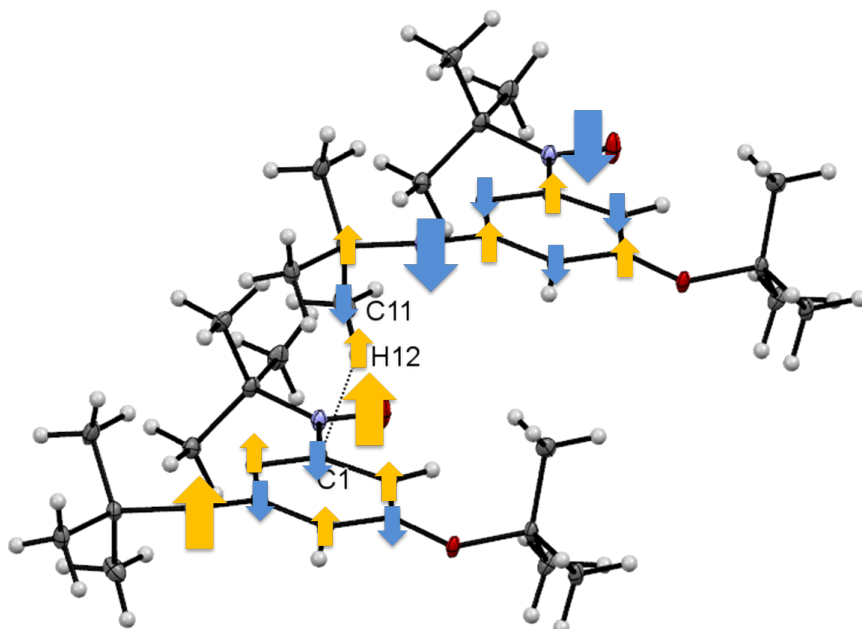


図 12. *t*BuOPyBN の分子間反強磁性的相互作用のモデル

MesPyBN については反強磁性的相互作用が働くように分子近接を特定することができなかつ

た。このため MesPyBN の分子間相互作用についても同様の DFT 計算を行った。ただし計算の簡略化のためメシチル基を水素原子に置き換え、向かい合うニトロキシドの一方をヒドロキシルアミンとしてモノラジカル 2 分子間の相互作用を求めた。結果を図 13 と表 7 に示す。

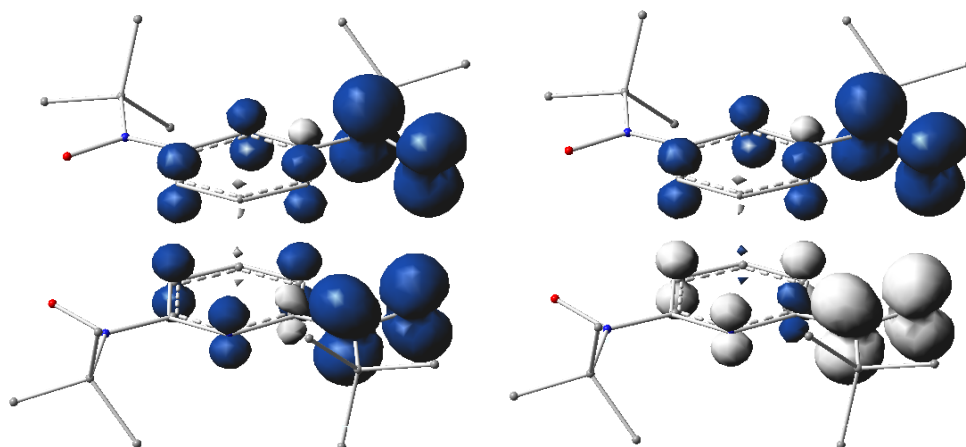


図 13. MesPyBN を簡略化した分子 2 個のスピンドensityマップ(左)三重項状態(右)一重項状態

表 7.2 分子間の計算結果

	SCF energy	$\langle S^2 \rangle$
Triplet	-1646.65961607 a.u.	2.0003
Singlet	-1646.65962321 a.u.	0.1679

ST ギャップ $2J/k_B$ は 2.4 K と見積もることができ、室温で基底一重項状態であることが支持された。分子内で強磁性的相互作用が働き、分子間で反強磁性的相互作用が働いた。これらの結果は磁化率測定結果と一致する。

1.3 まとめ

立体保護効果により 3 種類の PyBN の単離に成功した。結晶構造解析と磁化率測定の結果からこれらは室温で $S=1$ の基底三重項分子であることがわかった。このときの ST ギャップは実験的には $2J/k_B \gg 300$ K といえる。Ar-PyBN については DFT 計算から ST ギャップ $2J/k_B$ が + 710 K と非常に大きい値であることが示された。

第二章

ピリジンビスニトロキシドラジカルと

希土類金属の錯体の構造と磁性

2.1 序論

2.1.1 研究背景

2p-4f 錯体はランタノイドの異方性とラジカルの相互作用の強さから優れた単分子磁石となる可能性が期待されている¹²⁾。しかしながら Ar-PyBN は $S=1$ を保ったまま三座の配位子として機能するのかが未知である。2 箇所のスピンの異なる挙動を示し $S=1/2$ が 2 つ存在する配位子である可能性が考えられる。配位子にスピンを持たせた磁性材料への応用という観点では $S=1$ である配位子の方が配位後の金属間や分子間の相互作用を制御しやすい。配位後のビラジカルの磁気挙動を調べる手段としてスピンを持たない非磁性金属に配位させて錯体の磁氣的性質を調べるという手法がある。2p-4f 錯体への応用を考えた場合、非磁性金属イオンには原子半径がランタノイドイオンに近い Y^{3+} ¹²⁾ が適切である。 Y^{3+} とビラジカルの錯体を調査することで同様の構造

を持つランタノイド錯体におけるビラジカルの挙動を確定することができる。磁性金属にビラジカルを配位させた時にはビラジカル内のスピンの挙動の他に錯体中の金属とラジカルのスピンの挙動も調査する必要がある。2p-4f 錯体の場合、 Gd^{3+} イオン以外の Ln^{3+} イオンは一般に磁気異方性を有するために独特な磁気挙動を示し解析が困難になる

ことがある。これを解決するため磁気異方性のない Gd^{3+} との錯体を調査する必要がある。2p-4f 錯体の分子設計指針の 1 つとして nitroxide と Gd の

磁氣的相互作用は $\varphi(Gd-O-N-C_\alpha)$ の二面角と相関があることが報告されている(図 1)¹³⁾。この図からわかることは、環状キレートの Gd-ニトロキシド系は反強磁性的カップリングが現れやすく、キレート環が非平面に変形したら強磁性的カップリングが得られやすいということである。もしキレートが十分に平面になると($\varphi(Gd-O-N-C_\alpha)=0$)、最大の反強磁性的カップリングが得られることが予想される。今回開発した Ar-PyBN はその構造から配位後はピリジンとラジカルと金属で平面的な 5 員環を作ることが可能である。つまり配位すれば二面角が 0° に近い構造となるため、Gd-ラジカル間に非常に強い反強磁性的相互作用が働くことが予想される。Gd とラジカルの相互作用の解析を行うことによって他の重希土類金属錯体で Gd とラジカル間の相互作用を当てはめることができる。ラジカルを配位させた重希土類金属錯体はラジカル-金属間の相互作用により単イオン磁石の挙動を示す可能性があり、磁性材料として期待できる。

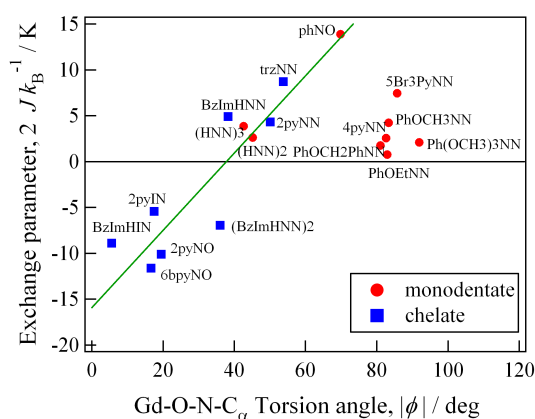


図 1. Gd-ラジカル間の交換相互作用と二面角の相関¹³⁾

2.1.1 目的

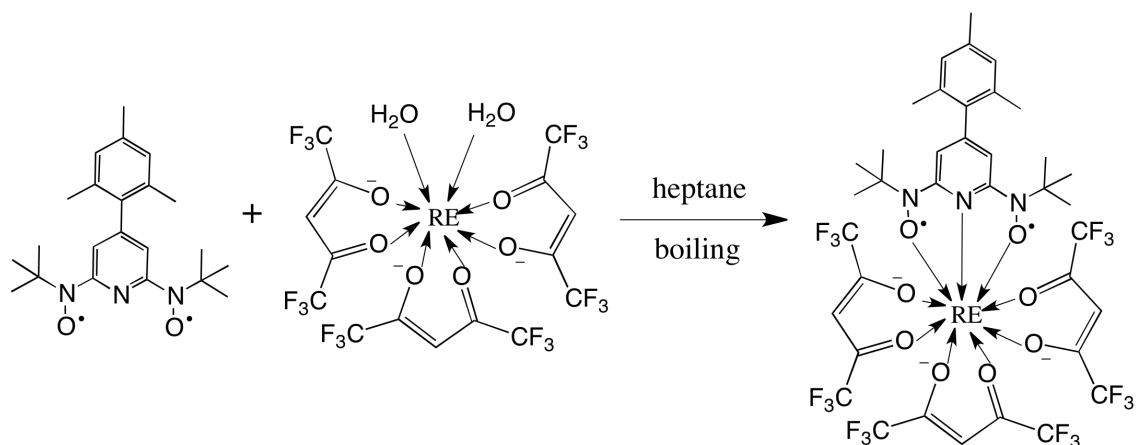
MesPyBN の配位能を確かめ、配位後の磁氣的相互作用を調べる。強い磁気カップリングを得るための構造要因を明らかにする。可能であれば最大値を目指す。

2.2 結果と考察

2.2.1 合成

[RE(hfac)₃(MesPyBN)]の合成

以下のスキームで[RE(hfac)₃(MesPyBN)](RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)の合成を行った。



スキーム 1. [RE(hfac)₃(MesPyBN)]の合成

常法に従い RE(hfac)₃(H₂O)₂を沸騰させた heptane 中で攪拌して溶かし、heptane と水を共沸させて溶媒全体が少なくなったところで dichloromethane に溶かした MesPyBN を金属と 1:1 の割合で加えた。数日間冷蔵庫に静置し、赤色結晶を得た。収率は 45~89%であった。

2.2.2 構造

図 2 に[Y(hfac)₃(MesPyBN)]と[Ho(hfac)₃(MesPyBN)]の X 線構造解析の結果と表 1 に[RE(hfac)₃(MesPyBN)]のセルパラメータを示す。

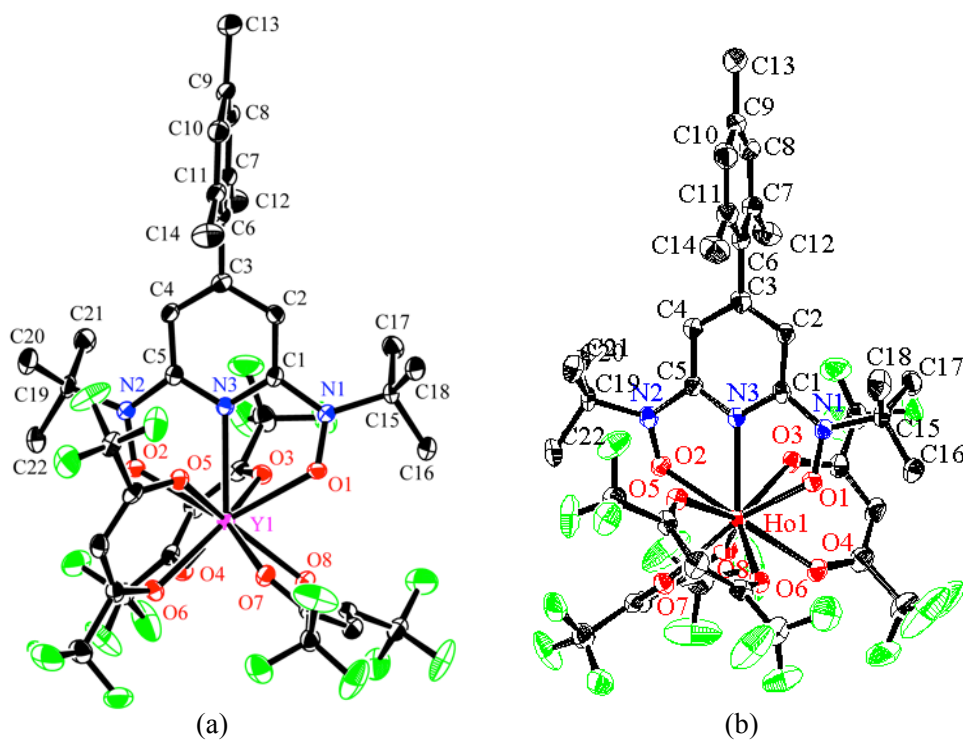
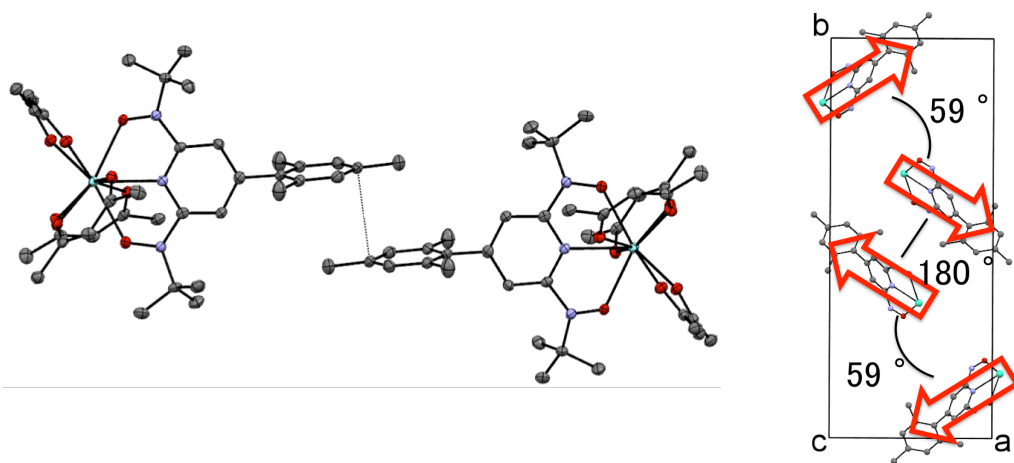
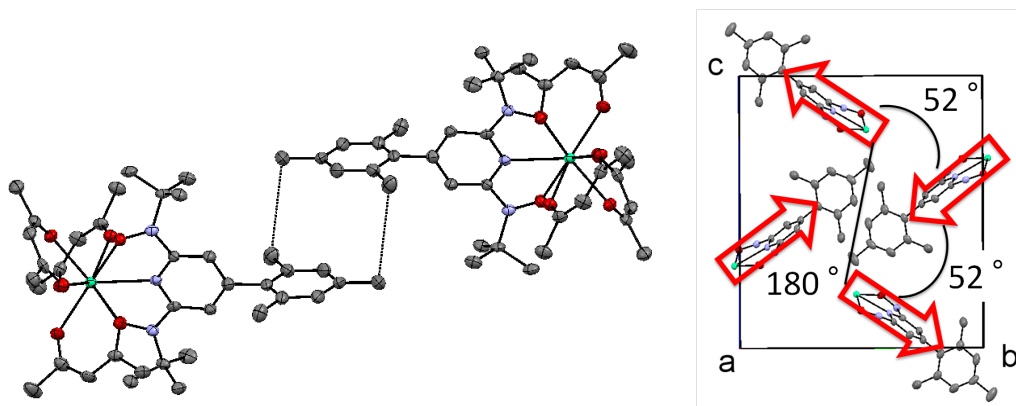


図 2. (a)[Y(hfac)₃(MesPyBN)]と(b) [Ho(hfac)₃(MesPyBN)]の構造



(a)



(b)

