

# 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	中村 健志	学籍番号	1433069
論文題目	環状ニトロキシドラジカルを用いた希土類錯体における 分子内交換相互作用の研究		

## 要 旨

[序論]単分子磁石(SMM)は分子 1 つが磁石のように振る舞う物質であり、高密度磁気記憶デバイスなどへの応用が期待されている。特に近年では中心金属として大きな磁気異方性、磁気モーメントを持つ希土類金属(RE)を用いた SMM の研究が注目されている。

[目的] 本研究ではより優れた SMM を作るために分子構造の分子内交換相互作用との相関図を作ることを目的とした。そのため、相互作用の解析を容易に行うことができる RE/Rad = 1/1(Rad:ラジカル)錯体の合成を目指した。またラジカルの立体効果を利用して構造の制御も目指した。

[結果] ニトロキシドラジカルである MeOTEMPO と TEMPO(Fig1)を用いた RE/Rad = 1/1 錯体、Gd・MeOTEMPO(Fig2)と Gd・TEMPO<sub>1</sub> を合成し、磁化率測定を行った。その結果から Gd-Rad 間相互作用の値を求めたところ Gd・MeOTEMPO では  $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_B = -26.3(4)$  K、Gd・TEMPO<sub>1</sub> では  $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_B = -3.5(1)$  K となった。この 2 つの錯体について構造を比較したところ Gd-O-N 結合角と交換相互作用との間に相関がみられた。(Fig.3)。これは従来のキレート錯体のねじれ角の議論とは異なる新規の相関の提案である。さらに、有機ラジカル TMIO や TMAO を用いた錯体の合成も行った。TMAO については新規に提案した選択的合成法により RE/Rad の比が 1/1 と 1/2 のいずれの錯体合成できた。また、これらの錯体の SMM 性能についても評価を進めた。

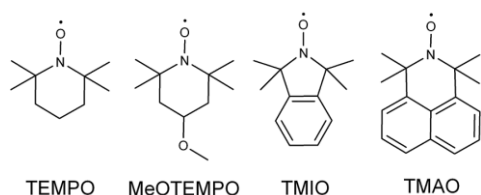


Fig1. 用いたラジカルの構造式

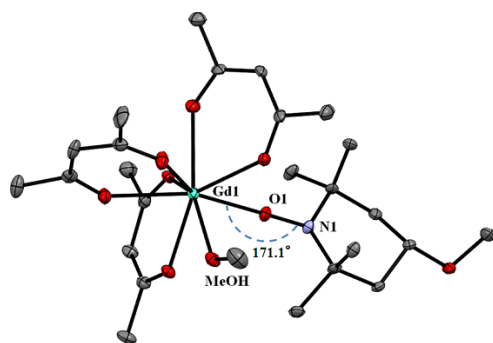


Fig2. Gd-MeOTEMPO の結晶構造

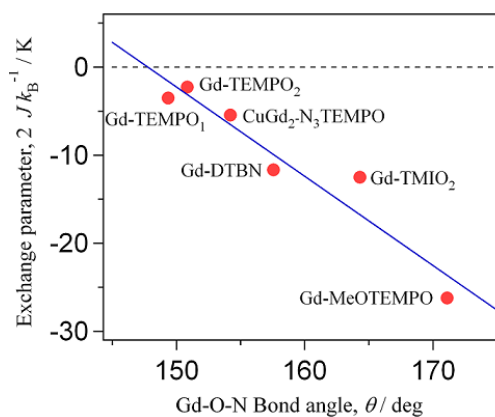


Fig3. 交換相互作用と結合角の相関図

成果の一部は T. Nakamura, T. Ishida, *Polyhedron* **2015**, *87*, 302. に発表した。

## 目次

第 1 章. 導入.....	4
1.1. 序論.....	4
1.2. 背景と目的.....	5
第 2 章. Metal/Radical = 1/1 錯体に関する結果と考察.....	6
2.1. MeOTEMPO 錯体について.....	6
2.2. MeOTEMPO 錯体の分子設計と合成計画.....	7
2.3. RE-MeOTEMPO の X 線結晶構造解析.....	10
2.4. Gd-MeOTEMPO の磁化率測定および飽和磁化測定.....	13
2.5. Tb-MeOTEMPO および Dy-MeOTEMPO の交流磁化率測定.....	15
2.6. Tb-MeOTEMPO の磁化測定.....	17
2.7. Dy-MeOTEMPO の磁化測定.....	18
2.8. RE-MeOTEMPO の合成.....	19
2.9. TEMPO <sub>1</sub> 錯体について.....	21
2.10. TEMPO <sub>1</sub> 錯体の分子設計と合成計画.....	22
2.11. Gd-TEMPO <sub>1</sub> の X 線結晶構造解析.....	23
2.12. Y-TEMPO <sub>1</sub> の磁化率測定.....	26
2.13. Gd-TEMPO <sub>1</sub> の磁化率測定および飽和磁化測定.....	27
2.14. RE-TEMPO の合成.....	29
2.15. Gd-MeOTEMPO および Gd-TEMPO <sub>1</sub> における交換相互作用の考察.....	31
2.15.1 考察 : Gd-Rad 間結合長と交換相互作用について.....	31
2.15.2 考察 : Gd-O-N 結合角と交換相互作用について.....	33
第 3 章. RE-TMIO <sub>2</sub> 錯体に関する結果と考察.....	37
3.1. RE-TMIO <sub>2</sub> 錯体について.....	37
3.2. Ho-TMIO <sub>2</sub> の X 線結晶構造解析.....	38
3.3. Tb-TMIO <sub>2</sub> および Dy-TMIO <sub>2</sub> の SMM 性能.....	40
3.4. Ho-TMIO <sub>2</sub> および Er-TMIO <sub>2</sub> の磁化率測定.....	43

3.5. Ho-TMIO <sub>2</sub> の磁化測定 .....	44
3.6. Er-TMIO <sub>2</sub> の磁化測定 .....	45
3.7. Tb-TMIO <sub>2</sub> の HF-EPR .....	46
3.8. Dy-TMIO <sub>2</sub> の HF-EPR .....	48
3.9. Tb-TMIO <sub>2</sub> 及び Dy-TMIO <sub>2</sub> の分子内交換相互作用に関する考察 .....	50
3.10. 配位子および錯体の合成 .....	51
3.10.1. <i>N</i> -benzylphthalimide の合成 <sup>20)21)22)</sup> .....	51
3.10.2. 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline の合成 <sup>20)21)22)</sup> .....	52
3.10.3. 1,1,3,3-tetramethylisoindoline の合成 <sup>21)22)</sup> .....	54
3.10.4. TMIO(1,1,3,3-tetramethylisoindolin-2-yloxy)の合成 <sup>20)21)22)</sup> .....	55
3.10.5. RE-TMIO <sub>2</sub> の合成 .....	56
第 4 章. Gd-TMAO <sub>2</sub> 錯体に関する結果と考察 .....	58
4.1. TMAO 錯体について .....	58
4.2. TMAO 錯体の分子設計と合成計画 .....	59
4.3. Gd-TMAO <sub>1</sub> の結晶構造解析 .....	60
4.4. Gd-TMAO <sub>2</sub> の磁化率測定と飽和磁化測定 .....	62
4.5. Gd-TMAO <sub>2</sub> の交換相互作用に関する考察 .....	63
4.7. 配位子および錯体の合成 .....	65
4.7.1. <i>N</i> -benzyl-1,8-naphthalimide の合成 <sup>25)</sup> .....	65
4.7.2. 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene の合成 <sup>25)</sup> .....	66
4.7.3. 1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene の合成 <sup>25)</sup> .....	68
4.7.4. 1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene-2-yloxy (TMAO) <sup>25)</sup> .....	69
4.7.5. Gd-TMAO <sub>2</sub> および Gd-TMAO <sub>1</sub> 合成 .....	70
まとめ .....	72

# 第1章. 導入

## 1.1. 序論

高密度磁気記憶材料への応用が期待される物質として、単分子磁石(single molecule magnets: SMMs)に関する研究が注目を集めている<sup>1)</sup>。

SMM は錯体分子ひとつが磁石として振舞う物質であり、これまでの3次元的な無機磁性体とは異なり0次元の磁石といえる物質である。この

研究分野は1993年に発見された初の単分子磁石、Mn<sub>12</sub>核錯体[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]により始まった<sup>2)</sup>。

SMMを含む分子磁性体は、無機磁性体と比較

すると有機化合物を配位子として用いるため分子設計を容易に行うことができ、様々な性能を持つ磁性体の合成が可能となる。さらに、図1.1に示すフタロシアニンを用いたダブルデッカー型錯体[Pc<sub>2</sub>Ln]<sup>-</sup>・TBA<sup>+</sup>(Pc = dianion of phthalocyanine; TBA<sup>+</sup> = N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>)の発見により、単イオン磁石(single ion magnets: SIMs)が注目されるようになった<sup>3)</sup>。SIMはSMMの中でも特に単核の物質を指し、中心核としては特に希土類金属を用いることが多い。遷移金属と希土類金属のいずれかを中心金属にしたとき、これらには大きな性質の違いが見られる。遷移金属は最外殻である3d軌道の電子が磁性を担っているため強力な交換相互作用を得やすいという利点を持っている。対して希土類金属の場合には4f軌道がさらに外殻に存在する6s, 5p軌道により遮蔽されており、これにより軌道角運動量が残ることで大きな磁気異方性を得られるという利点がある。希土類金属はこの大きな磁気異方性に加え、巨大な電子スピンを持つことから優れた単分子磁石を作る上で非常に有用である。一方で、希土類金属には内殻側にある電子スピンの磁性を担うために交換相互作用が小さいという問題点が存在する。その為、近年ではラジカルが持つ2pスピンを利用した2p-4fスピン系の研究が進められている<sup>4)</sup>。2pスピンは3dスピン同様に異方性が小さく、希土類に比べると磁気モーメントも小さい。一方で、非常に強い相互作用を得やすいという利点がある。この2pスピンをもつ有機ラジカル配位子は金属に直接配位させることができるため、希土類金属に配位させることで強力な分子内交換相互作用をもち、なおかつ大きな相互作用と磁気モーメントを持つSMMを実現させることができるのである。