図 3. (a)[Y(hfac)₃(MesPyBN)]と(b) [Ho(hfac)₃(MesPyBN)]の分子間接触と磁化容易軸の傾き

表 1. [RE(hfac)₃(MesPyBN)]のセルパラメータ

[Re(hfac) ₃ (MesPyBN)]	Y	Gd	Tb	Dy
Chemical Formula	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Y	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Gd	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Tb	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Dy
Crystal System	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space Group	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> / Å	11.7495(9)	11.806(2)	11.291(2)	11.772(2)
<i>b</i> / Å	29.1245(18)	29.049(3)	29.060(5)	29.076(5)
<i>c</i> / Å	12.9481(10)	12.028(2)	13.007(3)	12.970(2)
β / deg	91.279(5)	91.233(8)	91.315(5)	91.352(9)
<i>V</i> / Å ³	4429.7(6)	4467(1)	4456(2)	4438(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.619	1.707	1.714	1.726
<i>R</i> ^a (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0515	0.0294	0.0533	0.0317
<i>T</i> / K	100	100	100	100

Ho	Er	Tm
C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Ho	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Er	C ₃₇ H ₃₄ F ₁₈ N ₃ O ₈ Tm
monoclinic	monoclinic	monoclinic
<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
16.201(2)	11.7754(9)	11.739(2)
15.8309(17)	29.199(2)	29.130(4)
18.470(2)	12.9338(13)	12.906(2)
107.610(6)	91.243(5)	91.397(8)
4515.0(10)	4446.0(7)	4411.9(9)
4	4	4
1.700	1.730	1.746
0.0461	0.0274	0.0518
120	100	100

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad {}^b R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

表 2. [RE(hfac)₃(MesPyBN)]のラジカル距離と二面角

[RE(hfac) ₃ (MesPyBN)]	Y	Gd	Tb	Dy
N1-O1 / Å	1.291(3)	1.278(3)	1.286(5)	1.286(3)
N2-O2 / Å	1.291(3)	1.288(3)	1.293(6)	1.288(3)
RE1-O1 / Å	2.394(2)	2.433(2)	2.418(3)	2.409(2)
RE1-O2 / Å	2.425(2)	2.461(2)	2.451(4)	2.435(2)
RE1-N3 / Å	2.530(2)	2.567(2)	2.458(4)	2.535(2)
∠(N1-O1-RE1) /deg	123.4(1)	123.4(1)	122.8(3)	123.2(1)
∠(N2-O2-RE1) /deg	126.0(1)	126.3(1)	125.8(3)	126.0(1)
φ (RE1-O1-N1-C _α) /deg	26.03	27.59	26.83	25.59
φ (RE1-O2-N2-C _α) /deg	1.12	1.06	1.72	1.22

Ho	Er	Tm
1.297(4)	1.29544(8)	1.296(5)
1.287(4)	1.29933(8)	1.298(4)
2.388(3)	2.3750(1)	2378(3)
2.402(3)	2.5000(1)	2.395(2)
2.502(3)	2.4149(2)	2.497(3)
124.8(2)	123.52	122.9(2)
122.1(2)	125.29	125.7(2)
18.16	24.57	24.43
28.09	1.21	0.14

RE=Y, Gd~Dy と Er, Tm の場合、結晶構造は同形であり分子のパッキングや分子間の接触も含めてよく似たものであった(図 3(a))。しかし RE=Ho の場合は monoclinic、 $P2_1/n$ 、 $Z=4$ であることは共通であったが結晶構造は他の RE のものに対して擬似的結晶多形であった。セル定数 a 、 b 、 c 、 β は大きく異なり、分子の構造はやや異なる(図 2(b))。分子間の接触はまったく異なる(図 3(b))。

いずれの錯体も N-O 間距離は配位前から変化せず 1.27 Å から 1.30 Å 以下であり、nitroxide はイオン化することなく配位しているといえる。また、2 つの nitroxide は中心金属と作る二面角 φ についてそれぞれ異なる環境にあることがわかる。

最近接分子間距離について図 3 左の RE= Y, Gd, Tb, Dy, Er, Tm を用いた錯体では配位子の mesityl 間の距離は 3.467(4) Å であり、分子間接触が見られた。RE=Ho については mesityl の methyl 同士が 3.770(6) Å の距離で近接していた。この錯体は中心金属に 9 つの原子が配位し、ピリジンの N をキャップとする capped square antiprism 型であった。capped square antiprism 型錯体では金属からキャップ原子に向かう方向(結晶場主軸)に磁気容易軸が存在する。今回の錯体では単位胞あたりに 4 つの錯体が存在しており、単位胞中の結晶場主軸の傾きを求めたものが図 3 右である。RE= Y, Gd, Tb, Dy, Er, Tm を用いた錯体で単位胞中の結晶場主軸は 59° の傾きを持っており、RE=Ho を用いた錯体では 52 ° の傾きを持っていた。

2.2.3 DFT 計算

配位後の MesPyBN についても分子内交換相互作用を DFT 計算から見積もった。 $[Y(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ の結晶構造から配位子のみを抽出して配位子と同様の計算 (§ 1.2.5)を行った。スピン密度マップを Figure 2 に示す。エネルギー計算は配位前と同様に $\text{ub3lyp}/6\text{-}311\text{+g}(2\text{d},\text{p})$ を用いた。山口式 $J = (E_{\text{BS}} - E_{\text{T}}) / (\langle S^2 \rangle_{\text{T}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}})^{11}$ より ST ギャップ $2J/k_{\text{B}}$ は +488 K と見積もることができ、配位後も MesPyBN は室温で基底三重項状態であることが示唆された。

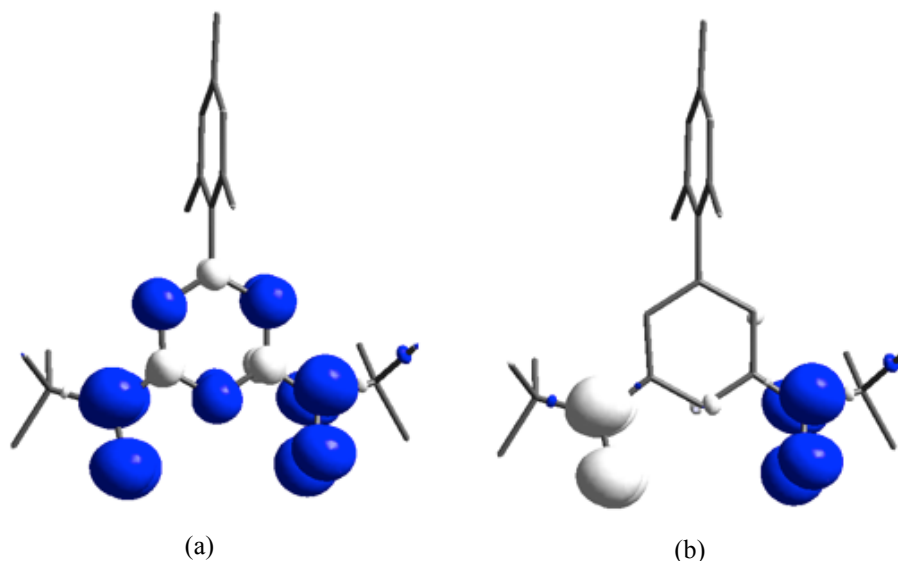


図 4. 配位後の MesPyBN のスピン密度マップ。(a)三重項状態、(b)一重項状態

表 3. 配位後の MesPyBN の計算結果

	SCF energy	$\langle S^2 \rangle$
Triplet	-1171.49159918 a.u.	2.0003
Singlet	-1171.49011465 a.u.	0.0794

表 4 に電子スピン密度を示す。図 5 に分子のラベリングを示す。

配位後もピリジンにおいて triplet でスピン分極則は作用しており、ピリジンの N にも電子スピンの存在することが示された。しかし置換基の mesityl 上ではスピン分極則は不完全であることがわかる。分子間接触が見られた C9 には僅かながらスピン分極が生じており、nitroxide 上のスピンとは反対方向のスピン分極である。

表 4. 配位後の MesPyBN の Triplet における Mulliken 電子スピン密度

O1	0.539514
O2	0.539415
N1	0.355023
N2	0.345887
N3	0.141769
C1	-0.114760
C2	0.219072
C3	-0.078961
C4	0.209387
C5	-0.119938
C6	-0.000062
C7	-0.002254
C8	0.000976
C9	-0.001771
C10	0.000828
C11	-0.001447
C12	0.002355
C13	-0.000031
C14	0.002086

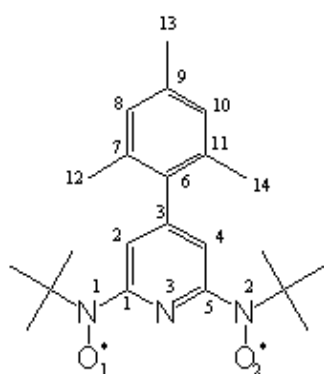


図 5. 配位後の MesPyBN のラベリング

2.2.4 [RE(hfac)₃(MesPyBN)]の磁性

2.2.4.1 [RE(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率測定

[Y(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率測定結果を図 6 に示す。

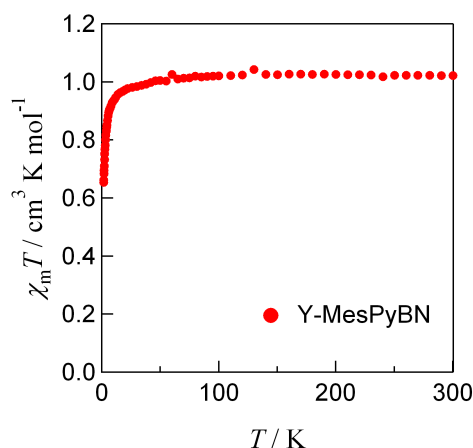


図 6. 5000 Oe における[Y(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率測定結果

Y は非磁性金属であるため、この錯体のスピンは MesPyBN によるものだけである。300 K における実測値は $1.02 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、 $1.0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ に漸近することがわかった。このことから配位後の MesPyBN においても配位前と同様に分子内でスピンを同じ向きに揃える強磁性的相互作用が働いていると考えられる。 $S=1$ を示したことから MesPyBN は大気中で加熱する合成方法を用いてもピラジカルが分解することなく金属に配位することがわかった。ピラジカルでは分子内の相互作用が小さい場合に $S=1/2$ のスピン 2 つが独立に存在する挙動を示すことがある。この場合高温で $0.75 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ に漸近するが本錯体では $1.0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ の値を保っている。よって MesPyBN は配位後も ST ギャップが非常に大きく、室温で $S=1$ の三重項分子であることが実証された。MesPyBN は配位能を持ち室温でも $S=1$ のスピンを有する有機分子であるといえる。温度を下げた時に [Y(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率の値は減少している。これは分子間でスピンの反対方向に整列しようとする反強磁性的相互作用によるものと考えられる。

Curie-Weiss 式 $\chi_m = C/(T - \theta)$ から Curie 定数 C と Weiss 温度 θ を求めた。 $C = 1.028(1) \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ と $\theta = -0.92(8) \text{ K}$ であった。これらの結果からも、[Y(hfac)₃(MesPyBN)]は C が $1.0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ に漸近するため分子内で強磁性的相互作用が働き、 θ が負の値をとることから分子間に反強磁性的相互作用が働くことが示唆された。この反強磁性的相互作用は図 3(a)に示した MesPyBN の接触を通して働いていると考えられる。DFT 計算の結果から、図 7 に示したモデルのようにスピン分極が分子間で接触した mesityl 基を經由して分子間で異なる分極を生じさせるため、分子間の反強磁性的相互作用が存在する。

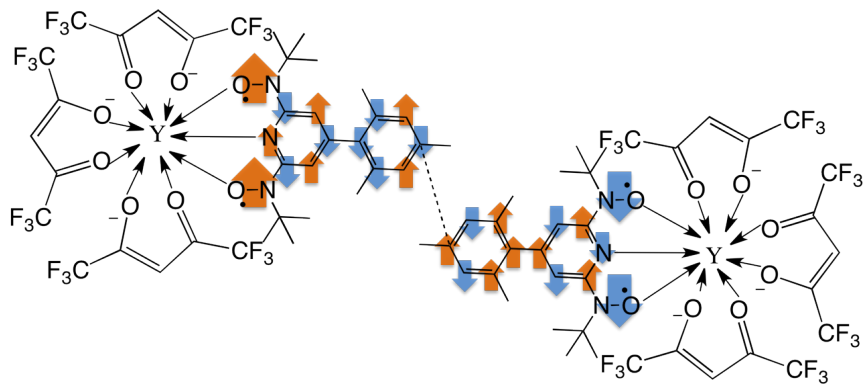


図 7. $[Y(hfac)_3(MesPyBN)]$ の分子間反強磁性的相互作用のモデル

[Gd(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率測定結果を図 8 に示す。

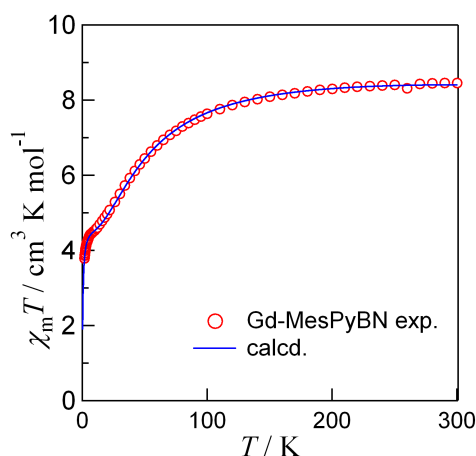


図 8. 500 Oe における[Gd(hfac)₃(MesPyBN)]の直流磁化率測定結果

[Gd(hfac)₃(MesPyBN)]は 300 K で 8.46 cm³ K mol⁻¹ の値を取り、6 K 付近で 4.40 cm³ K mol⁻¹ の値に停滞し、より低温では温度とともに磁化率が減少した。この結果について考察する。

[Gd(hfac)₃(MesPyBN)]は Gd³⁺イオン($S=7/2, L=0, J=7/2, g_J=2$)にビラジカル($S=1, g=2$)が配位した錯体である。[Y(hfac)₃(MesPyBN)]と結晶構造が同形であることから配位子は本錯体でも基底三重項状態を維持していると考えられる。[Y(hfac)₃(MesPyBN)]の結果から 300 K に至るまでビラジカルは $S=1$ として扱って良いということも明らかになっている。低温になるに従って磁化率が減少する挙動についても [Y(hfac)₃(MesPyBN)]と同様に分子間にスピンを反対方向に揃える反抗磁性的相互作用が働いていると考えられる。金属イオンとビラジカル間の相互作用について、Gd³⁺-ビラジカル間に反強磁性的相互作用が働いた場合を仮定する。高温における理論値は 8.88 cm³ K mol⁻¹ であるため、今回の 300 K における磁化率の結果である 8.46 cm³ K mol⁻¹ と非常に近い値となる。低温における理論値は 4.38 K mol⁻¹ であるため、6 K 付近の停滞した磁化率の値と一致する。よって Gd³⁺-ビラジカル間には反強磁性的相互作用が働いている。

また、ラジカル-Gd³⁺-ラジカルについてスピンハミルトニアンを次式と定義する。

$$\hat{H} = -2J_{\text{GdRad1}}(\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{rad1}}) - 2J_{\text{GdRad2}}(\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{rad2}}) - 2J_{\text{Rad1Rad2}}(\hat{S}_{\text{Rad1}} \cdot \hat{S}_{\text{Rad2}})$$

さらに2つのラジカルは Gd に対して同じ環境にあると仮定すると二等辺三角形のモデルとして考えられる。

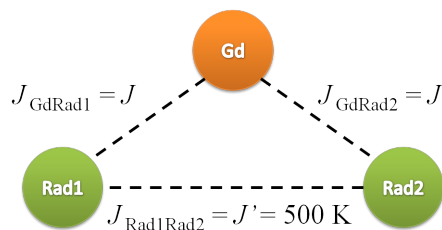


図 9. 二等辺三角形モデル

van Vleck 式は次式のようになる。

$$\chi_m T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4k_B} \frac{165 + 84 \exp(-9J/k_B T) + 35 \exp(-16J/k_B T) + 84 \exp(-7J + 2J'/k_B T)}{5 + 4 \exp(-9J/k_B T) + 3 \exp(-16J/k_B T) + 4 \exp(-7J + 2J'/k_B T)}$$

これを用いてフィッティングを行ったものが Figure 4 の実線である。配位子内の相互作用 J' は DFT 計算の結果から 500 K とした。Gd³⁺-ラジカル間の相互作用は $2J/k_B = -15.0(1)$ K, $g = 2.078(3)$ と求められた。また、錯体間の相互作用は $2J/k_B = -0.050(1)$ K であった。