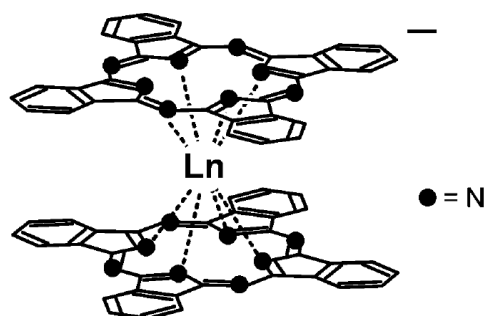


図 1.1. ダブルデッカー型錯体

## 1.2. 背景と目的

当研究室においてもこれまで様々な SMM に関する研究を行ってきた。その中でも脂肪族ニトロキシドラジカルと希土類金属を組み合わせた錯体に関する研究は非常に報告例が少なく<sup>5)</sup>、これまで未開拓の分野であった。そこで、24 年度修士の村上氏により脂肪族の環状ニトロキシドラジカルである TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)と

RE(hfac)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (RE = rare earth metal)を用いた錯体 RE·TEMPO<sub>2</sub> の磁性に関する研究が行われた(図 1.2)<sup>6)</sup>。この錯体は単分子磁石としての挙動を示し、さらに Gd-ラジカル間に -10 K を超える強力な反強磁性的相互作用が観測された。しかしながらこの錯体は組成比 Gd/Rad = 1/2 であり、ひとつの分子内に異なる 3 つの相互作用があることから相互作用の大きさを近似的に求めることしかできなかった。相互作用の研究を行う上で、より精度の高い相互作用の導出法を見つけ出すことは重要な課題である。その為、当研究室では類似化合物である 5 員環ニトロキシドラジカル TMIO(1,1,3,3-tetramethylisoindolin-2-yloxy)<sup>7)</sup>を用いた図 1.3 の錯体 Gd·TMIO<sub>2</sub> の研究を行った<sup>8)</sup>。この錯体は Gd/Rad = 1/2 でありながら分子内に 2 回軸対称性を持っていたため J が単一となり分子内の相互作用を容易に、かつより高い精度で求めることができた。また、この錯体においても Gd-Rad 間には -10 K を超える強力な反強磁性的相互作用が観測された。しかしながらこれらの錯体での強力な反強磁性的相互作用がどのような点に起因するのかは明らかとなっていなかった。

本研究では複数の脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた Gd 錯体についてその相互作用と構造を解析し、分子構造と相互作用の関係を明らかにすることを目的とし、研究を行った。また、既に Gd について相互作用の解析が完了している RE-TMIO<sub>2</sub> については HF-ESR を用いることで Tb, Dy についてもその相互作用を求め、核種によって相互作用がどのように変化するのか調査を行った。

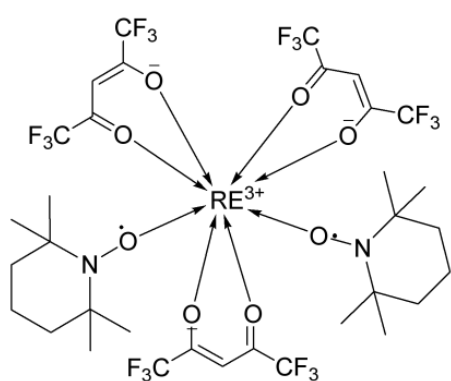


図 1.2. Gd·TEMPO<sub>2</sub>

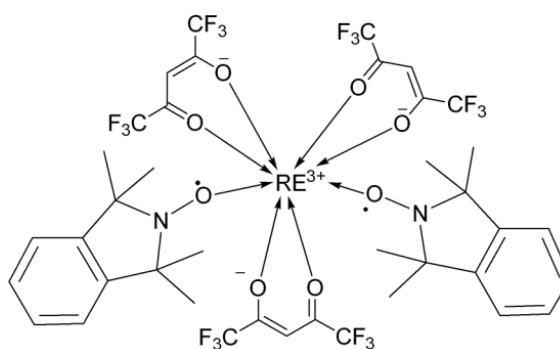


図 1.3 Gd·TMIO<sub>2</sub>

## 第 2 章. Metal/Radical = 1/1 錯体に関する結果と考察

### 2.1. MeOTEMPO 錯体について

MeOTEMPO(4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy) は図 2.1 に示す TEMPO 誘導体である。このラジカルには 2 つの O 原子が存在する。本研究ではラジカルの O $\cdot$  を配位子として金属に配位させ、メトキシ基の O を隣接する分子と水素結合を結ばせることで直鎖型の RE/Rad = 1/1 (Rad: radical) 錯体を合成することを計画した。これまでの錯体は RE/Rad = 1/2 の構造であったことが相互作用の解析難易度を上げ、精度の高い相互作用を求める妨げにもなっていた。この研究により容易な交換相互作用の導出を可能にし、さらにはこれまでとは大きく異なる構造をとる錯体を合成することで構造がどのように相互作用に影響を及ぼすのかを調査することを目的とした。

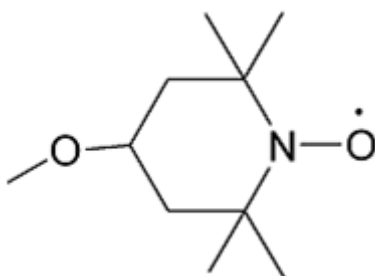


図 2.1. MeOTEMPO

## 2.2. MeOTEMPO 錯体の分子設計と合成計画

RE-MeOTEMPO は前項でも述べたように、メトキシ基を隣接する RE-MEOTEMPO 分子の  $\text{H}_2\text{O}$  との水素結合を利用した図 2.2 のような直鎖構造の分子を設計した。そのため、当初は図 2.1.3 に示すように、 $\text{RE}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と MeOTEMPO を 1 : 1 とし、合成自体は従来と同じ方法で合成を行った。

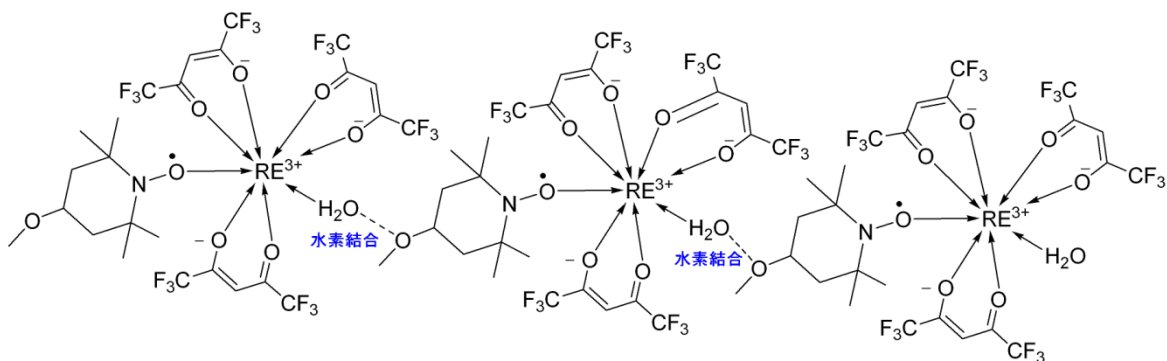


図 2.2. 水素結合を介した直鎖構造

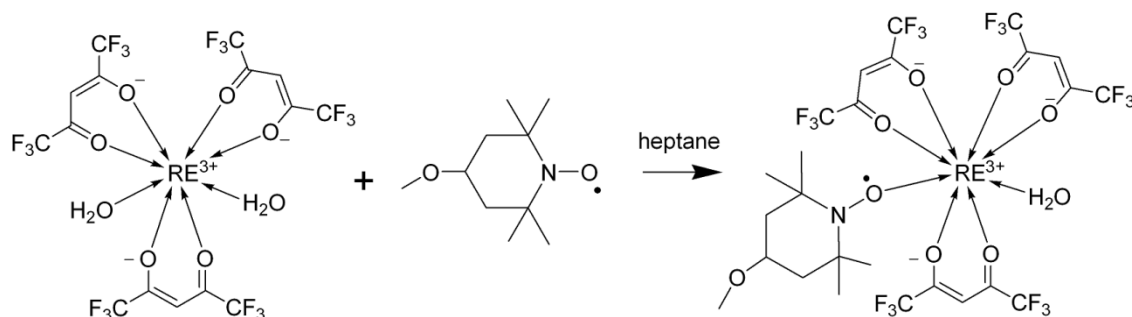


図 2.3. RE-MeOTEMPO の合成計画 1

しかしながら図 2.3 の合成法で錯体を作ると図 2.4、表 2.1 に示すような分子間に MeOTEMPO ラジカルが入り込み梯子型錯体を形成することが明らかとなった。この錯体は配位することなく結晶中に存在するラジカルがスピンのを持つことからこれまで以上に相互作用の解析が困難となってしまった。