結晶構造解析の結果より、実際の配位環境はそれぞれのラジカルで異なることがわかっている。しかし計算上 J_{GdRad1} と J_{GdRad2} の区別ができないためフィッティングでラジカルごとの Gd との相互作用を求めることができなかった。二面角と交換相互作用の関係から、2つの Gd-ラジカル間の交換相互作用 $2J/k_B$ の値はどちらも負の値であるが、片方は 0 に近く、もう片方は -20 K に近い値を持つことが予想される。今回求めた -15.0(1) K という値はこれら 2つが平均化されたものと考えられる。

[Ln(hfac)₃(MesPyBN)](Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm)の直流磁化率測定結果を図 10 に示す。

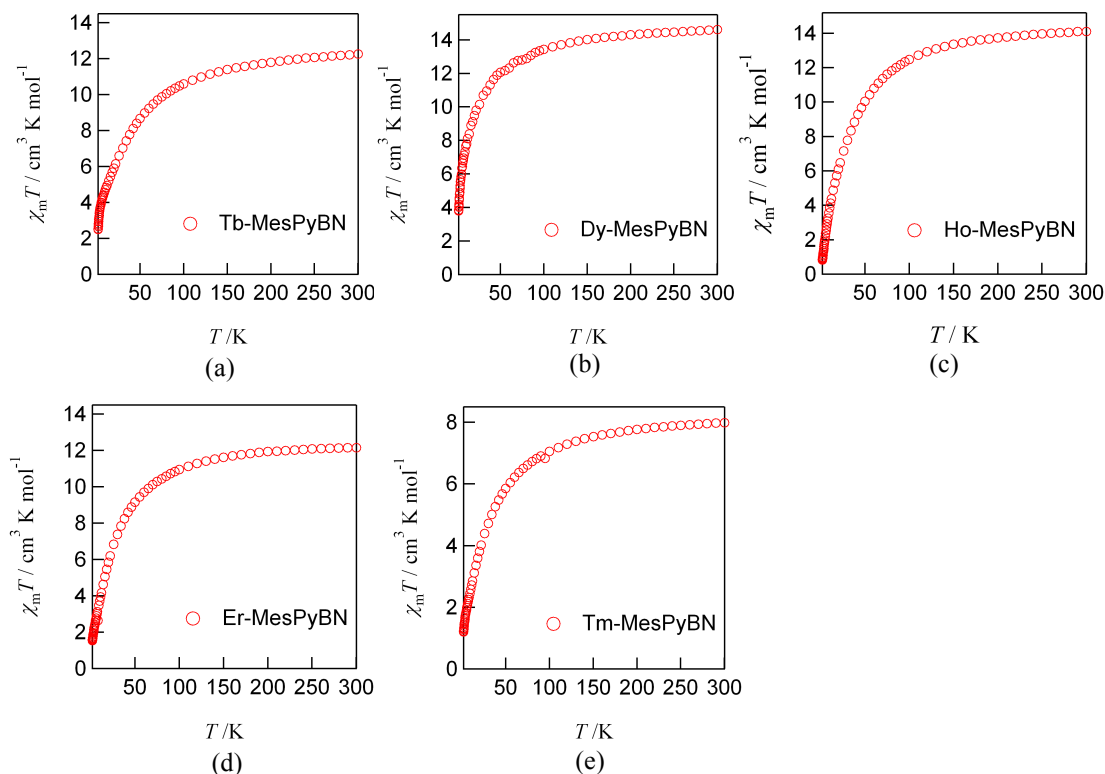


図 10. 500 Oe における [Ln(hfac)₃(MesPyBN)] の直流磁化率測定結果

(a) Ln=Tb (b) Ln=Dy (c) Ln=Ho (d) Ln=Er (e) Ln=Tm

[Gd(hfac)₃(MesPyBN)]と同様に、配位子は基底三重項状態を維持し、分子間には反強磁性的相互作用が働く。Ln³⁺-ラジカル間には反強磁性的相互作用があるものとする。[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化率のグラフ(a)から、300 K の磁化率の値は 12.26 cm³ K mol⁻¹であり、理論値の 12.81 cm³ K mol⁻¹と一致した。[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化率のグラフ(b)から、300 K の磁化率の値は 14.61 cm³ K mol⁻¹であり、理論値の 15.17 cm³ K mol⁻¹と一致した。[Ho(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化率のグラフ(c)から、300 K の磁化率の値は 14.10 cm³ K mol⁻¹であり、理論値の 15.16 cm³ K mol⁻¹と一致した。[Er(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化率のグラフ(d)から、300 K の磁化率の値は 12.15 cm³ K mol⁻¹であり、理論値の 12.48 cm³ K mol⁻¹と一致した。[Tm(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化率のグラフ(e)から、300 K の磁化率の値は 7.99 cm³ K mol⁻¹であり、理論値の 8.15 cm³ K mol⁻¹と一致した。

2.2.4.2 [Ln(hfac)₃(MesPyBN)]の磁化測定

[Ln(hfac)₃(MesPyBN)]の SQUID による磁化測定結果を図 11 に示す。本測定で試料は未固定の粉末を使用した。磁場配向がほぼ実現されていると考えると基底 J_z を見積もることができる。

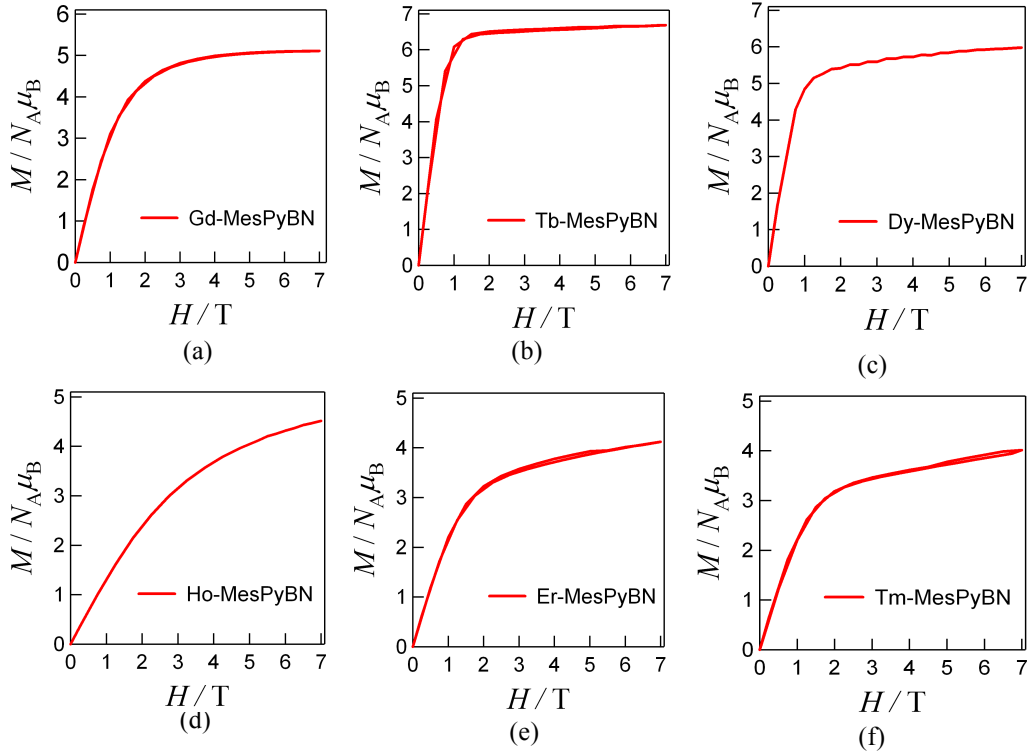


図 11. 1.8 K における [Ln(hfac)₃(MesPyBN)] の磁化測定結果

(a) Ln=Gd (b) Ln=Tb (c) Ln=Dy (d) Ln=Ho (e) Ln=Er (f) Ln=Tm

[Gd(hfac)₃(MesPyBN)] のグラフ (a) より、7 T で磁化の値は飽和して $5.1 \mu_B$ となった。Gd³⁺-ピラジカル間に反強磁性的相互作用が働いている場合の理論値は $5 \mu_B$ であるため実測値と一致した。[Tb(hfac)₃(MesPyBN)] のグラフ (b) より、7 T で磁化の値は飽和して $6.7 \mu_B$ となった。Tb³⁺-ピラジカル間に反強磁性的相互作用が働いている場合 $J^2=6$ とすると理論値は $7 \mu_B$ であるため実測値と一致した。[Dy(hfac)₃(MesPyBN)] のグラフ (c) より、7 T で磁化の値は飽和して $6.0 \mu_B$ となった。Dy³⁺-ピラジカル間に反強磁性的相互作用が働いている場合 $J^2=15/2$ とすると理論値は $8 \mu_B$ であるため実測値は理論値よりも小さい値となった。これは J が小さくなるのが原因であると考えられる。 $J^2=13/2$ と見積もると理論値は $6.7 \mu_B$ であるため実測値と一致する。[Ho(hfac)₃(MesPyBN)] のグラフ (d) より、7 T で磁化の値は $4.5 \mu_B$ となった。グラフの概形から、この錯体は 7 T で磁化が飽和していないと考えられる。Ho³⁺-ピラジカル間に反強磁性的相互作用が働いている場合 $J^2=8$ とすると理論値は $8 \mu_B$ である。[Er(hfac)₃(MesPyBN)] のグラフ (e) より、7 T で磁化の値は飽和して $4.1 \mu_B$ となった。Er³⁺-ピラジカル間に反強磁性的相互作用が働いて

いる場合 $J^Z=15/2$ とすると理論値は $7 \mu_B$ であるため実測値は理論値よりも小さい値となった。これは Dy^{3+} と同様に J_Z が小さくなることが原因であると考えられる。 $J^Z=11/2$ と見積もると理論値は $4.6 \mu_B$ であるため実測値と一致する。[Tm(hfac)₃(MesPyBN)]のグラフ(f)より、7 Tで磁化の値は飽和して $4.1 \mu_B$ となった。 Gd^{3+} -ビラジカル間に反強磁性的相互作用が働いている場合 $J^Z=6$ とすると理論値は $5 \mu_B$ であるため実測値と一致した。

2.2.4.3 [Ln(hfac)₃(MesPyBN)]の交流磁化率測定

単分子磁石としての性能が期待できる Tb、Dy、Ho、Er、Tm の錯体について交流磁化率測定を行った。[Ln(hfac)₃(MesPyBN)]の交流磁化率測定結果を図 12 に示す。

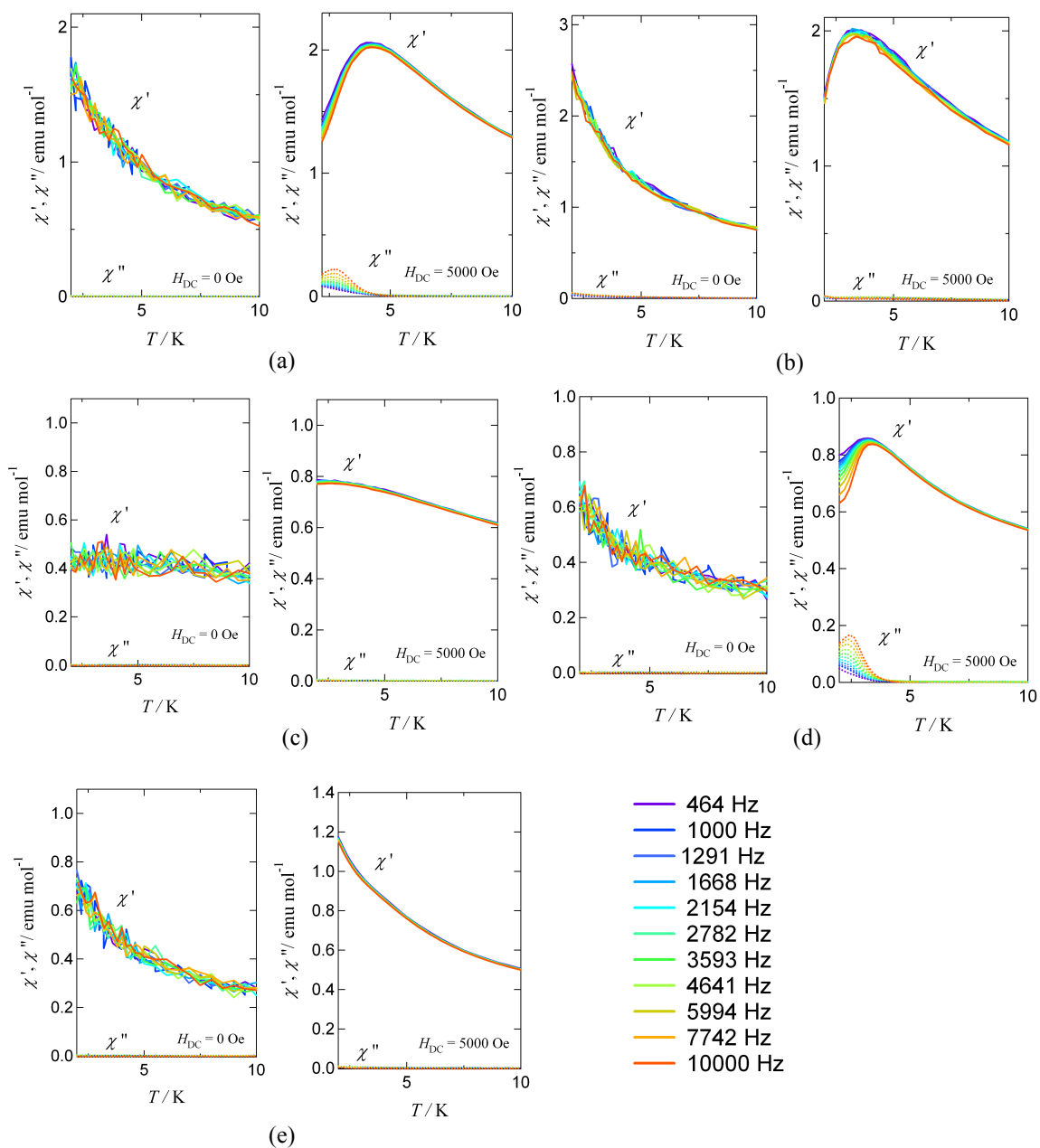


図 12. 0 Oe と 5000 Oe における[Ln(hfac)₃(MesPyBN)]の交流磁化率測定結果

(a) Ln=Tb (b) Ln=Dy (c) Ln=Ho (d) Ln=Er (e) Ln=Tm

[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]と[Er(hfac)₃(MesPyBN)]は 5000 Oe で χ'' が周波数に依存して変化した。このことからこの 2 つの錯体は単分子磁石としての性能を持つ。

ここで Arrhenius 式 ($\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$) を用いて単分子磁石性能の評価を行った。

[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]と[Er(hfac)₃(MesPyBN)]の錯体について Arrhenius プロットを図 13 に示す。

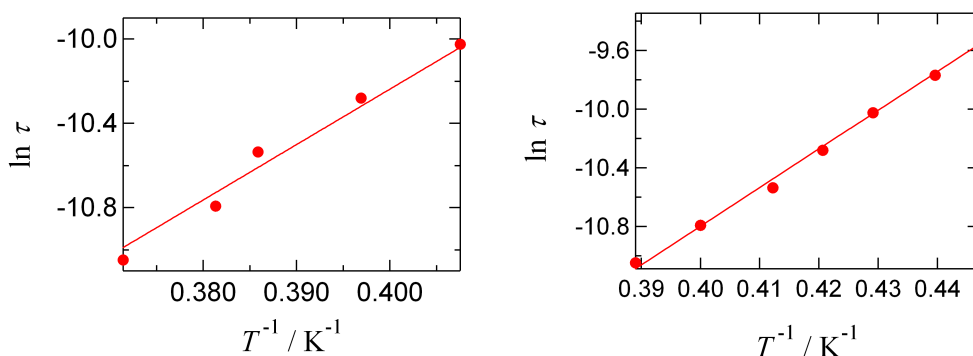


図 13. (左) [Tb(hfac)₃(MesPyBN)] (右) [Er(hfac)₃(MesPyBN)]の Arrhenius プロット

図 11 より緩和時間 τ_0 とエネルギー障壁 Δ/k_B を求めた。[Tb(hfac)₃(MesPyBN)] では $\tau_0=9.7(2)\times 10^{-10}$ s、 $\Delta/k_B=26.3(6)$ K であった。[Er(hfac)₃(MesPyBN)] では $\tau_0=5.3(18)\times 10^{-10}$ s、 $\Delta/k_B=26.4(8)$ K であった。さらにこれら 2 つの錯体についての Cole-Cole プロットを図 14 に示す。