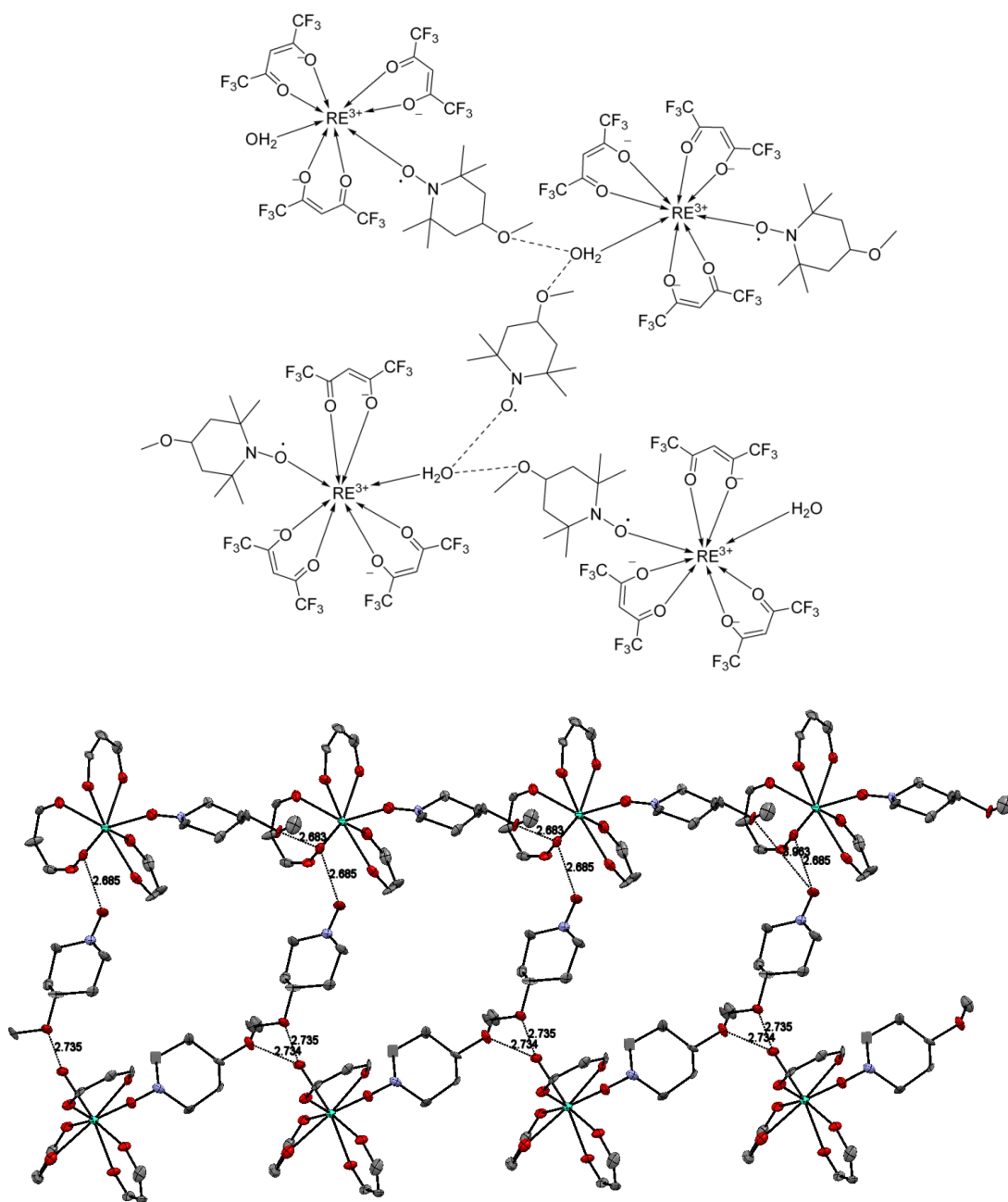


図 2.4. 梯子型錯体の構造

(上図：分子構造，下図：ORTEP 図，水素原子、hfac のフッ素原子、tetramethyl 基は省略、楕円振動は 50 %で描いている。)



表 2.1. MeOTEMPO 梯子型錯体の結晶構造パラメータ.

[Tb(hfac) <sub>3</sub> · (MeOTEMPO)(H <sub>2</sub> O)]1/2MeOTEMPO	
Chemical Formula	C <sub>60</sub> H <sub>67</sub> F <sub>36</sub> N <sub>3</sub> O <sub>20</sub> Tb <sub>2</sub>
Formula Weight	996.72
Crystal Color	Yellow
Crystal System	Monoclinic
Space Group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	9.6185(7)
<i>b</i> / Å	43.730(4)
<i>c</i> / Å	20.074(2)
<i>α</i> / deg	-
<i>β</i> / deg	102.229(4)
<i>γ</i> / deg	-
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	8252(1)
<i>d</i> <sub>calc.</sub> / cm <sup>3</sup> /g	1.732
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> ) / cm <sup>-3</sup>	18.428
<i>Z</i>	4
<i>R</i> <sup>a</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1371
<i>R</i> <sub>w</sub> <sup>b</sup> (all)	0.3564
<i>T</i> / K	100

a)  $R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$ .

b)  $R_w = [\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}]^{1/2}$

その為、本研究では H<sub>2</sub>O よりも嵩高い MeOH を配位させることで結晶中に未配位 MeOTEMPO が入りにくい環境を作り梯子型錯体の形成を阻止させることを目標とした合成計画を立てた。この合成では過剰な MeOH/heptanes 混合溶媒下で RE(hfac)<sub>3</sub> を加熱濃縮することで共沸による脱水を行い、そこに試薬として MeOH と MeOTEMPO を 1/1 で加えることで MeOH を配位させた錯体の合成を行った。結果、未配位 MeOTEMPO が結晶中に入り込むことなく、当初計画していた直鎖型錯体の合成に成功した。

### 2.3. RE-MeOTEMPO の X 線結晶構造解析

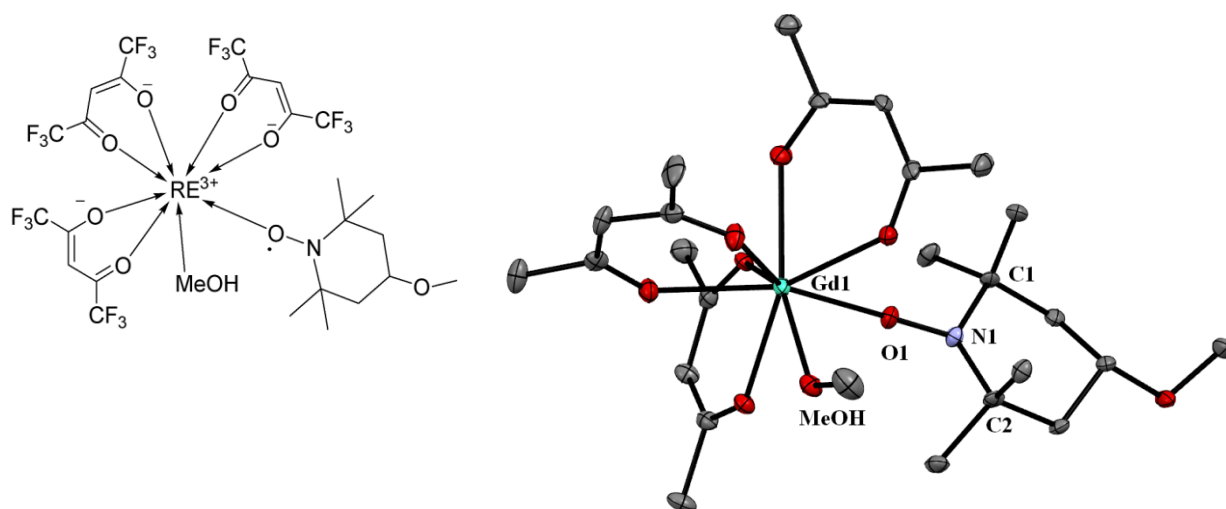


図 2.5.Gd-MeOTEMPO の ORTEP 図

水素、フッ素は省略、  
楕円振動は 50 % で描いている。

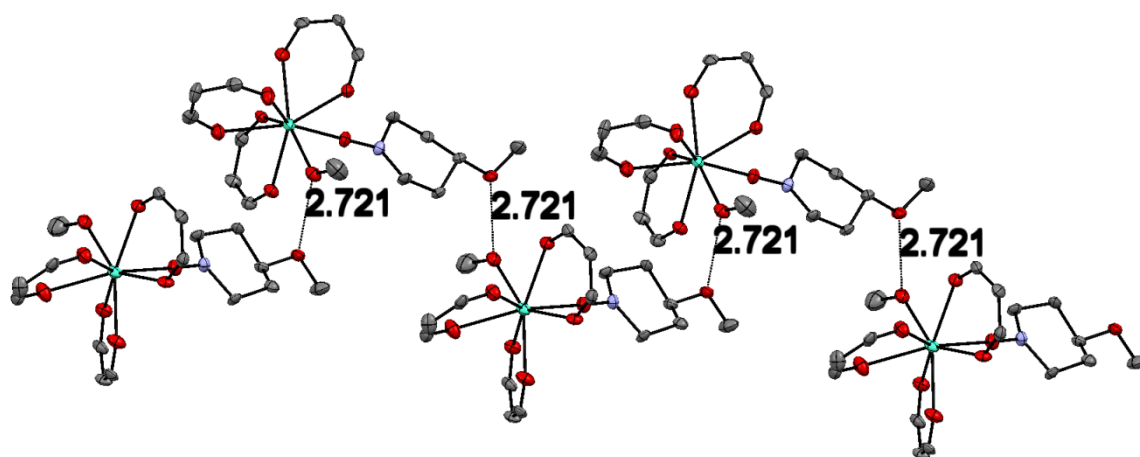


図 2.6.Gd-MeOTEMPO のパッキング

(水素、フッ素、tetramethyl 基は省略、  
楕円振動は 50 % で描いている。)

[Gd(hfac)<sub>3</sub>(MeO-TEMPO)(MeOH)] (以下 Gd-MeOTEMPO とする) の結晶構造を解析した結果、図 2.5 に示すような結果となった。Tb-MeOTEMPO 及び Dy-MeOTEMPO についても同様に解析を行ったところ結晶学的に同様な構造をとることが分かった(表 2.2)。

RE-MeOTEMPO はニトロキシドラジカルである MeOTEMPO と MeOH がシス型で配位しており、RE-TEMPO<sub>2</sub> とは異なる RE/Rad=1/1 の構造をとる。また、この構造は前項 2.2 で計画したように水素結合による直鎖構造となった(図 2.6)。

また、Gd1-O1 の結合距離は 2.337(3) Å、O1-N1 の結合距離は 1.293(5) Å、結合角 Gd1-O1-N1 は 170.7(3) ° であった。

また N1 の平面性について、N 原子周囲の 3 つの結合角 ∠O1-N1-C1, ∠O1-N1-C2, ∠C1-N1-C2 の和から評価した。Gd-MeOTEMPO では ∠O1-N1-C1 = 116.0(4)° , ∠O1-N1-C2 = 115.0(4)° , ∠C1-N1-C2 = 126.4(4)° となりその和は 357.4(12)° となった。ここで、比較のため同条件の 100 K で結晶構造の測定が行われた未配位の TEMPO 誘導体である 4- Ar-CH=N-TEMPO (Ar = Ph, 4-Me-Ph )<sup>9)</sup>についても同様にニトロキシドの N 原子周囲 3 つの結合角の和を求めた。100 K における構造解析の報告値によれば 4- Ph-CH=N-TEMPO での N 周りの結合角の和は 355.4(2)° , 4- Ph-CH=N-TEMPO -CH=N-TEMPO の結合角の和は 354.9(4)° であり、いずれも Gd-MeOTEMPO のときより小さい値となっている。

従って、Gd-MeOTEMPO の N1 の平面性は未配位のラジカルよりも高くなっていることが分かる。

Gd-MeOTEMPO の Gd イオンの配位多面体構造を解析ソフトウェア SHAPE<sup>10)</sup>により解析したところ、RE-TEMPO<sub>2</sub> 錯体と同様に triangular dodecahedron であった。

表 2.2. RE-MeOTEMPO の結晶構造パラメータ.