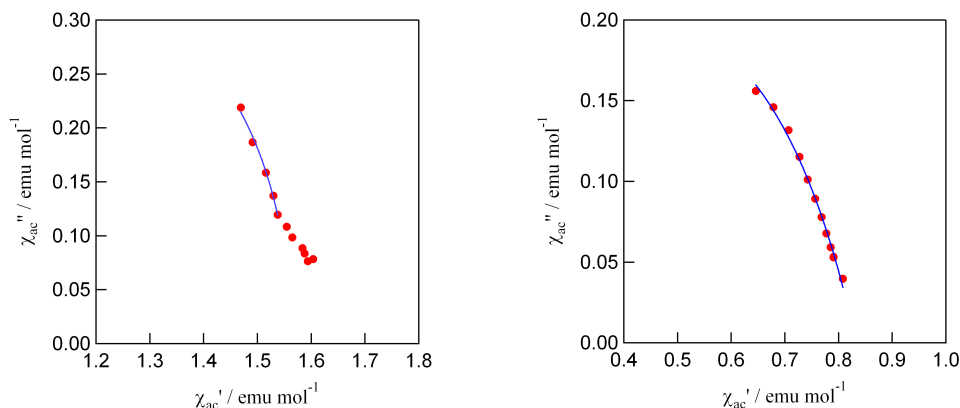


図 14. (左) 2.6 K における [Tb(hfac)₃(MesPyBN)] (右) 2.2 K における [Er(hfac)₃(MesPyBN)] の Cole-Cole プロット

[Tb(hfac)₃(MesPyBN)] は値が発散した。2.6 K において $\alpha=0$ に固定した時について解析を行った。周波数が無限大である時の磁化率 χ_0' は $0.989(2)$ emu mol⁻¹、周波数が 0 である時の磁化率 χ_∞' は $1.563(2)$ emu mol⁻¹ であった。同様にして 2.2 K における [Er(hfac)₃(MesPyBN)] について解析を行った。周波数が無限大である時の磁化率 χ_0' は $0.832(4)$ emu mol⁻¹、周波数が 0 である時の磁化率 χ_∞' は $0.14(9)$ emu mol⁻¹ であり、 $\alpha=0.35(3)$ となり、半円の一部が観測された。これは単一な緩和過程であるといえる。

2.2.4.4 [Ln(hfac)₃(MesPyBN)](Ln=Tb, Dy)のパルス磁化測定

[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]と[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]についてパルス磁化測定を行った。その結果を図15に示す。

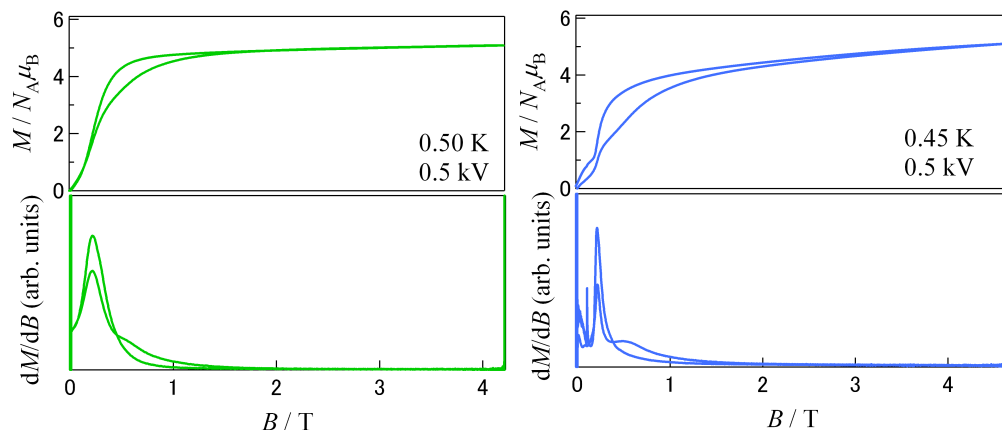


図 15. (左)[Tb(hfac)₃(MesPyBN)] (右) [Dy(hfac)₃(MesPyBN)]のパルス磁化測定結果

両方の錯体において磁場を強めた時と弱めた時で異なる挙動を示した。挙動のモデルを図14に示す。この挙動の特徴は、基底反強磁性構造、0.2T 付近に見られるメタ磁性転移的挙動、この磁化のジャンプに緩和が付随する、という3点にある。錯体中ではLn-ラジカルの直接配位によるかなり強い相互作用によって分子内に反強磁性カップリングがはたらく。低温領域では分子内のカップリングは十分に強いから、分子としてはフェリ磁性基底と考え、1中心として近似する。ある大きさの磁場を掛ければ、反強磁性ダイマーはデカップルし、全モーメントは磁場の方向を向く。この磁場は一種の臨界磁場 H_C であり、相図を想定すれば、

$$H < H_C : \text{反平行スピンドイマー}$$

$$H_C < H : \text{平行スピンドイマー}$$

と書ける。 H_C ではメタ磁性的挙動が観測される。

また、 H_C においては分子のスピンのフリップであるから、もし磁気異方性のあるスピンであるならば、ここに反転のダイナミクスが被さる。すなわち、パルス磁場測定のように速い磁場掃引であると、遅れが発生し H_C を超えたところでヒステリシス様の膨らみを与えるし、逆に磁場を取り除いたときにも H_C を横切ったところでヒステリシス様の膨らみが現れる。

しかしゼロ磁場では、反強磁性ダイマーであるゆえ、自発磁化はなく、ゼロ磁場周辺では反強磁性的カーブを与えるのみで、自発磁化も無縁である。

このため保持力のないヒステリシスが観測された。これは磁石特有の性質である。今回の錯体は分子がそれぞれ磁石としてふるまう単分子磁石の性質を潜在的に持っていると考えられる。

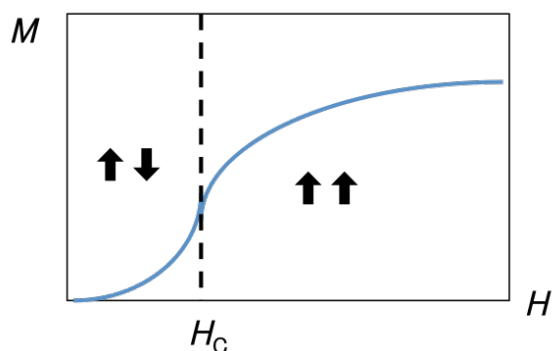


図 16. パルス磁化測定の際の磁気挙動モデル

また、この結果について MAGPACK による計算を行った。

[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]と[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]について1分子あたり $J = 1/2$ と近似し、それぞれの gJ を一定とするためみなし g 値を導入した。Tb²⁺ ($J = 6, g = 3/2$)では $gJ = 9$ であり、反強磁性的相互作用が働くピラジカルを加味すると[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]の gJ は7となり、みなし g 値は14となる。Dy²⁺ ($J = 15/2, g = 4/2$)では $gJ = 10$ であり、反強磁性的相互作用が働くピラジカルを加味すると[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の gJ は8となり、みなし g 値は16である。これらの値を用いて計算を行ったところ、[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]の分子間相互作用 $2J/k_B$ は-1.0 K、[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の分子間相互作用 $2J/k_B$ は-1.1 Kであった。この値は用いたハミルトニア $\hat{H} = -2J(\hat{S} \cdot \hat{S})$ より、今回用いた $S = 1/2$ の2分子モデルの分子間相互作用である。 $S = 1/2$ を本来の $J = 6$ と $J = 15/2$ に戻すと[Tb(hfac)₃(MesPyBN)]の分子間相互作用 $2J/k_B$ は-0.0069 K、[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の分子間相互作用 $2J/k_B$ は-0.0049 Kとなる。

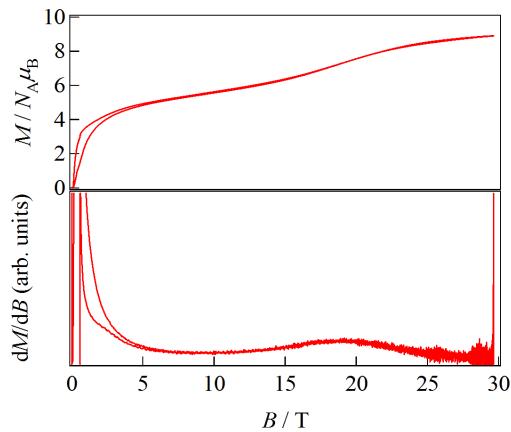


図 17. $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ のパルス磁化測定結果

$[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ について 30 T 付近まで磁化挙動を測定した結果を図 17 に示す。20 T 付近で約 $6 \mu_B$ から約 $9 \mu_B$ という $3 \mu_B$ 分の磁化の増加が観測された。この $3 \mu_B$ に相当する磁化の上昇はビラジカルの反転に帰属できる。 Dy^{3+} イオンとビラジカルの間には反強磁性的相互作用が働いているが、磁場によってビラジカルの 2 箇所のスピンの反転し、 Dy^{3+} イオンとビラジカルのスピンのうち片方だけが反転した場合、磁化の増加は $2 \mu_B$ になる。磁化が飽和しきらないことによって理論値よりも実測値の方が小さい値となることがあるが、実測値が理論値よりも大きな値となることはないため、この増加はビラジカルの 2 箇所のスピンの両方反転したものの、磁化の飽和には至っていないと解釈できる。ビラジカルが金属イオンと同じ方向を向いた時の磁化の飽和値は $J^z=15/2$ とすると理論値は $12 \mu_B$ であるため実測値は理論値よりも小さい値となるが、§ 2.2.4.2. の磁化測定結果から見積もられた $J^z=13/2$ を用いると理論値は $10.7 \mu_B$ であるため実測値と一致する。

2.2.4.5 [Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の HF-EPR 測定

[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の 4.2 K における HF-EPR 測定結果を図 18 に示す。

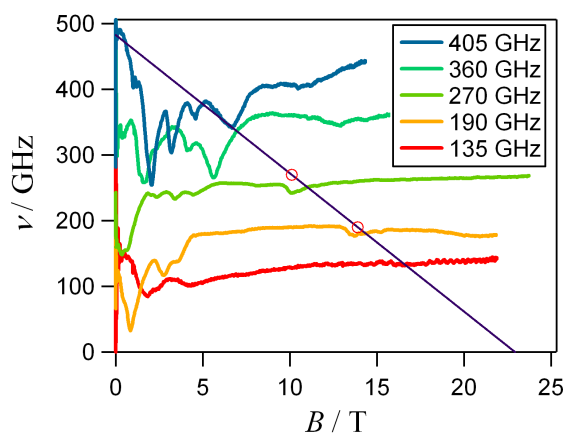


図 18. 4.2 K における[Dy(hfac)₃(MesPyBN)]の HF-EPR シグナル

多くのピークが観測されたが、270 GHz の 10 T 付近と 190 GHz の 14 T 付近に周波数の増加とともに低磁場へシフトするピークが観測された。このピーク位置のプロットを直線近似したものが紫色の直線である。この直線の傾きは g 値を示し、横軸と近似直線の交点は交差磁場を表す。それぞれ $g = 1.50$ 、交差磁場は 22.9 T であった。この結果は 20 T 付近でラジカル由来と考えられる $4 \mu_B$ 相当の磁化の上昇があったことと一致する。この結果から Dy-ビラジカル間の交換相互作用を求める。縦軸と近似直線の交点はエネルギーを表し、これは 23.16 K であった。パルス磁化測定で観測された $4 \mu_B$ 分の磁化の増加は高磁場においてビラジカルが反転すると考えられるため、反転したスピンは $S = 1$ として次のハミルトニアンを用いて 2 中心モデルを考えた。

$$\hat{H} = -2J_{Dy-rad} (\hat{J}_{Dy}^Z \cdot \hat{S}_{rad})$$

$J_{Dy} = 13/2$ 、 $S_{rad} = 1$ を代入すると Dy-ビラジカル間の相互作用は $2J_{Dy-rad}/k_B = -3.56 \text{ K}$ となった。

さらにこの結果を用いてゼーマン図を描画した。

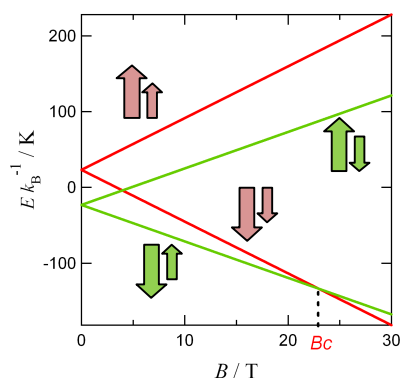


図 19. $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ のエネルギーダイアグラム

Dy-ラジカル間の磁気的相互作用について、緑色の線が反強磁性的相互作用を表し、赤色の線は強磁性的相互作用を表す。交差磁場 B_c 以下では Dy-ラジカル間に反強磁性的相互作用が働くよりも強磁性的相互作用が働く方がエネルギー準位として安定であり、交差磁場 B_c の 22.9 T 以上ではラジカルのスピンの反転する

$[\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ の 4.2 K における HF-EPR 測定結果を図 20 に示す。

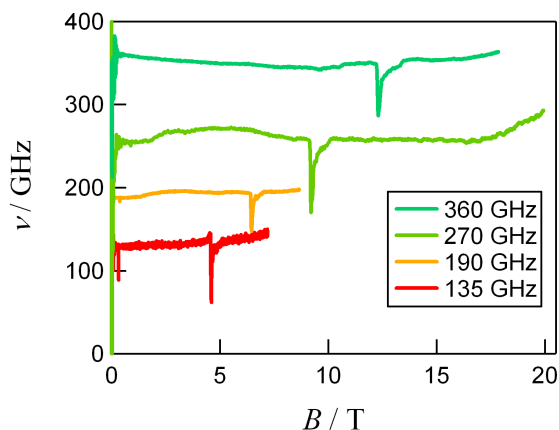


図 20. 4.2 K における $[\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ の HF-EPR シグナル

360 GHz の 13 T 付近、270 GHz の 9 T 付近、190 GHz の 7 T 付近、135 GHz の 4 T 付近に周波数の増加とともに高磁場へシフトするピークが観測された。 $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{MesPyBN})]$ と同様に解析を行ったところ、それぞれ $g=2.09$ 、交差磁場は 0 T であった。これは試料に付着した配位子のピラジカルによるピークであると考えられる。試料の純度は分光学的、元素分析的には問題ないので、試料本来のシグナルが今回の測定範囲に入っていないか、極めてブロード化しているために相対的に不純物シグナルが強く観測されたものであろう。

2.3 まとめ

MesPyBN は三座配位子として機能し、配位後も $S=1$ のスピンを維持する有機分子であるということがわかった。ビラジカルは室温で $S=1$ を維持できず、 $S=1/2$ のスピン源 2 つが別々の挙動を示すことが多かった。このため配位者に複数のスピン部位をもたせた錯体では磁性材料としてスピンの制御が困難であった。MesPyBN は配位後も $S=1$ を保つため、高いスピン数の配位子としてスピン数の制御が容易であり、この分子によって高いスピン量子数を持つ磁性材料への応用が期待できる。

MesPyBN を用いて合成した $[RE(hfac)_3(MesPyBN)]$ ($RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) はすべて同形であり中心金属の配位環境はピリジンの N をキャップ原子とした capped square antiprism であった。結晶中で錯体分子の磁気容易軸は 59° に傾いて整列していた。この錯体において MesPyBN は配位後も $S=1$ の三重項状態を保っていた。また、Y 以外の磁性金属とビラジカル間には反強磁性的相互作用が働いており、Gd-ビラジカル間の交換相互作用は $2J/k_B = -15.0(1)$ K という大きな値となった。二面角 ϕ について、

$[Gd(hfac)_3(MesPyBN)]$ では 27.59° と 1.06° という差があった。交換相互作用に大きな差があり、 $-15.0(1)$ K はその平均であることが予想される。二面角の平均は 14.33° なので $2J$ vs ϕ プロットと一致していた(図 21)。磁化率測定の結果から Tb 錯体と Er 錯体に遅い磁気緩和が見られた。Tb 錯体と Dy 錯体について行ったパルス磁化測定ではこれら 2 つの錯体はスピンの向きに揃った後に遅い磁気緩和が見られた。このことから

これらの錯体は潜在的には単分子磁石性能を持つと考えられる。高磁場において Dy 錯体では反強磁性的相互作用が働いているビラジカルのスピン反転が見られた。HF-EPR の解析から交差磁場は 22.9 T であり、Dy-ビラジカル間の交換相互作用は $2J/k_B = -3.56$ K となった。中心金属イオンによる反強磁性的相互作用の変化は原子番号 Z が増えるにつれて 0 に近づくことが知られており¹⁴⁾、 $S=1$ のビラジカルを用いた今回の結果もその傾向にあるといえる。

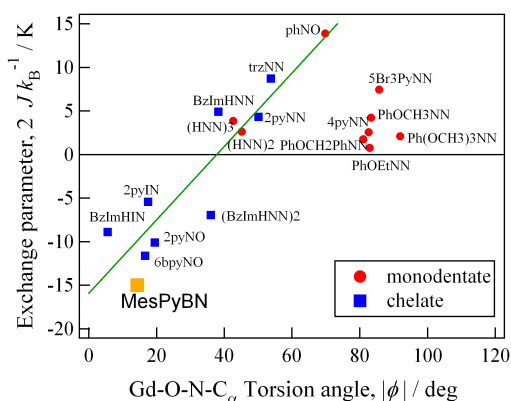


図 21. 今回の錯体を含めた二面角と交換相互作用の関係

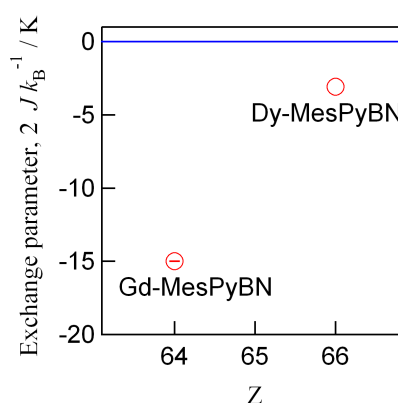


図 22. 中心金属イオンと交換相互作用の関係

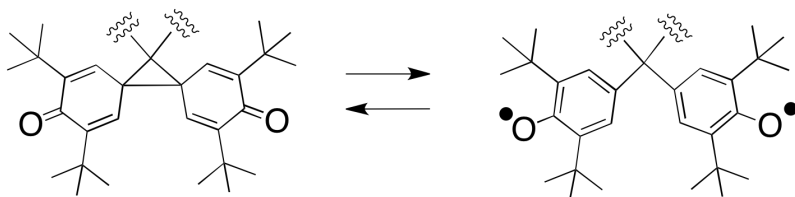
第三章

フェノキシラジカルを用いた 有機スイッチング材料の研究

3.1 序論

3.1.1 研究背景

磁性材料の多くは金属を含むものである。一方で有機物にも磁性を持つものが知られている。磁性材料に有機物を用いる利点は光応答性や加工成形性といった機能を付加できることにある。本研究では外部刺激によって磁性の発現を切り替える有機磁性材料として2,6-di-*t*-butylphenoxyに着目した。4位でmethylene架橋させたビラジカルにはシクロプロパン型構造をとり非磁性になるものが知られている。bisphenoxyは多くの類縁体が報告されており、ビラジカル構造となって磁性を示すものとシクロプロパン構造となって非磁性になるものが存在するが、構造が明らかになっていないものも数多く存在する。そこで本研究ではbisphenoxy類縁体の構造を明らかにし、外部刺激によってビラジカル構造とシクロプロパン構造の切り替えが可能となる分子設計を目指した。



スキーム 1. phenoxy ビラジカルの構造異性体

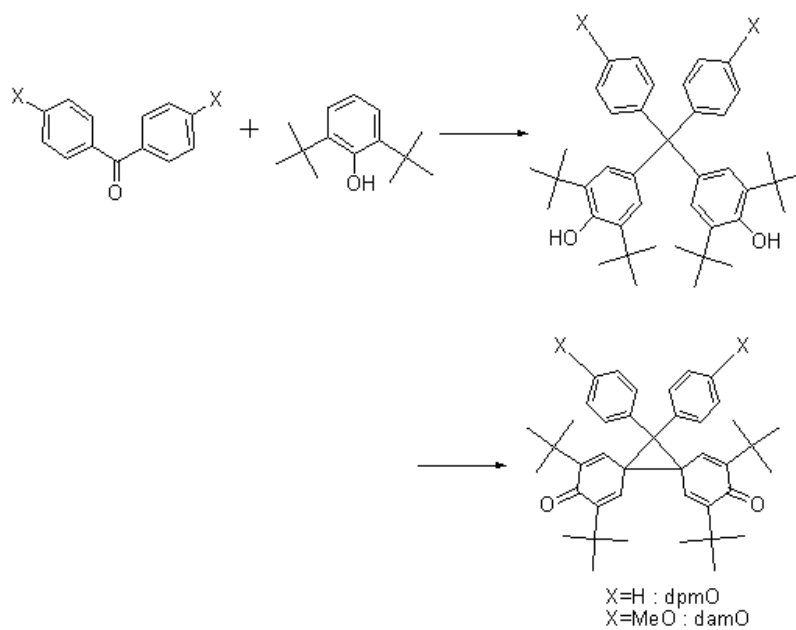
3.1.2 目的

末端フェニル基に置換基修飾を行い、置換基の電子的効果や立体効果を検討する。

3.2 結果と考察

3.2.1 合成

benzophenone に 2,6-di-*tert*-butylphenol を二つ導入した物質 (dpmOH¹⁵) と benzophenone の *p* 位に methoxy 基を導入した物質(damOH¹⁵)を光反応で合成し、DDQ を用いて参加することで閉環体 dpmO¹⁶と damO を合成した。dpmO は文献通りの反応であるが damO は文献未知である。



スキーム 2. シクロプロパン型閉環体の合成

目的物をクロロホルムに溶かし、ヘキサンで蒸気拡散させて室温で静置したところ結晶を得た。

3.2.2 構造

dpmO と damO の結晶構造解析結果について示す。図 1(a)に dpmO、図 1(b)に damO の ORTEP を示した。表 1 に重要な結晶構造解析上のパラメーターを示した。表 2 と表 3 に重要な結合長や結合角をまとめた。

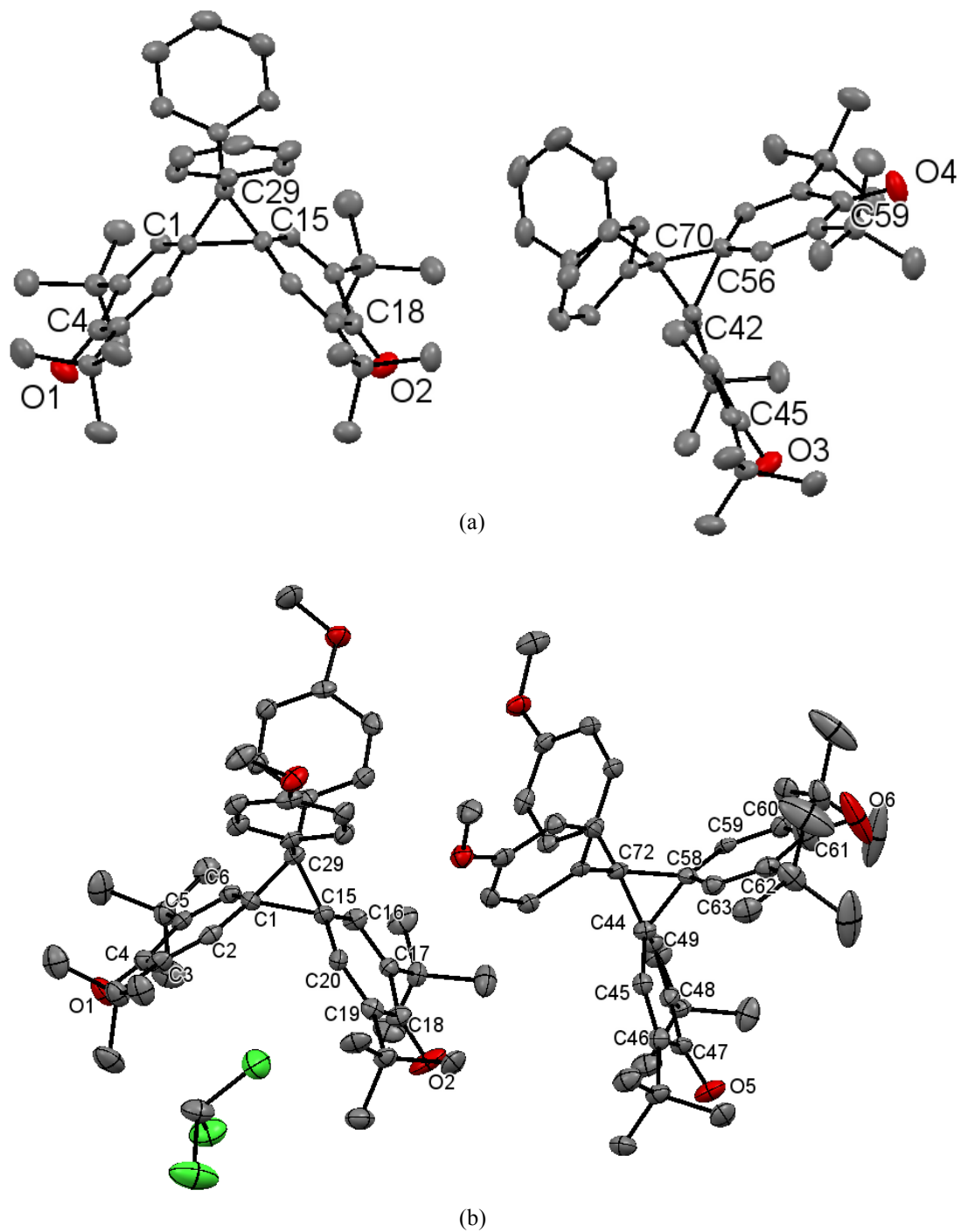


図 1. (a) dpmO (b) *p*MeO 閉環体の結晶構造

表 1. セルパラメータ

	dpmO	pMeO
Formula	C ₄₁ H ₅₂ O ₂	C _{43.5} H _{54.5} Cl _{1.5} O ₄
Formula Weight	574.84	694.59
Crystal System	triclinic	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.7736(17)	13.750(2)
<i>b</i> / Å	15.278(3)	17.515(2)
<i>c</i> / Å	20.644(4)	18.236(3)
α / deg	71.742(8)	81.871(7)
β / deg	84.139(8)	77.914(8)
γ / deg	80.648(8)	66.325(7)
<i>V</i> / Å ³	3474.4(10)	3925.1(10)
Z value	4	4
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	0.0681	0.0769
<i>T</i> / K	125	120

表 2. dpmO の結合距離と結合角

三員間まわりの結合長と結合角	
C1-C15 / Å	1.668(4)
C15-C29 / Å	1.523(4)
C1-C29 / Å	1.539(3)
C42-C56 / Å	1.677(3)
C56-C70 / Å	1.524(4)
C42-C70 / Å	1.522(4)
∠(C1-C29-C15) / deg	66.0(2)
∠(C29-C15-C1) / deg	57.4(2)
∠(C15-C1-C29) / deg	56.5(2)
∠(C42-C70-C56) / deg	66.8(2)
∠(C70-C56-C42) / deg	56.5(2)
∠(C56-C42-C70) / deg	56.6(2)

ケトン周りの結合長

C4-O1 / Å	1.244(3)
C18-O2 / Å	1.231(3)
C45-O3 / Å	1.242(3)
C59-O4 / Å	1.241(4)
C1-C2 / Å	1.447(3)
C2-C3 / Å	1.348(4)
C3-C4 / Å	1.492(4)
C4-C5 / Å	1.481(3)
C5-C6 / Å	1.349(4)
C6-C1 / Å	1.460(4)
C15-C16 / Å	1.458(3)
C16-C17 / Å	1.350(4)
C17-C18 / Å	1.488(4)
C18-C19 / Å	1.487(3)
C19-C20 / Å	1.351(4)
C20-C15 / Å	1.460(4)
C42-C43 / Å	1.460(4)
C43-C44 / Å	1.342(3)
C44-C45 / Å	1.497(3)
C45-C46 / Å	1.490(4)
C46-C47 / Å	1.341(3)
C47-C42 / Å	1.459(3)
C56-C57 / Å	1.458(3)
C57-C58 / Å	1.343(4)
C58-C59 / Å	1.489(4)
C59-C60 / Å	1.487(3)
C60-C61 / Å	1.336(4)
C61-C56 / Å	1.461(4)

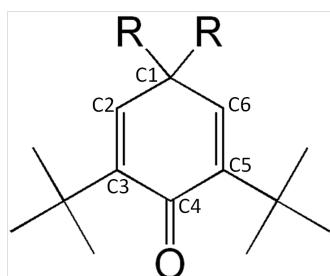
表 3. damO の結合距離と結合角

三員間まわりの結合長と結合角	
C1-C15 / Å	1.675(8)
C15-C29 / Å	1.535(9)
C1-C29 / Å	1.518(6)
C44-C58 / Å	1.645(6)
C58-C72 / Å	1.558(8)
C44-C72 / Å	1.525(9)
∠(C1-C29-C15) /deg	66.5(3)
∠(C29-C15-C1) /deg	57.2(3)
∠(C15-C1-C29) /deg	56.2(3)
∠(C44-C72-C58) /deg	64.5(4)
∠(C72-C58-C44) /deg	56.8(3)
∠(C58-C44-C72) /deg	58.7(3)
ケトン周りの結合長	
C4-O1 / Å	1.237(5)
C18-O2 / Å	1.232(8)
C47-O5 / Å	1.222(6)
C61-O6 / Å	1.233(8)
C1-C2 / Å	1.463(6)
C2-C3 / Å	1.350(7)
C3-C4 / Å	1.485(7)
C4-C5 / Å	1.502(6)
C5-C6 / Å	1.330(7)
C6-C1 / Å	1.468(7)
C15-C16 / Å	1.452(8)
C16-C17 / Å	1.349(9)
C17-C18 / Å	1.491(7)
C18-C19 / Å	1.495(8)
C19-C20 / Å	1.354(9)
C20-C15 / Å	1.454(7)

ケトン周りの結合長	
C44-C45 / Å	1.472 (7)
C45-C46 / Å	1.341(9)
C46-C47 / Å	1.494(8)
C47-C48 / Å	1.483(7)
C48-C49 / Å	1.336(9)
C49-C44 / Å	1.473(8)
C58-C59 / Å	1.455(7)
C59-C60 / Å	1.317(7)
C60-C61 / Å	1.494(7)
C61-C62 / Å	1.497(7)
C62-C63 / Å	1.329(7)
C63-C58 / Å	1.450(7)

dpmO と damO はどちらも *P-1* の空間群を持ち、特率な二分子を格子内に含んでいた。damO については結晶中にクロロホルムが存在した。クロロホルムは damO₂ 分子につき 1 分子がクラスレートされていた。ケトンが結合した 6 員間の結合長を比較する。ケトンが結合した 6 員間は dpmO と damO でそれぞれ 4 箇所存在するが、代表して図 2 に C1~C6 を示した。dpmO で C2-C3 と C5-C6 に対応する結合長は 1.336~1.351 Å, その他の結合長は 1.447~1.492 Åであった。damO で C2-C3 と C5-C6 に対応する結合長は 1.330~1.350 Å, その他の結合長は 1.450~1.497 Åであった。いずれも C2-C3 と C5-C6 結合距離が他と比べて短いため、この結合は二重結合であり、6 員間はシクロヘキサジエンであることがわかる。ビラジカル型に変化するときの開裂する C-C 結合の距離は dpmO が 1.673 Åと 1.665 Åであり、damO は 1.675 Åと 1.645 Åであった。これらの結合距離は一般的な単結合の長さ 1.535 Å¹⁷⁾よりも長く、ラジカル開裂しやすいと考えられる。

図 2. シクロヘキサジエンの原子番号



3.2.2 光照射によるスイッチング

dpmOとdamOをトルエンに溶かし、室温で光照射によるESRスペクトルの変化を調べた。照射した光は波長 225 ~ 500 nm、強さは 2.5 W を用いた。