	Gd-MeOTEMPO	Tb-MeOTEMPO	Dy-MeOTEMPO
Chemical Formula	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> F <sub>18</sub> GdNO <sub>9</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> F <sub>18</sub> TbNO <sub>9</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> F <sub>18</sub> DyNO <sub>9</sub>
Formula Weight	996.72	998.40	1001.97
Crystal Color	Yellow	Yellow	Yellow
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> / Å	12.121(3)	12.153(3)	12.163(2)
<i>b</i> / Å	16.344(3)	16.301(4)	16.302(2)
<i>c</i> / Å	18.738(4)	18.641(5)	18.639(3)
<i>α</i> / deg	-	-	-
<i>β</i> / deg	98.393(9)	98.60(1)	98.442(6)
<i>γ</i> / deg	-	-	-
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3672(2)	3651(2)	3656(9)
<i>d</i> <sub>calc.</sub> cm <sup>3</sup> /g	1.748	1.816	1.820
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> ) cm <sup>-3</sup>	19.446	20.723	21.863
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i> <sup>a</sup> ( <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> ))	0.0617	0.0606	0.0686
<i>R<sub>w</sub></i> <sup>b</sup> (all)	0.0660	0.0621	0.0992
<i>T</i> / K	100	100	100

a)  $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ .

b)  $R_w = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2]^{1/2}$

## 2.4. Gd-MeOTEMPO の磁化率測定および飽和磁化測定

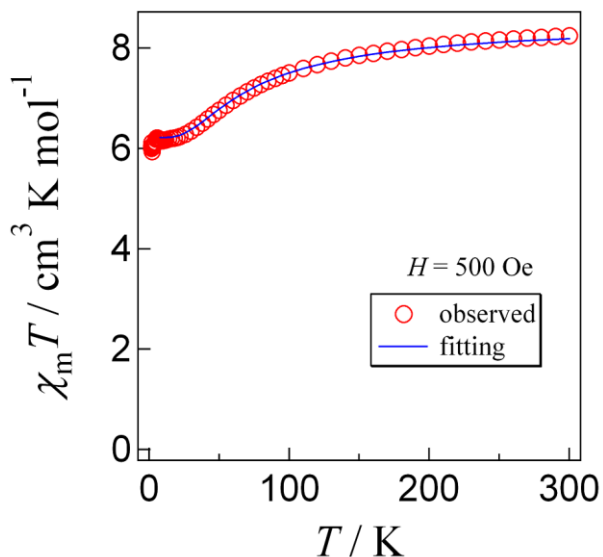


図 2.7a 外部磁場 500 Oe における  
Gd-MeOTEMPO の  $\chi_m T$  vs  $T$

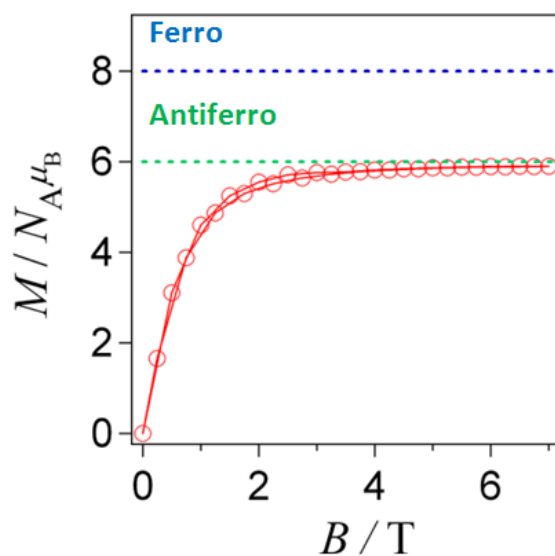


図 2.7b 1.8 K における  
Gd-MeOTEMPO の  $M - H$ .

Gd-MeOTEMPO について SQUID により 1.8 K - 300 K の範囲で温度を変化させ磁化率を測定した結果、図.2.7a に示す結果となった。300K において  $\chi_m T$  の値は  $8.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  となり、この値は  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $L_{\text{Gd}} = 0$ ,  $J_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $g_{\text{Gd}} = 2$  より  $7.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) および N-O ラジカル 1 つ ( $S_{\text{R}} = 1/2$ ,  $g_{\text{R}} = 2$  より  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) の総和である  $\chi_m T$  の理論値  $8.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  とほぼ一致した。また 300 K から 7.5 K において  $\chi_m T$  は減少しているため Gd-Rad 間には反強磁性的相互作用が働いていることがわかる。7.5 K における  $\chi_m T$  の値は  $6.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であった。これはラジカルと Gd のスピンの反平行に揃ったときの理論値  $6.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  とほぼ一致する。

また飽和磁化測定の結果からも Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いていることは確認できる。Gd-MeOTEMPO について SQUID により 1.8 K で 0 T - 7 T の範囲において磁化測定を行ったら図 2.7b のような結果となり、飽和磁化を求めたところ 7 T での実測値は  $5.90 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$  であった。このときの飽和磁化の理論値は  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $L_{\text{Gd}} = 0$ ,  $J_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $g_{\text{Gd}} = 2$  より  $7.00 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$ ) と N-O ラジカル ( $S_{\text{R}} = 1/2$ ,  $g_{\text{R}} = 2$  より  $1.00 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$ ) の組み合わせにより求められる。Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は  $6 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$  であり、強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は  $8 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$  となる。従ってこの錯体においては Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いていることが示された。

Gd-MeOTEMPO は Gd/Rad = 1/1 の構造であり、直接配位以外の相互作用は極めて弱いと考えられるので磁化率測定結果について、以下の式(2-1)、(2-2)により fitting を行った<sup>11)</sup>。

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{Rad}}) \quad \dots (2-1)$$

$$\chi_m T = \frac{4N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{7 + 15 \exp(-8J/k_B T)}{7 + 9 \exp(-8J/k_B T)} \quad \dots (2-2)$$

この fitting の結果は図 2.7a の青の実線で示した。また、fitting の範囲は磁化率が単調に減少している 8-300 K で行った。MeOTEMPO は脂肪族二置換ニトロキシドラジカルであるためスピンの N-O 部位に集中し、メトキシ基による分子間の相互作用は無視して計算を行った。解析の結果、Gd-MeOTEMPO とラジカル間に働く分子内交換相互作用は  $2J/k_B = -26.3(4)$  K,  $g = 2.037(2)$  となった。この反強磁性的相互作用の値はこれまで合成されている脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた Gd 錯体としては過去最大の値である。

## 2.5. Tb-MeOTEMPO および Dy-MeOTEMPO の交流磁化率測定

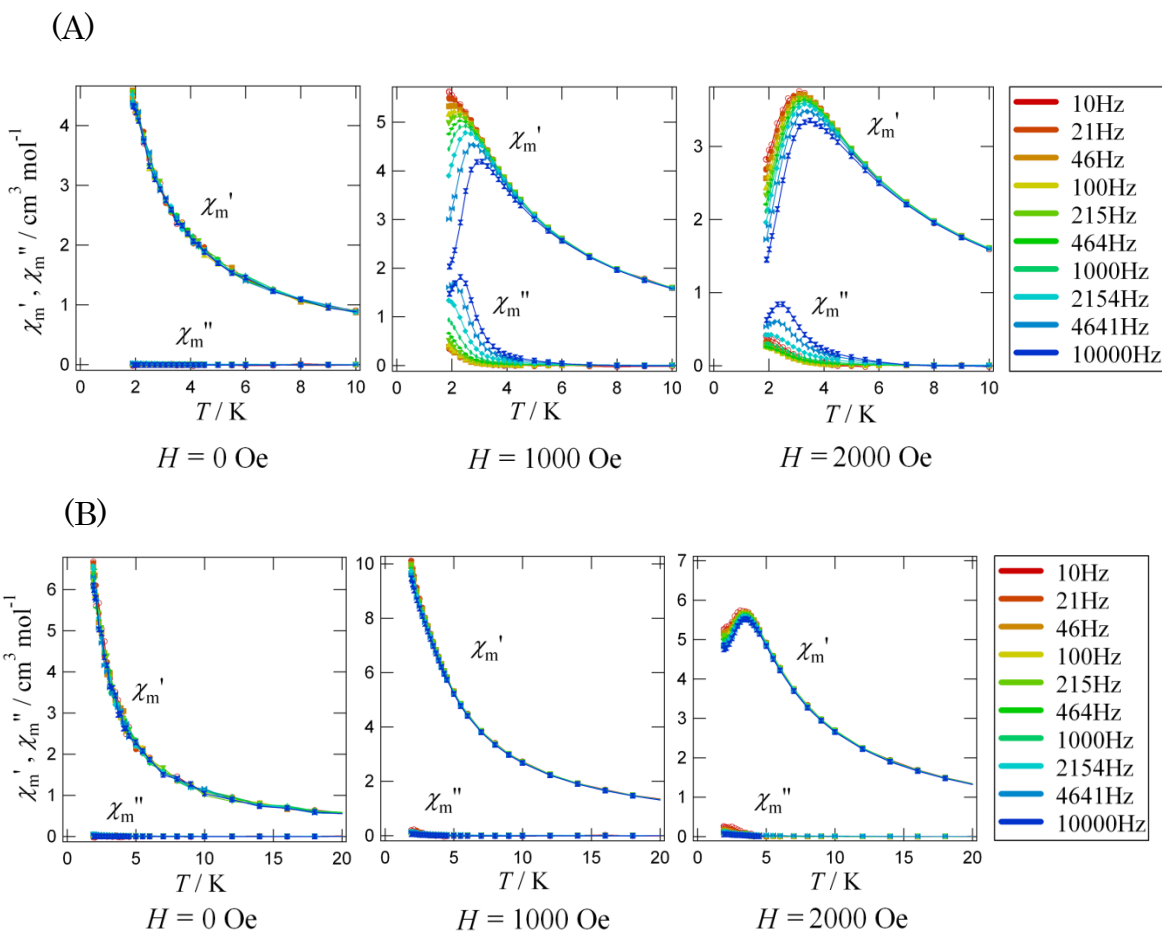


図 2.8. Tb-MeOTEMPO(上図 A) 及び Dy-MeOTEMPO(下図 B)の交流磁化率測定  
(左から  $H = 0$  Oe,  $H = 1000$  Oe,  $H = 2000$  Oe)