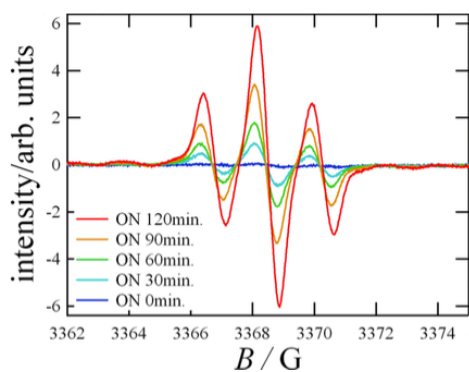


図3. dpmO¹⁸閉環体のESRスペクトル

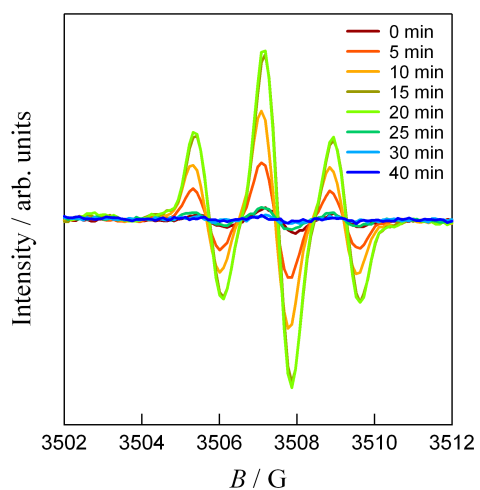
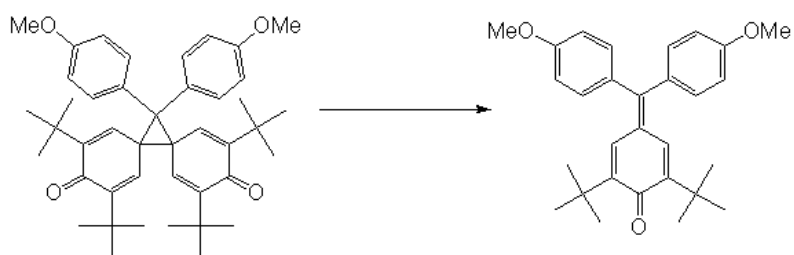


図4. damO閉環体のESRスペクトル

dpmOでは光照射とともにラジカルの発生が確認された。

damOでは照射を始めて20分でシグナルは最大となり、光照射を続けると急激にラジカルが減少し、30分でシグナルは消滅した。damOのトルエン溶液は黄色であったがESRでシグナルが消滅した後のトルエン溶液は退色して無色であった。これをMS (ESI)で測定したところ、光照射前の m/z 657.40 ($M+Na^+$)のピークは光照射後には観測されなかった。観測された m/z 441.32のピークはスキーム3に示す分解反応の生成物のピークと一致するため、光照射によってスキーム3の分解が進み、 m/z 441.32 ($M+Na^+$)の生成物が生じたと考えられる。



スキーム 3. damO の分解反応

3.3 まとめ

2種類の誘導体におけるシクロプロパン型を X 線構造解析により確認した。

ラジカル開裂とともに切れる結合長は非常に長く、2種類とも近い結合長であったが照射による構造異性化(ラジカル化)はやや結合が長い dpmO では照射とともに進んだ一方で結合の短い damO では照射によってラジカル化と分解反応が進んだ。

第四章

実験の部

4.1 実験方法

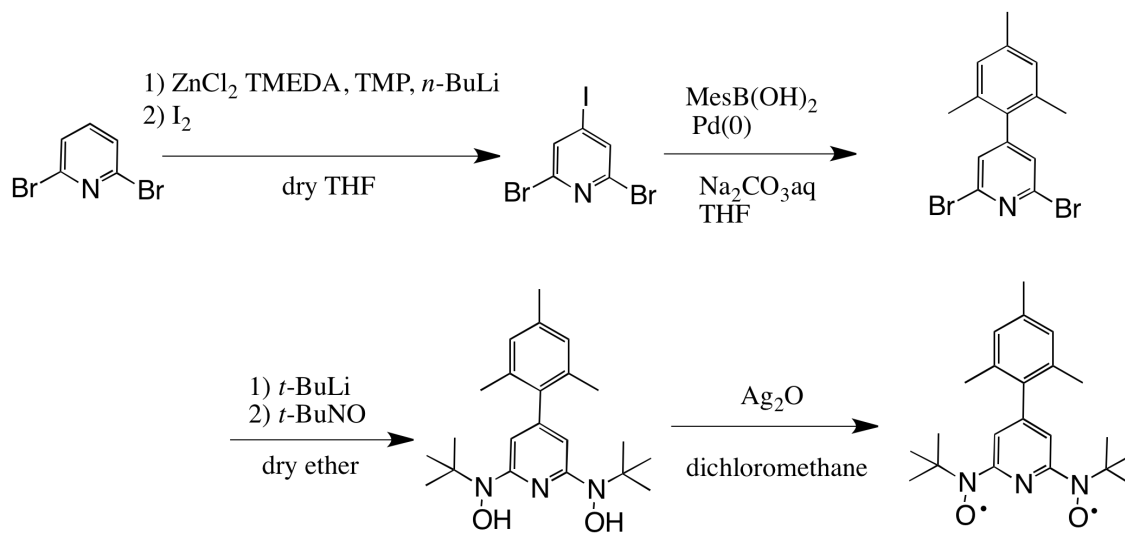
測定には以下の装置を使用した。

- 日本電子 ECA-500(500 MHz), 日本電子 Delta Software
- Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR
- PerkinElmer Series II CHNS/O 2400
- 日本電子 JMS-T100AccuTOF
- Rigaku Saturn70 CCD, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
- Quantum Design MPMS-XL7
- Bruker ELEXSYS

4.2 第一章の合成

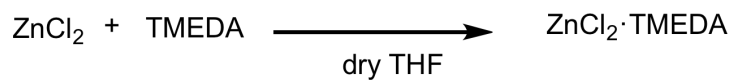
4.2.1 MesPyBN の合成

以下のスキームで MesPyBN を合成した。



スキーム 2.1. MesPyBN の合成経路

4.2.1.1 ZnCl₂・N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA)¹⁹⁾の合成



スキーム 2.1.1. ZnCl₂・TMEDA の合成

実験方法

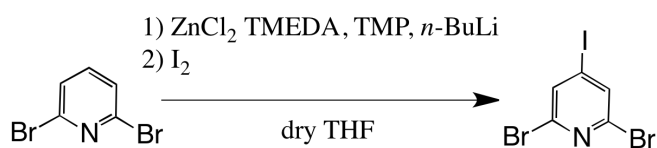
- 三口フラスコに ZnCl₂ を 4.32 g (32 mmol) とり、真空引きしながらヒートガンで 30 分間当てて水を飛ばした。
- 放冷した後、窒素雰囲気下で dry THF 80 mL に溶かし、TMEDA 8.9 ml (60mmol) を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。
- 濃縮した後 dry THF で再結晶を行い、白色針状結晶を 5.93 g (23 mmol, 73%) 得た。

m.p. 176 - 177 °C (lit¹⁾. 176 - 177 °C)

IR (neat, ATR) : 2973, 2930, 2821, 1467, 1287, 1044, 1024, 1007, 952, 802, 767 cm⁻¹

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ = 2.76 (s, 4H), 2.62 (s, 12H) (lit¹⁹⁾. δ = 2.75 (s, 4H), 2.62 (s, 12H)

4.2.1.2 2,6-dibromo-4-iodopyridine¹⁹⁾の合成



スキーム 2.1.2. 2,6-dibromo-4-iodopyridine の合成

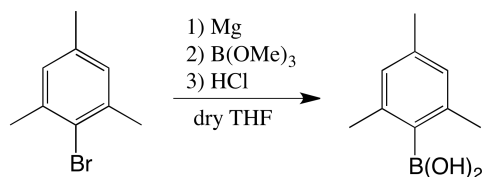
実験方法

- 四口フラスコに ZnCl₂・TMEDA (7.58 g, 30 mmol)をとり、窒素雰囲気下で dry THF (80 mL)に溶かした。
- 氷浴で *n*-BuLi (90 mmol)を滴下した後 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP) (15.3 mL, 90 mmol)を滴下し、15 分間攪拌した。
- 室温で 2,6-dibromopyridine (14.17 g, 60 mmol)を dry-THF(60 mL)に溶かして滴下し、2 時間攪拌した。
- I₂(23.38 g, 90 mmol)を dry THF (50 mL)に溶かして滴下し、1 晩攪拌した。
- Na₂S₂O₃ 溶液に NaHCO₃ 溶液を加えて dichloromethane で分液後、Na₂SO₄ で脱水し、ethanol を加えて再結晶を行い、得た粉末を ethanol で洗浄し、白色粉末 (11.07 g, 31 mmol, 51%)を得た。

m.p. 180 - 182 °C (lit¹⁾. 180.7 ~ 181.6 °C)

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ = 7.84(s, 2H) (lit¹⁹⁾. δ=7.84(s, 2H))

4.2.1.3 mesitylboronic acid²⁰⁾の合成



スキーム 2.1.3. mesitylboronic acid の合成

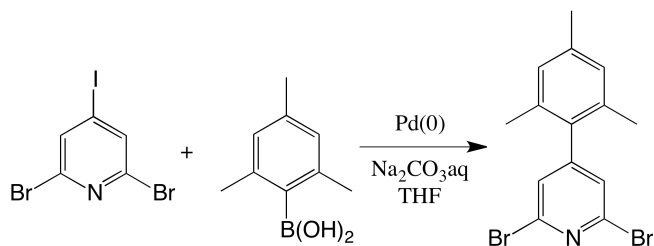
実験方法

- 300 mL 三口フラスコに Mg (0.79 g, 33 mmol)を入れ、真空引きしながらヒートガンを用いて水分を除去した。
- 窒素置換し、I₂(1 片)を dry THF(10 mL)に溶かして加えて攪拌した。
- 2-bromomesitylene (5.97 g, 30 mmol)を dry THF(20 mL)に溶かしてゆっくり滴下した。溶液は黒色透明に変化した。
- 2 時間還流を行った後放冷した。
- -78 °Cで trimethyl borate (5.20 g, 50 mmol)を dryTHF (50 mL)に溶かして滴下した後 1 時間攪拌した。溶液は灰色に濁った。
- 室温に戻して 1 晩攪拌した。
- 0 °Cで塩酸 (1 M, 25 mL)を加えた後室温で 3 時間攪拌した。
- 水を加えてヘキサン:エーテル=1:3 の溶媒で抽出し、有機層を NaHCO₃aq と brine で洗浄し、Na₂SO₄で脱水した後濃縮した。
- ヘキサンを加えて白色粉末 3.83 g (23 mmol, 78%)を得た。

m.p. 176 - 178 °C

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) : δ = 6.83(d, 2H), 4.52 (s, 2H), 2.35(s, 6H), 2.27(s, 3H) (lit²⁰⁾. δ=6.83(d, 2H), 4.53 (s, 2H), 2.35(s, 6H), 2.27(s, 3H))

4.2.1.4 2,6-dibromo-4-mesitylpyridine の合成



スキーム 2.1.4. 2,6-dibromo-4-mesitylpyridine の合成

実験方法

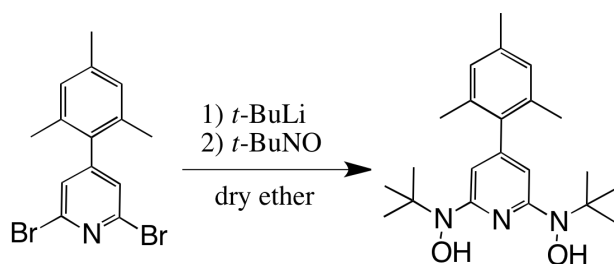
- 四口フラスコに ZnCl₂・TMEDA (7.58 g, 30 mmol)をとり、窒素雰囲気下で dry THF (80 mL)に溶かした。
- 氷浴で *n*-BuLi (90 mmol)を滴下した後 TMP (15.3 mL, 90 mmol)を滴下し、15 分間攪拌した。
- 室温で 2,6-dibromopyridine (14.17 g, 60 mmol)を dryTHF (60 mL)に溶かして滴下し、2 時間攪拌した。
- I₂ (23.38 g, 90 mmol)を dry THF (50 mL)に溶かして滴下し、1 晩攪拌した。
- Na₂S₂O₃ 溶液に NaHCO₃ 溶液を加えて dichloromethane で分液後、Na₂SO₄ で脱水し、ethanolを加えて再結晶を行い、得た粉末を ethanolで洗浄し、白色粉末(11.07 g, 31 mmol, 51%)を得た。

m.p. 87~ 90 °C

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) : δ= 7.28 (s, 2H), 6.94 (s, 2H), 2.32(s, 3H), 2.01 (s, 6H)

¹³C NMR (128MHz, CDCl₃): δ = 154.8, 141.1, 138.6, 134.9, 133.6, 128.6, 128.1, 21.1, 20.6

4.2.1.5 4-mesityl-2,6-bis(N-t-butylhydroxylamino)pyridine の合成



スキーム 2.1.5. 4-mesityl-2,6-bis(N-t-butylhydroxylamino)pyridine の合成

実験方法

- 4-mesityl-2,6-dibromopyridine (0.71 g, 2.0 mmol)を三口フラスコに入れて窒素置換した。
- dry Diethyl ether (20 mL)を加えて-75 °Cまで温度を下げた。
- *t*-BuLi (6.3 mL, 10 mmol)を滴下したところ溶液の色が茶色に変化した。滴下が終わってから-75 °Cのまま 60 分間攪拌した。
- 2-methyl-2-nitrosopropane (0.44 g, 5.0 mmol)を dry diethyl ether(10 mL)に溶かして滴下した後、-75 °Cで 3 時間攪拌した。
- 温度を徐々に上げてから飽和 NH₄Cl 溶液でクエンチした。
- 飽和 NaHCO₃ 溶液を加えて diethyl ether で分液した。
- 溶液を濃縮しヘキサンを加えると白色粉末 0.31 g (0.82 mmol, 41%)を得た。

m.p. 167-169 °C.

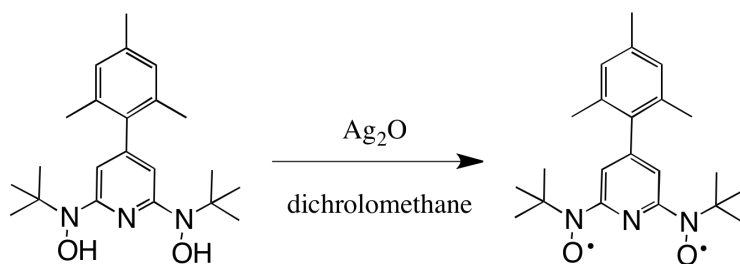
¹H NMR (500 MHz (CD₃)₂SO) δ=8.54 (s, 2H, OH), 6.90 (s, 2H), 6.52 (s, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.94 (s, 6H).

¹³C NMR (128 MHz, CDCl₃): δ=159.7, 151.8, 137.6, 136.7, 135.2, 128.3, 113.4, 62.1, 26.8, 21.1, 20.5.

MS (ESI) *m/z* 372.32 (M+H⁺).

IR (neat, ATR) 3205 (OH), 2967, 1551, 1382, 1197, 821 cm⁻¹

4.2.1.6 MesPyBN の合成.



スキーム 2.1.6. 4-mesityl-2,6-bis(N-t-butyl-N-oxylamino)pyridine の合成

実験方法

- ・ NaOH (0.37 g, 10.6 mmol)を蒸留水(10 mL)に溶かし、 AgNO_3 (0.85g, 5.3 mmol)を蒸留水 (5 mL)に溶かした溶液に加えて 1 時間攪拌した。
- ・ 蒸留水、methanol、dichloromethane の順に洗浄しながらろ過して Ag_2O の黒色粉末 0.89 g (5.24 mmol, 71%)を得た。
- ・ 4-mesityl-2,6-bis(N-t-butylhydroxylamino)pyridine (0.20 g, 0.53 mmol)を dichloromethane に溶かし、 Ag_2O (0.247 g, 1.1 mmol)を加えて 15 分間攪拌した。
- ・ ろ過、綿ろ過を行った後、エバポレーターで濃縮すると赤茶色のオイルを得た。
- ・ オイルを少量の dichloromethane に溶かし、hexane を加えて冷蔵庫で再結晶を行ったところ、赤色板状結晶 0.19 g (0.49 mmol, 97%)を得た。

m.p. 87-90°C.

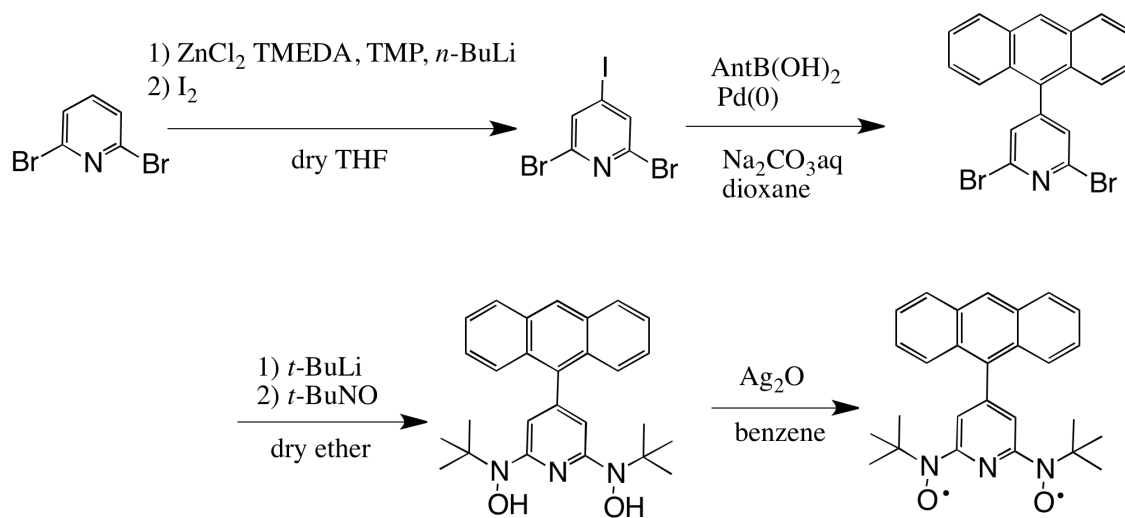
MS (ESI) m/z 398.23 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

IR (neat, ATR) 2964, 1569, 1357, 1189, 832, 759 cm^{-1} .

Anal. Calcd. : C, 71.51; H, 8.46; N, 11.37% for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$. Found: C, 72.11; H, 9.01; N, 11.59%.

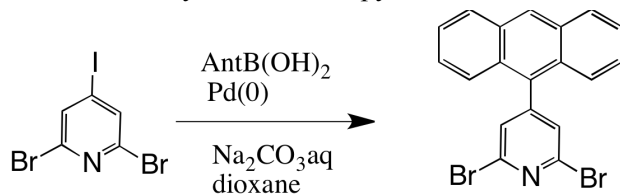
4.2.2 AntPyBN の合成

以下のスキームで AntPyBN を合成した。



スキーム 2.2. AntPyBN の合成経路

4.2.2.1 4-anthryl-2,6-dibromopyridine の合成



スキーム 2.2.1. 4-anthryl-2,6-dibromopyridine の合成

実験方法

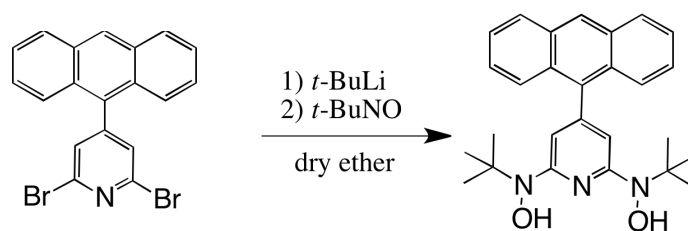
- 2,6-dibromo-4-iodopyridine (1.08 g, 3.0 mmol)と 9-anthracenboronic acid (0.71 g, 3.2 mmol) と tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.17 g, 5%)を三口フラスコに入れて窒素置換した。
- バブリングした Na₂CO₃ 溶液 (10 mL, 0.9 M)とバブリングした 1,4-dioxane (30 mL)を加えて 75 °Cで 5 日間還流した。
- 橙色透明の溶液から黄色の固体が析出していたのでこれをろ別してヘキサンで洗浄し、真空乾燥した。
- ろ液をジクロロメタンで抽出し、THF で再結晶を行い析出した黄色粉末をヘキサンで洗浄して真空乾燥した。
- 黄色粉末 0.50 g (1.2 mmol, 41%)を得た。

m.p. >150 °C (dec.)

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ =8.56 (s, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.54-7.46 (m, 6H).

MS (ESI, MeOH) *m/z* 410.9, 412.9 and 414.9 (M+H⁺).

4.2.2.2 4-anthryl-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine の合成



スキーム 2..2. 4-anthryl-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine の合成

実験方法

- 4-anthryl-2,6-dibromopyridine (0.41 g, 1.0 mmol)を三口フラスコに入れて窒素置換した。
- dry diethyl ether (30 mL)を加えて-75 °Cまで温度を下げた。
- *t*-BuLi (2.5 mL, 4.4 mmol)を滴下したところ溶液の色が茶色に変化した。滴下が終わってから-75 °Cのまま 90 分間攪拌した。
- 2-methyl-2-nitrosopropane (2.14 g, 25 mmol)を dry diethylether (50 mL)に溶かし、50 分間かけて滴下した後、-75 °Cで 2 時間攪拌した。
- 温度を徐々に上げてから飽和 NH₄Cl 溶液でクエンチした。
- diethyl ether を加えて析出していた黄色の固体を溶かし、飽和 NaHCO₃ 溶液と diethyl ether で分液した。
- 溶液を乾固させて得た茶色粉末を methanol で洗浄して黄色粉末 0.18 g (0.42 mmol, 42%)を得た。

m.p.. >180 °C (dec.).

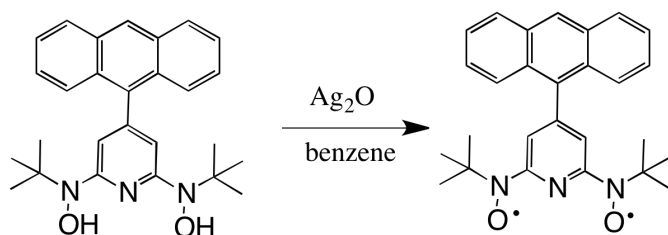
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.52 (s, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.48 (t, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.63 (s, 2H, OH), 1.35 (s, 18H).

¹³C NMR (128 MHz, (CD₃)₂SO): δ 161.8, 151.8, 137.6, 130.7, 128.5, 126.0, 125.5, 125.3, 109.5, 60.4, 27.3.

MS (ESI) *m/z* 430.26 (M+H⁺).

IR (neat, attenuated total reflection (ATR)) 3107 (OH), 2964, 1594, 1360, 1184, 821, 730 cm⁻¹.

4.2.2.3 AntPyBN の合成



スキーム 2.2.3. 4-anthryl-2,6-bis(*N*-*t*-butyl-*N*-oxylamino)pyridine の合成

実験方法

- ・ NaOH (0.20 g, 5.7 mmol)を蒸留水 (10 mL)に溶かし、AgNO₃(0.255g, 1.5 mmol)を蒸留水 (5 mL)に溶かした溶液に加えて1時間攪拌した。
- ・ 蒸留水、methanol、dichloromethane の順に洗浄しながらろ過して Ag₂O の黒色粉末 0.247 g (1.1 mmol, 71%)を得た。
- ・ 4-Anthryl-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine (0.064 g, 0.15 mmol)を dichloromethane に溶かし、Ag₂O (0.247 g, 1.1 mmol)を加えて1時間攪拌した。
- ・ ろ過、綿ろ過を行った後、エバポレーターで濃縮したら赤茶色のオイルを得た。
- ・ オイルを少量の dichloromethane に溶かし、hexane を加えて冷蔵庫で再結晶を行ったところ、赤色板状結晶 0.023 g (0.054 mmol, 36%)を得た。

m.p. 193-195 °C.

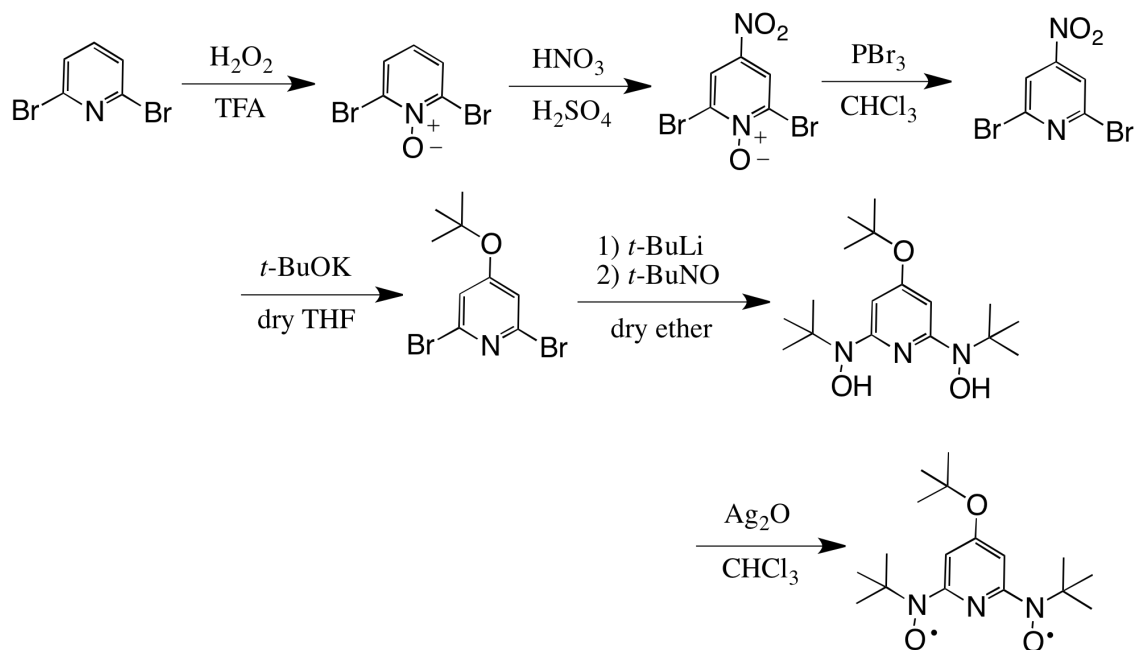
MS (ESI, MeOH) 450.21 (M+Na⁺).

IR (neat, ATR) 2964, 1566, 1358, 1191, 835, 737 cm⁻¹.

Anal. Calcd.: C, 75.85; H, 6.84; N, 9.83% for C₂₇H₂₉N₃O₂. Found: C, 76.11; H, 6.94; N, 9.65 %.

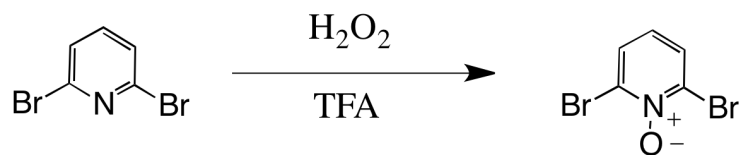
4.2.3 *t*BuOPyBN の合成

以下のスキームで *t*BuOPyBN を合成した。



スキーム 2.3. *t*BuOPyBN の合成経路

4.2.3.1 2,6-dibromopyridine-1-oxide²¹⁾の合成



スキーム 2.3.1. 2,6-dibromopyridine-1-oxide の合成

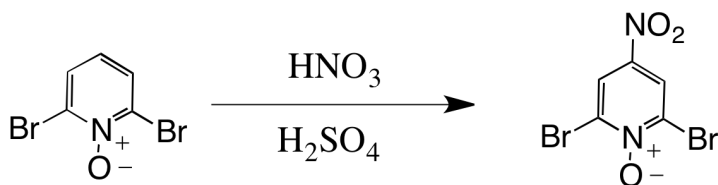
実験方法

- ・ 300 mL 三口フラスコに H₂O₂ (25.5 mL, 245 mmol) を入れ、 trifluoroacetic acid (120 mL) に溶かした 2,6-dibromopyridine を 1 時間かけて滴下した。滴下直後は白色固体が生じたが、室温のまま攪拌を続けて白色固体を溶液に溶かした。
- ・ 95~100 °C で 4 時間還流した。溶液は黄色透明となった。
- ・ 氷浴を使用して室温まで溶液の温度を下げ、蒸留水 (100 mL) で希釈した。
- ・ 白色固体が生じたのでろ過し、m.p. 115 °C の原料を分けとった。
- ・ ろ液を dichloromethane で抽出し、有機層を K₂CO₃ 溶液で 3 回洗い、酸をつぶした。
- ・ hexane を加えながら濃縮し、乾固する前にろ過して白色粉末 17.89 g (70.5 mmol, 70.5%) を得た。

m.p. 184~185 °C (lit²¹⁾. 186~187 °C)

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ = 7.64-7.65 (s, 2H), 6.92-6.94 (t, 1H) (lit²¹⁾. 7.68 ppm, d, 2H, 6.94 ppm, t, 1H)

4.2.3.2 2,6-dibromo-4-nitropyridine-1-oxide²¹⁾の合成



スキーム 2.3.2. 2,6-dibromo-4-nitropyridine-1-oxide の合成

実験方法

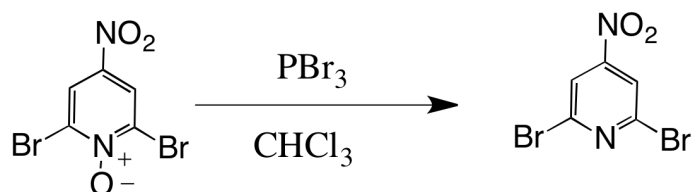
- ・ 300 mL ナスフラスコに硫酸(60 mL)と硝酸 (28 mL)を入れ、
2,6-dibromopyridine-1-oxide (19.05 g, 75 mmol)を加えて 60 °Cで 24 時間還流した。
- ・ 氷水に溶液を加えると黄色固体が生じたのでこれをろ過して黄色固体 17.40 g
(58 mmol, 77%)を得た。

TLC R_f= 0.81(シリカ, dichloromethane)

m.p. 220~221 °C (lit²²⁾. 222~224 °C)

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ =8.50 (s, 2H) (lit²¹⁾. 8.50 ppm,s, 2H)

4.2.3.3 2,6-dibromo-4-nitropyridine²¹⁾の合成



スキーム 2.3.3. 2,6-dibromo-4-nitropyridine の合成

実験方法

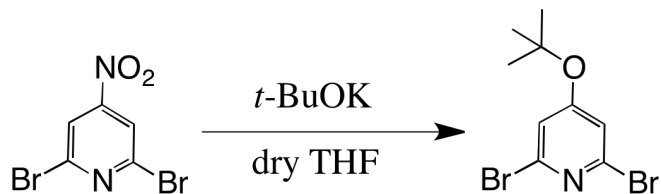
- ・ 500 mL ナスフラスコに 2,6-dibromo-4-nitropyridine-1-oxide (8.934 g, 30 mmol) と chloroform (180 mL)を入れて懸濁させた。
- ・ PBr₃ (9 mL, 135 mmol)を加えて 20 時間還流した。溶液は黄色から無色に変わった。
- ・ 重層水と氷で中和し、chloroform で抽出した有機層をチオ硫酸ナトリウムで洗浄し、Na₂SO₄で脱水し、エバポレーターで乾固させて黄色固体 5.23 g (18 mmol, 62%)を得た。

TLC Rf= 0.77(目的物), 0.29(原料),0 (シリカ, dichloromethane:hexane=3:1)

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ =8.19 (s, 2H).