Tb-MeOTEMPO について交流磁化率測定を行ったところ図 2.8-(A)のような結果となった。 $H = 0$  Oe では周波数依存を確認することができなかった。これはアレニウス型の緩和のほかには QTM(量子トンネル)による緩和が生じた可能性が考えられる。

一方で  $H = 1000, 2000$  Oe においては明瞭な周波数依存が観測された。これは外部磁場により QTM が抑制されたためであると考えられる。

また Dy-MeOTEMPO について交流磁化率測定を行ったところ図 2.8-(B)のような結果となった。 $H = 0, 1000, 2000$  Oe いずれの結果でも周波数依存を確認することができなかった。

Tb-MeOTEMPO における  $H = 1000$  Oe の結果について Arrhenius plot により緩和時間及びエネルギー障壁の高さを求めた。使用した式は以下の式(2-3)である。この式をもとに各周波数 $\nu$ におけるのピークトップの温度  $T$  の逆数  $T^{-1}$  を横軸とし、 $\ln(1/2\pi\nu)$  を縦軸とした結果、図 2.9 のようになった。

$$\ln\left(\frac{1}{2\pi\nu}\right) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{k_B T} \quad \dots (2-3)$$

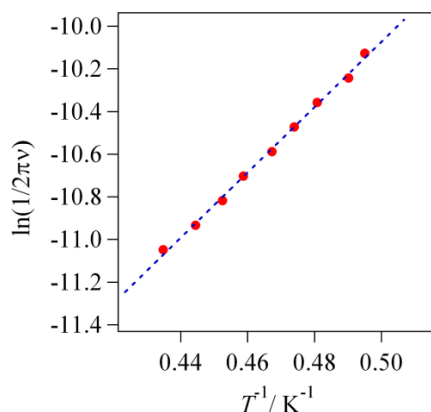


図 2.9. Tb-MeOTEMPO の Arrhenius Plot ( $H = 1000$  Oe)

Arrhenius plot の結果より緩和時間  $\tau_0 = 2.0(3) \times 10^{-8}$  s, エネルギー障壁  $E_a/k_B = 15.3(3)$  K となった。

また縦軸を  $\chi''$ , 横軸を  $\chi'$  として Cole-Cole Plot を図 2.10 に示す。

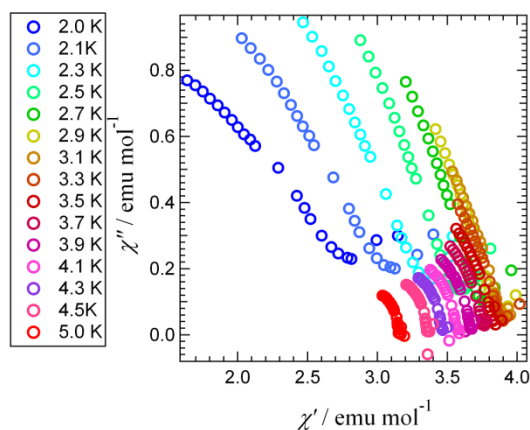


図 2.10. Tb-MeOTEMPO の Cole-Cole Plot ( $H = 1000$  Oe)

Cole-Cole plot の結果より半円が観測された。2.0 K から 2.7 K までの温度領域では下に凸の曲線が描かれている。しかしながら 3.1 K 以上の温度ではプロットが描く曲線の形状が変化し、ピーク位置までの範囲は確認できないもの上に凸と思われる曲線の一部が観測された。従ってこの錯体は単一の緩和過程ではない可能性が考えられる。



## 2.6. Tb-MeOTEMPO の磁化測定

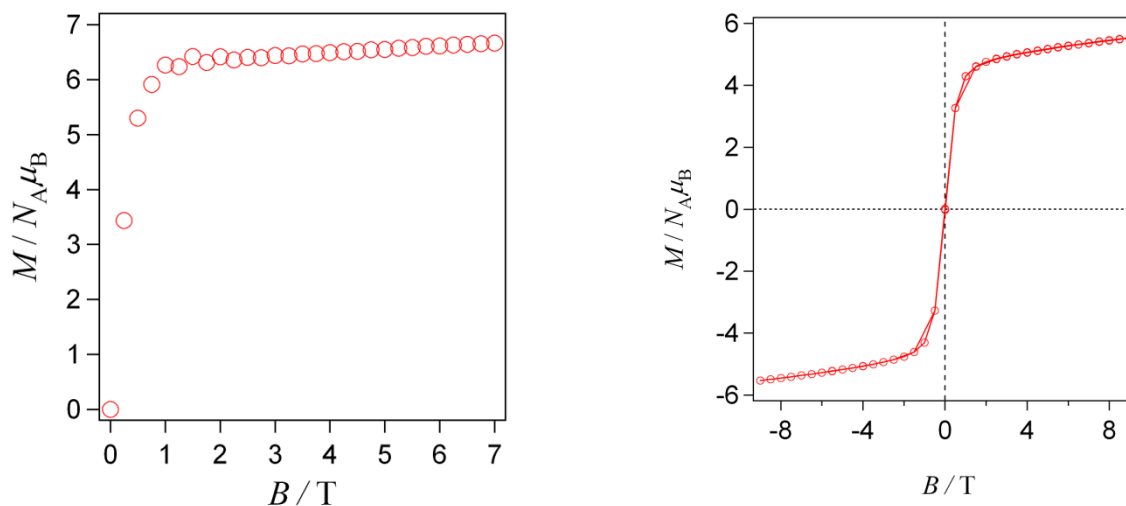


図 2.11. Tb-MeOTEMPO の磁化測定  
(左図:粉末試料, 右図: mineral oil で試料を固定)

Tb-MeOTEMPO について、磁化測定を行ったところ図 2.11 に示す結果となった。磁化測定は飽和磁化を測定するための粉末試料測定(左図)、ヒステリシスを確認するため mineral oil による試料固定の測定(右図)、計 2 回の測定を行った。

粉末試料での測定は 1.8 K で 0-7 T の範囲で測定した。このとき 7 T での磁化の値は  $6.66 N_A \mu_B$  となった。Tb-MeOTEMPO の飽和磁化の値は  $Tb^{3+}$  の飽和磁化理論値 ( $S_{Tb} = 3, L_{Tb} = 3, J_{Tb} = 6, g_J = 3/2$  より  $9 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 1 つの飽和磁化理論値 ( $S_{Rad} = 1/2, g = 2$  より  $1 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより  $Tb^{3+}$  とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $10 N_A \mu_B$ , また  $Tb^{3+}$  とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $8 N_A \mu_B$  と見積もることができる。今回の場合、7 T での実測値は反強磁性的相互作用の理論値と近い値となった。このことから Tb-ラジカル間には反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

また、mineral oil による固定試料の測定は 1.8 K で -9 T~9 T の範囲で行った。測定の結果、単分子磁石に見られる磁気ヒステリシスを確認することはできなかった。

## 2.7. Dy-MeOTEMPO の磁化測定

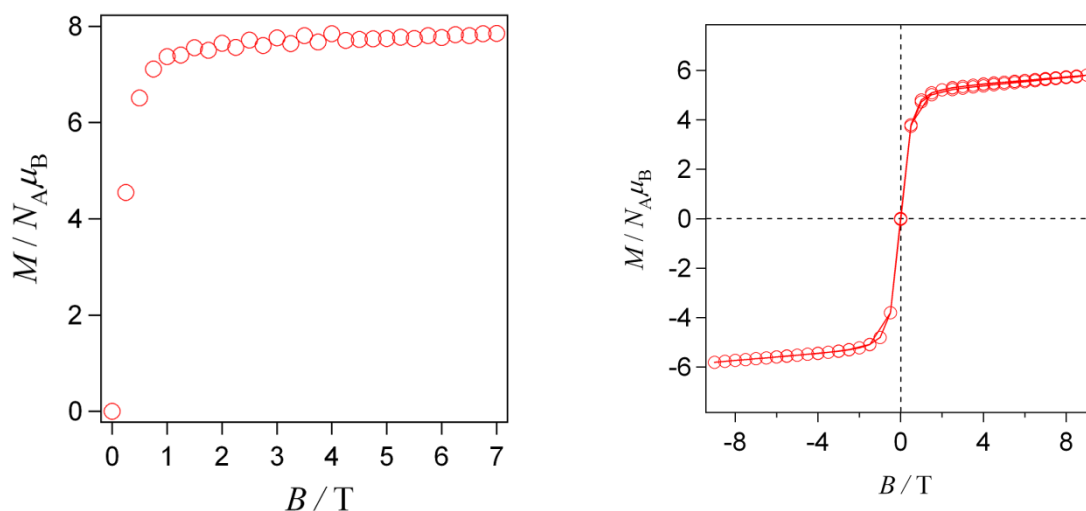


図 2.12. Dy-MeOTEMPO での磁化測定

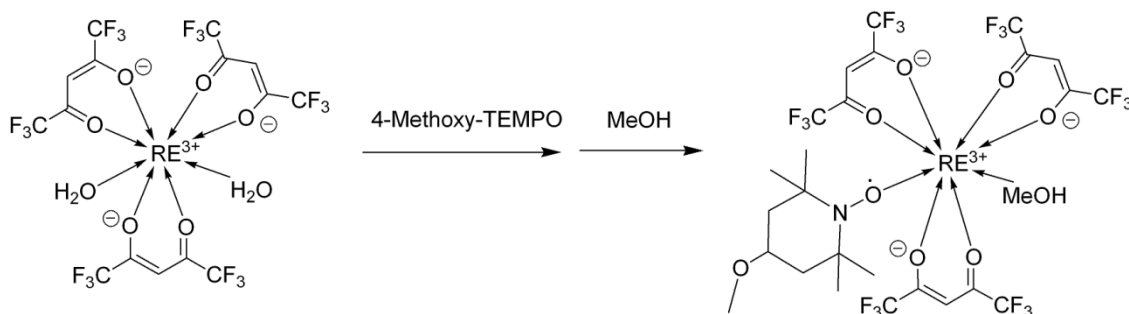
(左図:粉末試料, 右図: mineral oil で試料を固定)

Dy-MeOTEMPO について、磁化測定を行ったところ図 2.12 に示す結果となった。磁化測定は飽和磁化を測定するための粉末試料測定(左図)、ヒステリシスを確認するため mineral oil による試料固定の測定(右図)、計 2 回の測定を行った。

粉末試料での測定は 1.8 K で 0-7 T の範囲で測定した。このとき 7 T での磁化の値は  $7.86 N_A \mu_B$  となった。Dy-MeOTEMPO の飽和磁化の値は  $Dy^{3+}$  の飽和磁化理論値 ( $S_{Dy} = 5/2, L_{Dy} = 5, J_{Dy} = 15/2, g_J = 4/3$  より  $10 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 1 つの飽和磁化理論値 ( $S_{Rad} = 1/2, g = 2$  より  $1 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより  $Dy^{3+}$  とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $11 N_A \mu_B$ 、また  $Dy^{3+}$  とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $9 N_A \mu_B$  と見積もることができる。今回の場合 7 T での実測値は反強磁性的相互作用の理論値と近い値となった。このことから Dy-ラジカル間には反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

また、mineral oil による固定試料の測定は 1.8 K で -9 T~9 T の範囲で行った。測定の結果、単分子磁石に見られる磁気ヒステリシスを確認することはできなかった。

## 2.8. RE-MeOTEMPO の合成



### 〈試薬〉

• RE = Gd	• MeOTEMPO	FW:186.3	0.038 g (0.2 mmol)
	• Gd(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:814.4	0.179 g (0.2 mmol)
• RE = Tb	• MeOTEMPO	FW: 186.3	0.038 g (0.2 mmol)
	• Tb(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:816.1	0.170 g (0.2 mmol)
• RE = Dy	• MeOTEMPO	FW: 186.3	0.037 g (0.2 mmol)
	• Dy(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:819.7	0.201 g (0.3 mmol)

### 〈実験手順〉

1. RE(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O を 40 mL の *n*-heptane と methanol の混合溶媒 (*n*-heptane : 30 mL, methanol : 10 mL) に加え加熱濃縮した。
2. 別途用意したサンプル管に MeOTEMPO を加え、4 mL の dichloromethane に溶解させた。
3. 1.の溶液が 10 mL 程度になった所で 2.の溶液を加えた。
4. 3.の溶液に dichloromethane で希釈した methanol を 8 μL (0.2 mmol)加えた。
5. 溶液の色が橙色から黄色に変化した時点で反応を終了させ、溶液を冷凍庫で静置した。
6. 析出した結晶を濾過で回収した。

### 収量・収率

	収量[g]	収率[%]
Gd-MeOTEMP	0.102	51
Tb-MeOTEMP	0.118	59
Dy-MeOTEMP	0.098	40

〈同定〉

融点測定

Gd-MeOTEMP	104-106°C
Tb-MeOTEMP	102-105°C
Dy-MeOTEMP	98-100°C

元素分析

	計算値[%]	実測値[%]
Gd-MeOTEMP	C:31.33 H:2.73 N:1.41	C:31.07 H:2.73 N:1.65
Tb-MeOTEMP	C:31.28 H:2.73 N:1.40	C:31.47 H:2.90 N:1.66
Dy-MeOTEMP	C:31.17 H:2.72 N:1.40	C:30.96 H:2.89 N:1.46

IR(ATR)

Gd-MeOTEMP	798, 1137, 1197, 1249, 1650, 2952, 3244 cm <sup>-1</sup>
Tb-MeOTEMP	797, 1137, 1199, 1251, 1650, 2950, 3240 cm <sup>-1</sup>
Dy-MeOTEMP	798, 1137, 1197, 1250, 1650, 2951, 3246 cm <sup>-1</sup>

## 2.9. TEMPO<sub>1</sub> 錯体について

過去に TEMPO を用いた RE/Rad = 1/2 錯体は既に合成し解析まで行われているが、配位子を 1 つだけ配位させた錯体については研究が行われてこなかった。これまで当研究室では同一の有機ラジカルを用いて配位数の異なる錯体を作る試みは行われてこなかった。RE-TEMPO<sub>2</sub> 錯体は RE/Rad = 1/2 において -10 K を超える強力な交換相互作用をもつことが明らかとなっている。本研究では TEMPO が 1 つのみ配位した場合に交換相互作用にどのような変化が生じるのかについて調べ、相互作用の大きさが配位環境の影響を受けるのか調査することを目的とした。

## 2.10. TEMPO<sub>1</sub> 錯体の分子設計と合成計画

TEMPO<sub>1</sub> 錯体について、直鎖など特殊な構造となることがないと考えられていたため合成の際の原料の比によって RE/Rad = 1/1 の錯体が合成可能であると考え、図 2.13 のような合成スキームを計画した。

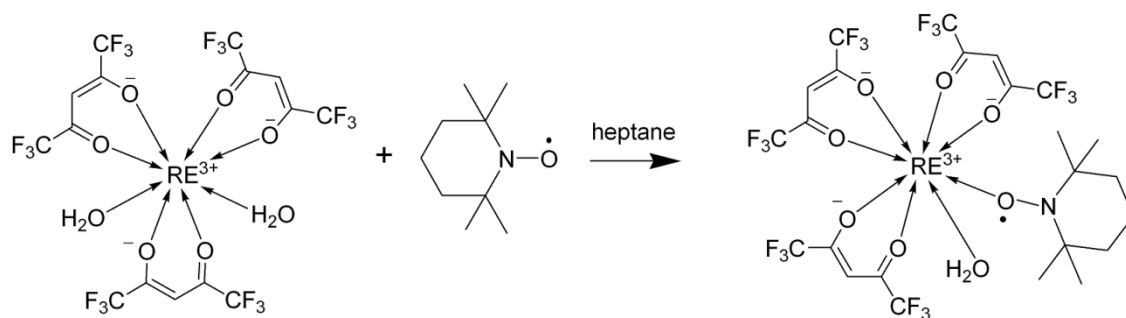


図 2.13. RE-TEMPO<sub>1</sub> の合成計画 1

その結果、RE/Rad = 1/2 とは明らかに形状の異なる結晶が析出した。しかしながら過去に合成された RE-TEMPO<sub>2</sub> はブロック型結晶であるのに対し、今回で合成した結晶は微細な針状結晶であり、X線単結晶構造解析でも有効な回折点を得られず構造を明らかにすることはできなかった。さらに合成の際に不純物として RE-TEMPO<sub>2</sub> が生じることもあり再現性の高い合成を行うことができなかった。

そこで、僅かに分子の構造を変化させることで結晶形を変化させることを目的とし、錯体の H<sub>2</sub>O を MeOH にする合成計画を立てた(図 2.14)。合成方法は MeOTEMPO と同様で過剰な MeOH/heptanes 混合溶媒下で RE(hfac)<sub>3</sub> を加熱濃縮することで共沸による脱水を行い、そこに試薬として MeOH と TEMPO を 1/1 で加えることで MeOH を配位させた錯体の合成を行った。