¹³C NMR(128MHz, CDCl₃) δ =8129.6, 124.8,124.5

4.2.3.4 2,6-dibromo-4-(*t*-butoxy)pyridine²²⁾ の合成



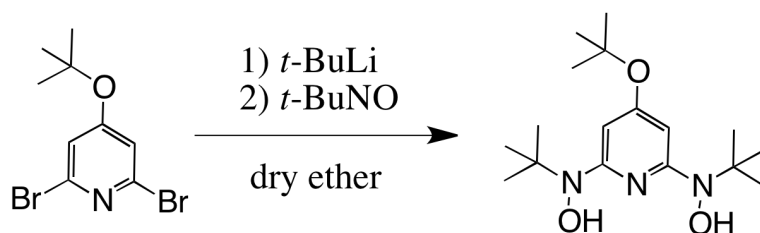
スキーム 2.3.4. 2,6-dibromo-4-(*t*-butoxy)pyridine の合成

実験方法

- ・ 使用する器具を焼き、200 mL 三口フラスコに 2,6-dibromo-4-nitropyridine (4.50 g, 16 mmol)を入れて窒素置換し、dry THF (40 mL)を加えて溶かし、0℃に下げた。
- ・ *t*-BuOK (2.5 g, 22 mmol)を dry THF (40 mL)に溶かして滴下し、0℃で 16 時間攪拌すると溶液の色が茶色から赤紫色に変化した。
- ・ 塩化アンモニウム水溶液でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した有機層を brine で 2 回洗った後 Na₂SO₄で脱水し、濃縮して赤茶色の液体を得た。
- ・ ジクロロメタンを展開溶媒としてシリカゲルカラムで最初のスポットを分取すると黄色の固体を得た。
- ・ 固体をヘキサンで洗浄して白色固体をろ別し、ろ液を濃縮する操作を 3 回行い、橙色のオイル 2.93 g (9.5 mmol, 59%)を得た。

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ =7.01 (s, 2H), 1.49 (s, 9H) (lit²²⁾. 7.02 (s, 2H), 1.49 (s, 9H)

4.2.3.5 4-(*t*-butoxy)-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine の合成



スキーム 2.3.5. 4-(*t*-butoxy)-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine の合成

実験方法

- ・ 使用する器具を焼き、窒素置換した後-75 °Cで 300 mL 三口フラスコに 2,6-dibromo-4-(*t*-butoxy)-pyridine (1.34 g, 4.3 mmol)と dry diethyl ether (40 mL)を入れ、*t*-BuLi (11.2 mL, 18.9 mmol)を滴下し、110 分間攪拌した。
- ・ 2-methyl-2-nitrosopropane (0.89 g, 10.3 mmol)を dry diethyl ether (30 mL)に溶かして 3 秒に 1 滴の早さで滴下した。
- ・ 4.5 時間攪拌した後温度を徐々に室温まで上げて塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした。
- ・ エーテルと飽和 NaHCO₃水溶液で分液し、有機層を brine で 2 回洗浄し、Na₂SO₄で脱水して濃縮すると茶色のオイルを得た。
- ・ ヘキサンを加えると黄色がかった白色粉末が生じたのでこれをろ過して粉末 0.073 g(0.2 mmol, 5%)を得た。

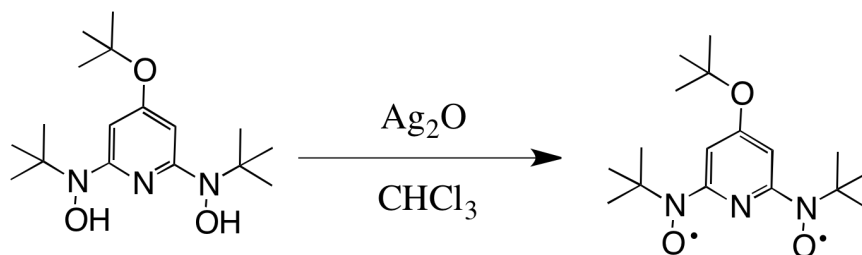
¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) δ 6.51 (s, 2H), 1.45 (s, 9H), 1.26 (s, 18H).

¹³C NMR (128 MHz, CDCl₃): δ 1163.9, 162.8, 100.7, 78.4, 60.32, 28.6, 27.2.

MS (ESI, MeOH) *m/z* 348.25 (M+Na⁺).

IR (neat, ATR) 3190 (OH), 2966, 1581, 1362, 1166, 1128, 894 cm⁻¹.

4.2.3.6 *t*BuOPyBN の合成



スキーム 2.3.6. 4-(*t*-butoxy)-2,6-bis(*N*-*t*-butyl-*N*-oxylamino)pyridine の合成

実験方法

- NaOH (0.15 g, 3.6 mmol)を蒸留水に溶かし、 AgNO_3 (0.32g, 1.8 mmol)を蒸留水に溶かしてから加えて1 時間攪拌した。
- 蒸留水、メタノール、ジクロロメタンの順に洗浄しながらろ過して Ag_2O の黒色粉末 0.322 g (1.4 mmol, 71%)を得た。
- 4-(*t*-Butoxy)-2,6-bis(*N*-*t*-butylhydroxylamino)pyridine (0.058 g, 0.18 mmol)をジクロロメタンに溶かし、 Ag_2O (0.322 g, 1.4 mmol)を加えて15 分間攪拌した。
- ろ過、綿ろ過を行った後、濃縮すると赤茶色のオイルを得た。
- オイルにヘキサンを加えて冷凍庫で再結晶を行ったところ、赤色板状結晶 0.025 g (0.07 mmol, 43%)を得た。

m.p. >76 °C(dec.).

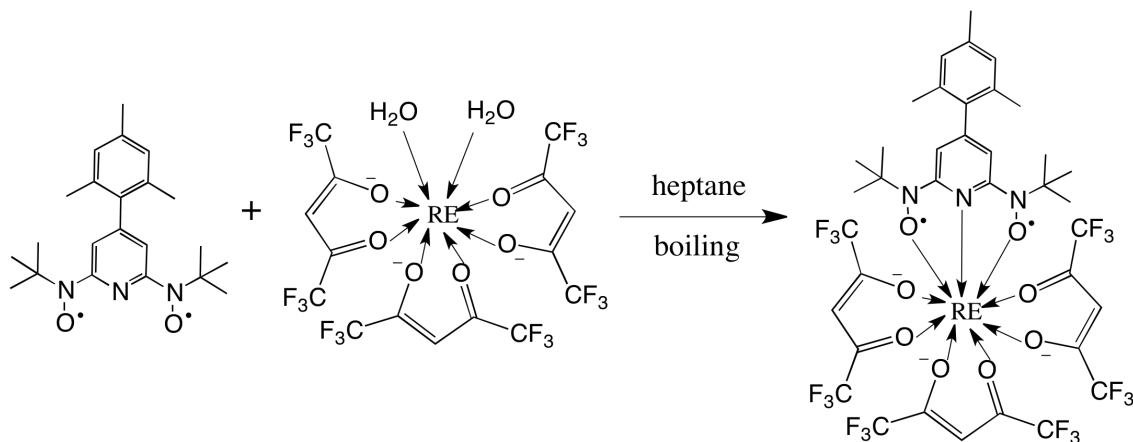
MS (ESI, MeOH) m/z 346.22 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

IR (neat, ATR) 2974, 1555, 1358, 1177, 1146, 903 cm^{-1} .

Anal. Calcd.: C, 63.13; H, 9.04; N, 12.99% for $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$. Found: C, 63.21; H, 9.28; N, 13.22 %.

4.3 第二章の合成

4.3.1 [RE(hfac)₃(MesPyBN)] (Ln = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)の合成



スキーム 3.1. [RE(hfac)₃(MesPyBN)] (Ln = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)の合成

表 1. 試薬

	mesPyBN	RE(hfac) ₃ ·2H ₂ O
Y	0.037 g (0.10 mmol)	0.074 g (0.10 mmol)
Gd	0.037 g (0.10 mmol)	0.081 g (0.10 mmol)
Tb	0.039 g (0.11 mmol)	0.097 g (0.12 mmol)
Dy	0.041 g (0.12 mmol)	0.098 g (0.12 mmol)
Ho	0.037 g (0.10 mmol)	0.063 g (0.076 mmol)
Er	0.039 g (0.11 mmol)	0.082 g (0.10 mmol)
Tm	0.041 g (0.12 mmol)	0.083 g (0.10 mmol)

実験方法

- RE(hfac)₃·2H₂O にヘプタン (45 mL)を加えて加熱攪拌した。
- ヘプタンが 6 mL 程度になってから加熱を中断し、mespybNO をジクロロメタンに溶かして加えると赤色から茶色に変化した。
- 温度が下がるまで攪拌した後冷凍庫に静置した。

表のように反応原料を用いて以下のような生成物を得た。生成物の同定は元素分析によった。

[Y(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.078 g (0.067 mmol, 67%), m.p. 136-138 °C

元素分析 calc. C:41.16, H:3.17, N:3.89. Found. C:41.22, H:3.12, N:3.94.

[Gd(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.083 g (0.066 mmol, 66%), m.p. 134-136 °C

元素分析 calc. C:38.71, H:2.99, N:3.66. Found. C:38.70, H:2.77, N:3.74.

[Tb(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.076 g (0.066 mmol, 66%), m.p. 118-120 °C

元素分析 calc. C:38.66, H:2.98, N:3.66. Found. C:38.66, H:3.05, N:3.55.

[Dy(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.103 g (0.089 mmol, 89%), m.p. 117-118 °C

元素分析 calc. C:38.54, H:2.97, N:3.64. Found. C:38.80, H:3.28, N:3.56.

[Ho(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.047 g (0.040 mmol, 45%), m.p. 125-126 °C

[Er(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.080 g (0.070 mmol, 70%), m.p. 123-124 °C

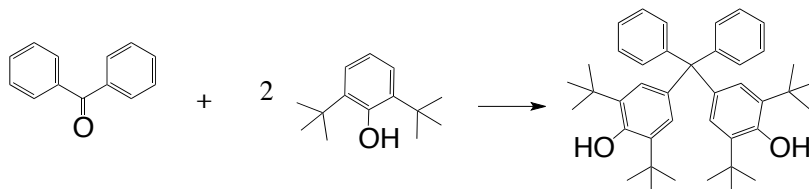
[Tm(hfac)₃(mesPyBN)]

収量 0.093 g (0.080 mmol, 73%), m.p. 126-127 °C

4.4 第三章の合成

4.4.1 dpmO の合成

4.4.1.1 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethane¹⁵⁾の合成



スキーム4.1.1. 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethaneの合成

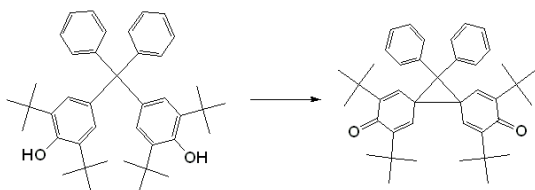
実験方法

- benzophenone (3.64 g, 20 mmol)と2,6-*di-tert*-butylphenol(9.17 g, 44 mmol)をメタノール(200 mL)に溶かして光反応装置に入れた。
- 塩酸(0.5 mL)を加えた。
- 窒素バブリングで攪拌しながら高圧水銀灯400 Wによる光反応を12 時間行った。
- 白色粉末4.25 g (7.4 mmol, 37%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 7.14-7.29 (m, 10H), 6.96 (s, 4H), 5.07 (s, 2H), 1.32 (s, 36H).

MS (ESI, MeOH) *m/z* 348.25 (M+Na⁺).

4.4.1.2 2,4,9,11-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-13,13-diphenyl-dispiro[5.0.5.1]trideca-1,4,8,11-tetraene-3,10-dione¹⁶⁾の合成



スキーム4.1.2. 2,4,9,11-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-13,13-diphenyl-dispiro[5.0.5.1]trideca-1,4,8,11-tetraene-3,10-dioneの合成

実験方法

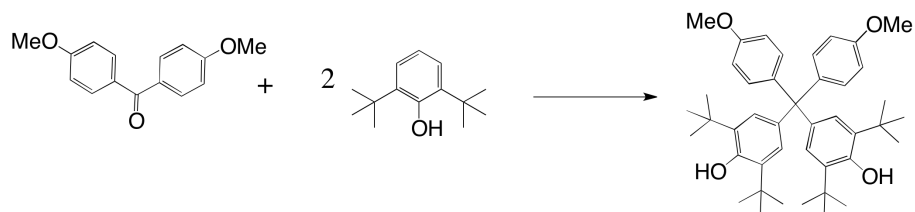
- ・ 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethane (0.29 g, 0.50 mmol)と2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (以下DDQ) (0.12 g, 0.52 mmol)をメタノール(5 mL)に溶かして6 時間攪拌した。
- ・ 橙色粉末0.27 g(0.47 mmol, 95%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ= 7.38-7.40 (d, 4H), 7.30-7.33 (t, 4H), 7.24-7.26 (t, 2H), 6.63 (s, 4H), 1.18 (s, 36H).

MS (ESI, MeOH) *m/z* 597.37 (M+Na⁺).

4.4.2 damO の合成

4.4.2.1 damOH の合成



スキーム4.2.1.damOHの合成

実験方法

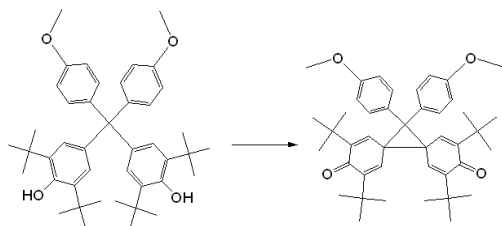
- 4,4'-dimethoxybenzophenone (4.84 g, 20 mmol)と2,6-*di-tert*-butylphenol (9.17 g, 44 mmol)をメタノール (100 mL)とアセトン (150 mL)に溶かして光反応装置に入れた。
- 塩酸 (0.5 mL)を加えた。
- 窒素バブリングで攪拌しながら高圧水銀灯400 Wによる光反応を24 時間行った。反応の途中で水銀灯が切れた。
- 目的物である4,4'-dihydroxy-4'',4'''-dimethoxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethaneを含む黄色粉末を得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.08-7.10 (d, 4H), 6.91 (s, 4H), 6.75-6.77 (d, 4H), 5.02 (s, 2H),

3.79 (s, 6H), 1.30 (s, 36H).

MS (ESI, MeOH) m/z 659.40 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

4.4.2.2 damO の合成



スキーム4.2.2. damOの合成

実験方法

- 4,4'-dihydroxy-4'',4'''-dimethoxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyltetraphenylmethane (0.12 g, 0.20 mmol)とDDQ(0.058g, 0.26 mmol)をメタノール(5 mL)に溶かして2.5 時間攪拌した。
- 橙色粉末0.091g(0.14 mmol, 71%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.24 (d, 4H), 6.60 (s, 4H), 6.86-6.88 (d, 4H), 3.79 (s, 6H), 1.18 (s, 36H).

MS (ESI, MeOH) m/z 657.40 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

引用文献

- 1) K. Mukai, H. Nagai, K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2381.
- 2) H. Nishimaki, S. Mashiyama, M. Yasui, T. Nogami, T. Ishida, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3602.
- 3) A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2733
- 4) A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1965.
- 5) J. F. Keana, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37.
- 6) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- 7) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- 8) 利根川 朝人, 卒業論文 電気通信大学(2014)
- 9) (a) J. Rodrigues-Ubis, R. Sedano, G. Barroso, O. Juanes and E. Brunet, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 86 (b) M. Nettekoven and C. Jenny, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 38 (c) H Abe, H. Kurokawa, Y. Chida and M. Inoue, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 309-311
- 10) Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 11) M. Nishino, S. Yamanaka, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 705.
- 12) (a) Murakami, T. Ishida, S. Yoshii and H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13968.
(b) Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, H. Nojiri, *Polyhedron* **2013**, *66*, 183
- 13) T. Kanetomo and T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10794.
- 14) (a) 村上 里奈, 修士論文, 電気通信大学 **2012**.
(b) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii,
(c) H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609.

- 15) H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2115.
- 16) H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1203.
- 17) 理科年表国立天文台編, 丸善, p.487, (2009)
- 18) 室山 洋紀, 修士論文 電気通信大学(2015).
- 19) K. S. garoff, T. T. Nguyen, N. Marquise, Y. S. Halauko, P. J. Harford, T. Roisnel, V. E. Matulis, O. A. Ivashkevich, F. Chevallier, A. E. H. Wheatley, P. C. Gros and F. Mongin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13284.
- 20) K. Usui, K. Tanoue, K. Yamamoto, T. Shimizu and H. Suemune, *Org. Lett.* **2014**, *16*,4662.
- 21) (a) J. Rodrigues-Ubis, R. Sedano, G. Barroso, O. Juanes and E. Brunet, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 86.
(b) M. Nettekoven and C. Jenny, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 38.
- 22) H Abe, H. Kurokawa, Y. Chida and M. Inoue, *J.Org.Chem.* **2011**, *76*, 309-311.

謝辞

本研究を行うにあたって、恵まれた研究環境と丁寧なご指導をくださった電気通信大学先進理工学専攻の先生方にお礼申し上げます。また各種測定においてお世話になりました本学の研究設備センターにお礼申し上げます。パルス磁化測定やHF-EPR測定におきまして大変お世話になりました東北大学金属材料研究所の野尻浩之教授に感謝申し上げます。研究室において必要不可欠となる技術や知識をご指導くださいました先輩の井田由美氏、金友拓哉氏、室山洋紀氏、餅田直剛氏、山崎優氏に感謝申し上げます。大学院生活を共に過ごした同輩の中村健志氏、吉武徹氏に感謝申し上げます。様々な事を気付かされ、助けられることも多かった後輩の大場翔平氏、押野 新氏、亀山響介氏、桑原潤一氏、木村陽文氏、小泉直樹氏、牧村佳世子氏、音頭暁洋氏に感謝申し上げます。先行研究を進めた研究者であり、大変ためになるご助言をくださいましたOBの岡澤厚氏と利根川朝人氏にお礼申し上げます。最後に、非常に興味深い研究テーマを提示していただき、実験技術や理論、解析を多岐にわたり指導して下さいました石田尚行先生に厚くお礼申し上げます。