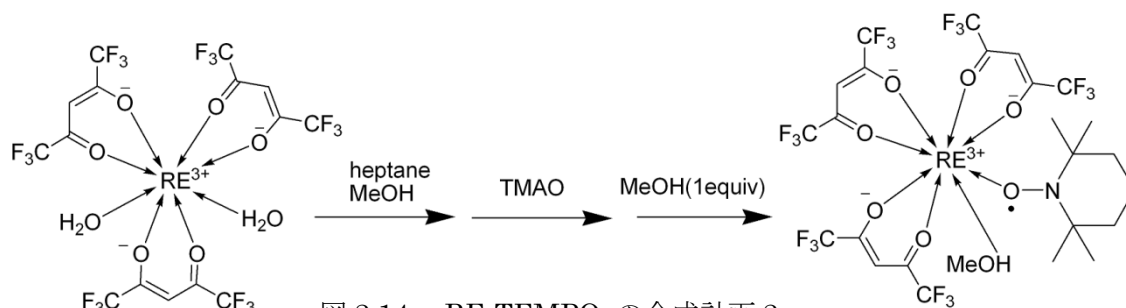


図 2.14. RE-TEMPO<sub>1</sub> の合成計画 2

上記のスキームで合成を行ったところ、合成した結晶は RE/Rad = 1/1 の錯体のブロック型結晶であり、構造解析及び磁化率の測定を行うことが可能となった。

## 2.11. Gd-TEMPO<sub>1</sub> の X 線結晶構造解析

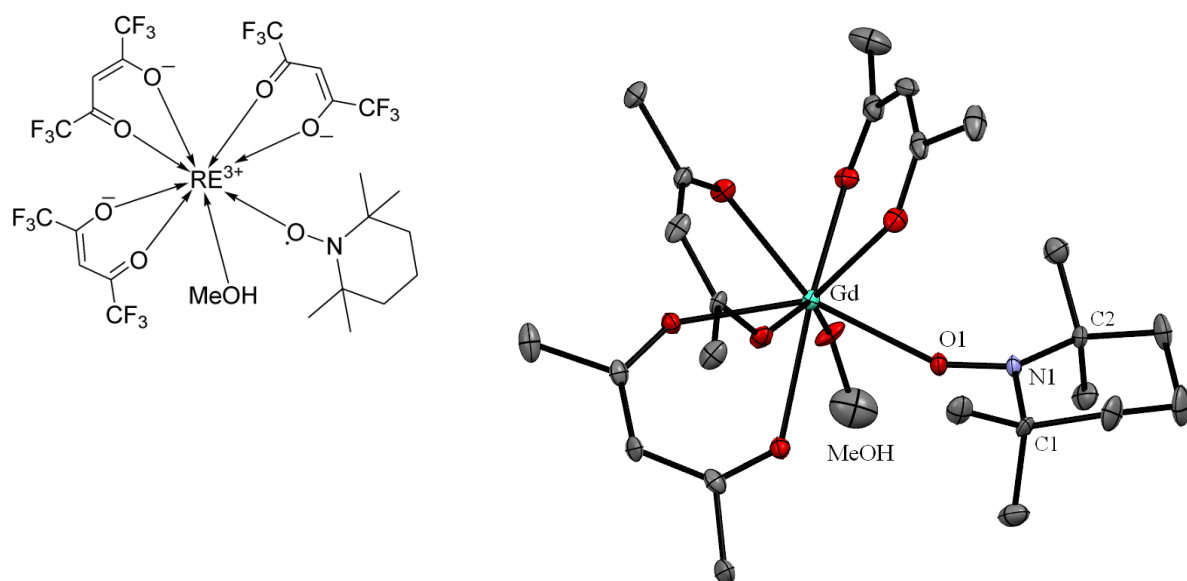


図 2.15. Gd-TEMPO<sub>1</sub> の ORTEP 図

水素、フッ素は省略、  
楕円振動は 50 % で描いている。

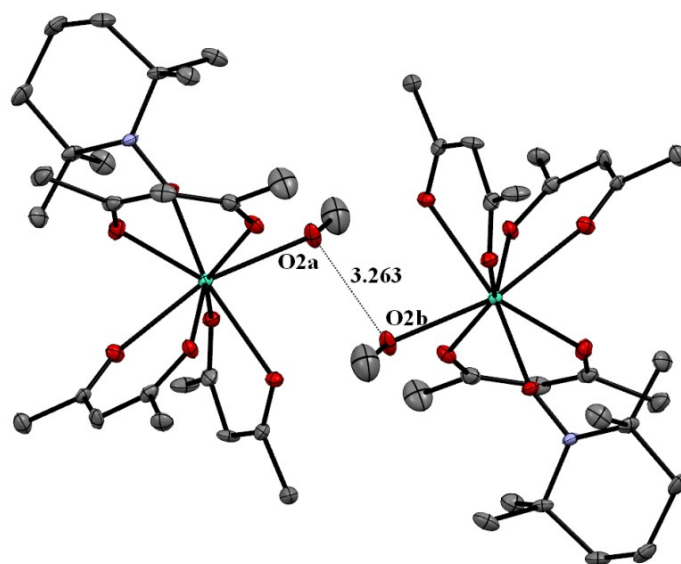


図 2.16. Gd-TEMPO<sub>1</sub> の 2 量体。

(水素、フッ素は省略、楕円振動は 50 % で描いている。)

O2a と O2b はそれぞれ水素結合を結んでいる MeOH の O 原子である

[Gd(hfac)<sub>3</sub>(TEMPO)(MeOH)] (以下 Gd-TEMPO<sub>1</sub>とする) の結晶構造を解析した結果、図 2.15 に示すような結果となった。Y-TEMPO<sub>1</sub>についても同様に解析を行ったところ結晶学的に同様な構造をとることが分かった(表 2.3)。

RE-TEMPO<sub>1</sub>はニトロキシドラジカルである TEMPO と MeOH がそれぞれ1つずつシス型配位しており、RE-TEMPO<sub>2</sub>とは異なり RE/Rad = 1/1 の構造をとる。この錯体は近接する2つの分子が MeOH により水素結合を結ぶことで図 2.16 のような2量体を形成している。このような RE(hfac)<sub>3</sub>を用いた2量体を形成する錯体は RE/Rad = 1/1 の構造で見られることがあり、過去にも Gd-DTBN など数例が報告されている<sup>4a)12)</sup>。

また、Gd1-O1 の結合距離は 2.307(5) Å、O1-N1 の結合距離は 1.299(9) Å、結合角 Gd1-O1-N1 は 149.4(5)° であった。

N1 の平面性について、N 原子周囲の3つの結合角 ∠O1-N1-C1, ∠O1-N1-C2, ∠C1-N1-C2 の和から評価した。Gd-TEMPO<sub>1</sub>では ∠O1-N1-C1 = 116.1(7)°, ∠O1-N1-C2 = 113.9(6)°, ∠C1-N1-C2 = 125.8(6)° となりその和は 355.8(19)° となった。

この錯体についても Gd-MeOTEMPO と同様に、未配位の TEMPO 誘導体である 4-Ar-CH=N-TEMPO (Ar = Ph, 4-Me-Ph)<sup>9)</sup>との比較を行った。

100 K における構造解析の報告値におよべば 4-Ph-CH=N-TEMPO での N 周りの結合角の和は 355.4(2)°, 4-Ph-CH=N-TEMPO-CH=N-TEMPO の結合角の和は 354.9(4)° であり、いずれも Gd-TEMPO の N1 周りの結合角の和よりも小さい値となっている。従って、Gd-TEMPO<sub>1</sub> の N1 の平面性は未配位のラジカルよりも高くなっていることが分かる。

RE-TEMPO<sub>1</sub> の Gd イオンの配位多面体構造を解析ソフトウェア SHAPE<sup>10)</sup>により解析したところ、RE-MeOTEMPO、RE-TEMPO<sub>2</sub>錯体と同様に triangular dodecahedron であった。



表 2.3. RE-TEMPO<sub>1</sub> の結晶構造パラメータ.

	Gd-TEMPO <sub>1</sub>	Y-TEMPO <sub>1</sub>
Chemical Formula	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> F <sub>18</sub> GdNO <sub>8</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> F <sub>18</sub> YNO <sub>8</sub>
Formula Weight	966.70	898.35
Crystal Color	Yellow	Yellow
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / Å	18.070(4)	18.009(4)
<i>b</i> / Å	17.067(4)	17.107(3)
<i>c</i> / Å	23.476(5)	23.480(4)
$\alpha$ / deg	-	-
$\beta$ / deg	110.15(1)	110.406(8)
$\gamma$ / deg	-	-
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6797(3)	6780(2)
<i>d</i> <sub>calc.</sub> cm <sup>3</sup> /g	1.889	1.760
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) cm <sup>-3</sup>	21.012	18.674
<i>Z</i>	8	8
$R^a(I > 2\sigma(I))$	0.0625	0.0586
$R_w^b(\text{all})$	0.0892	0.0740
<i>T</i> / K	100	100

a)  $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ .

b)  $R_w = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2]^{1/2}$

## 2.12. Y-TEMPO<sub>1</sub>の磁化率測定

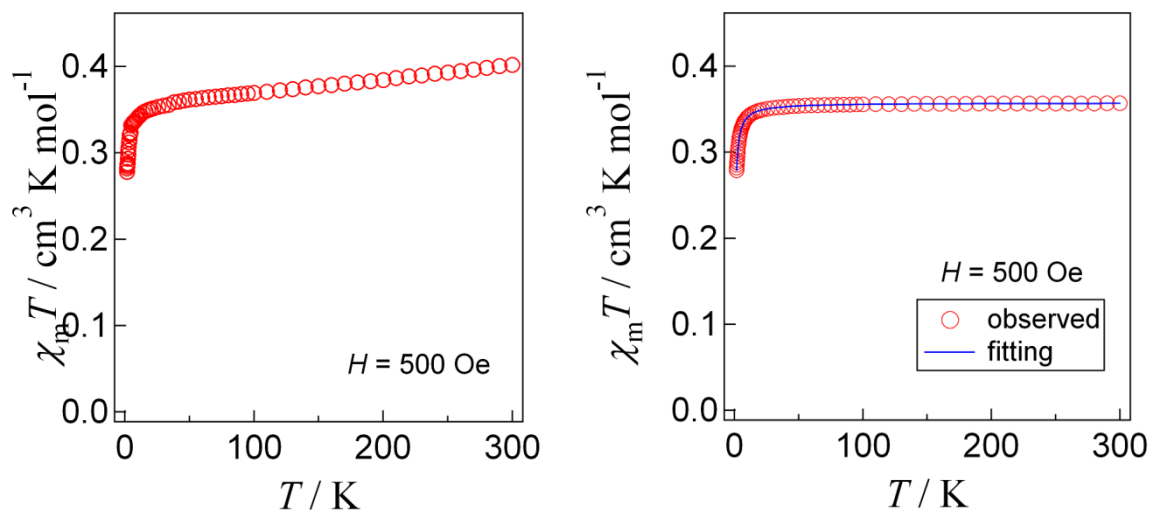


図 2.17. Y-TEMPO<sub>1</sub> の磁化率測定

(左図：実測値のプロット，右図：温度非依存項を補正)

Y-TEMPO<sub>1</sub>について SQUID により 1.8 K - 300 K の範囲で温度を変化させ磁化率を測定した結果、図.2.17 に示した結果となった。温度非依存項を差し引いたプロットでは 300K において  $\chi_m T$  の値は  $0.356 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  となり、この値は  $\text{Y}^{3+} (S_Y = 0, L_Y = 0, J_Y = 0 \text{ より } 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K})$  および N-O ラジカル 1 つ ( $S_R = 1/2, g_R = 2 \text{ より } 0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) の総和である  $\chi_m T$  の理論値  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  とほぼ一致した。また 14 K 付近より低温側において  $\chi_m T$  は減少しているため分子間に僅かながら反強磁性的相互作用が働いていることがわかる。

また、Y-TEMPO<sub>1</sub> は Y/Rad = 1/1 の構造であることから磁化率測定結果について、以下のキュリーワイス式(2-4)により fitting を行った。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \dots (2-4)$$

この fitting の結果  $C = 0.357$ ,  $\theta = -0.504$  と求められ計算曲線を図 2.17 の青の実線で示した。解析の結果、分子間に  $-0.504 \text{ K}$  程度の分子間相互作用が存在することが分かった。そのため Gd-TEMPO<sub>1</sub> を解析する際にはこの分子間相互作用を考慮し  $\chi_m T$  が際立って低下するより高温側、つまり 14 K 以上の範囲で fitting を行うことにする。

### 2.13. Gd-TEMPO<sub>1</sub> の磁化率測定および飽和磁化測定

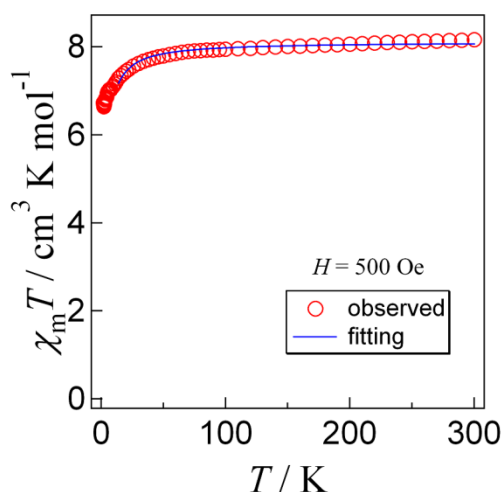


図 2.18a 外部磁場 500 Oe における Gd-TEMPO<sub>1</sub> の  $\chi_m T$  vs  $T$ .

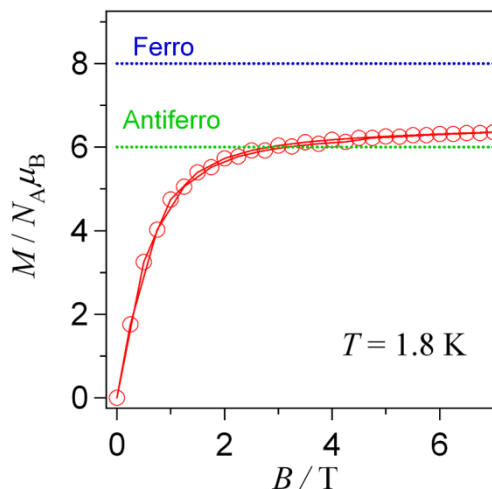


図 2.18b 1.8 K における Gd-TEMPO<sub>1</sub> の  $M \cdot H$ .

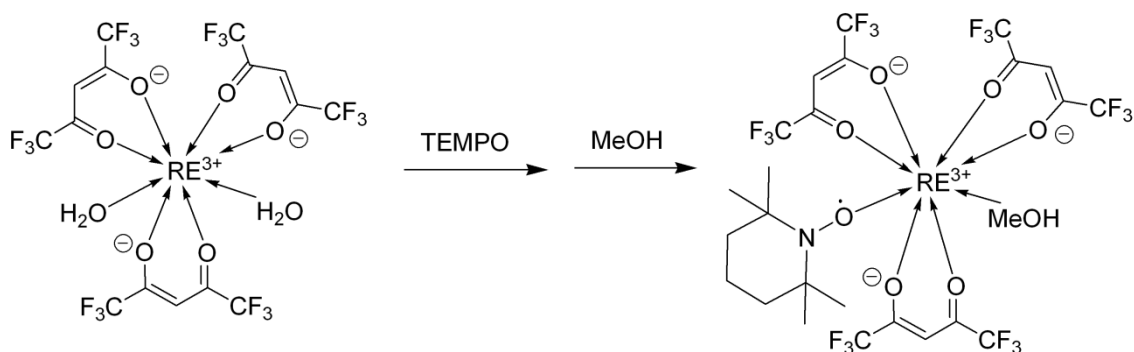
Gd-TEMPO<sub>1</sub> について SQUID により 1.8 K - 300 K の範囲で温度を変化させ磁化率を測定した結果、図 2.18a のような結果となった。300K において  $\chi_m T$  の値は  $8.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  となり、この値は  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $L_{\text{Gd}} = 0$ ,  $J_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $g_{\text{Gd}} = 2$  より  $7.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) および N-O ラジカル 1 つ ( $S_{\text{R}} = 1/2$ ,  $g_{\text{R}} = 2$  より  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) の総和である  $\chi_m T$  の理論値  $8.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  とほぼ一致した。また 70 K 付近から  $\chi_m T$  は減少しているため Gd-Rad 間には反強磁性的相互作用が働いていることがわかる。7.5 K における  $\chi_m T$  の値は  $6.72 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であった。この値は Gd とラジカルのスピンの反平行に揃ったときの理論値  $6.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  よりやや大きい値であった。

さらに、飽和磁化測定の結果からも Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いていることが示唆されている。Gd-TEMPO<sub>1</sub> について SQUID により 1.8 K, 0 T - 7 T の範囲で磁化測定を行ったところ図 2.18b のような結果となった。7 T の値から飽和磁化を求めたところ実測値は  $6.36 N_A \mu_B$  であった。このときの飽和磁化の理論値は  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $L_{\text{Gd}} = 0$ ,  $J_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $g_{\text{Gd}} = 2$  より  $7.00 N_A \mu_B$ ) と N-O ラジカル ( $S_{\text{R}} = 1/2$ ,  $g_{\text{R}} = 2$  より  $1.00 N_A \mu_B$ ) の組み合わせにより求められる。Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は  $6 N_A \mu_B$  であり、強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は  $8 N_A \mu_B$  となる。実測値は反強磁性的相互作用の値に近いことから、この錯体においては Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。

Gd-TEMPO<sub>1</sub>は先に述べた Gd-MeOTEMPO と同様に Gd/Rad = 1/1 の構造であることから、fitting も Gd-MeOTEMPO と同様に式(2-1)、(2-2)で行った。

この fitting の結果は図 2.18a の青の実線で示した。また 2.12. Y-TEMPO<sub>1</sub> の磁化率測定でのべたように測定温度が 14 K 以下の範囲では分子間相互作用が顕著であるため fitting は 14 K から 300 K の範囲で行った。解析の結果、Gd-TEMPO<sub>1</sub> とラジカル間に働く分子内交換相互作用は  $2J/k_B = -3.5(1)$  K,  $g = 1.983(4)$  となった。この反強磁性的相互作用の値はこれまで合成されている脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた Gd 錯体のなかでは比較的小さな値であった

## 2.14 RE-TEMPO の合成



### 〈試薬〉

•RE = Gd	•TEMPO	FW:156.3	0.032 g (0.2 mmol)
	•Gd(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:814.4	0.170g (0.2 mmol)
•RE = Y	•TEMPO	FW: 156.3	0.033 g (0.2 mmol)
	•Y(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW: 746.1	0.152 g (0.2 mmol)

### 〈実験手順〉

1. RE(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O を 40 mL の *n*-heptane と methanol の混合溶媒 (*n*-heptane : 30 mL, methanol : 10 mL) に加え加熱濃縮した。
2. 別途用意したサンプル管に MeOTEMPO を加え、4 mL の dichloromethane に溶解させた。
3. 1.の溶液が 10 mL 程度になった所で 2.の溶液を加えた。
4. 3.の溶液に dichloromethane で希釈した methanol を 8 μL (0.2 mmol)加えた。
5. 溶液の色が橙色から黄色に変化した時点で反応を終了させ、溶液を冷凍庫で静置した。
6. 析出した結晶を濾過で回収した。

### 収量・収率

	収量[g]	収率[%]
Gd-TEMPO <sub>1</sub>	0.079	41
Y-TEMPO <sub>1</sub>	0.088	49

〈同定〉

融点測定

Gd-TEMPO <sub>1</sub>	80-81°C
Y-TEMPO <sub>1</sub>	75-77°C

元素分析

	計算値[%]	実測値[%]
Gd-TEMPO <sub>1</sub>	C:31.06 H:2.61 N:1.45	C:30.78 H:2.56 N:1.52
Y-TEMPO <sub>1</sub>	C:33.42 H:2.80 N:1.56	C:33.49 H:2.68 N:1.65

IR(ATR)

Gd-TEMPO <sub>1</sub>	799, 1137, 1204, 1253, 1647, 2953, 3417 cm <sup>-1</sup>
Y-TEMPO <sub>1</sub>	799, 1137, 1203, 1253, 1650, 2952, 3418 cm <sup>-1</sup>

## 2.15 Gd-MeOTEMPO および Gd-TEMPO<sub>1</sub>における交換相互作用の考察

今回合成した2つの錯体 Gd-MeOTEMPO および Gd-TEMPO<sub>1</sub> の相互作用と構造との関係性を明らかにするため、これまで当研究室で研究してきた脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた Gd 錯体および過去に報告例のある Gd-脂肪族ニトロキシドラジカル錯体について、それぞれの交換相互作用と分子構造の相関について調査を行った。調査対象とした Gd-脂肪族ニトロキシドラジカル錯体は以下の[1]-[6]の錯体である。

[1] Gd-MeOTEMPO (本論文)

[2] Gd-TMIO<sub>2</sub> <sup>8)</sup>

[3] Gd-DTBN <sup>12)</sup>

[4] CuGd<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>TEMPO<sub>2</sub> <sup>13)</sup>

[5] Gd-TEMPO<sub>1</sub> (本論文)

[6] Gd-TEMPO<sub>2</sub> <sup>6)</sup>

### 2.15.1 考察 : Gd-Rad 間結合長と交換相互作用について

第一に、スピンをもつ Gd イオンとラジカルとの結合長に近い方がそれぞれのスピン軌道の重なりが強くなるため相互作用が向上するという仮説を立てた。

以下に示した表 2.4. はそれぞれの錯体の Gd-Rad 間の結合長と交換相互作用の大きさを示したものである。なお、Gd/Rad = 1/2 の錯体における結合長及び相互作用の大きさについては平均した値を記した。この表をもとに縦軸を交換相互作用  $2J/k_B$ 、横軸を Gd-O<sub>Rad</sub> 間距離としたものが図 2.19 である。Gd-MeOTEMPO[1]が例外的ではあるが、その他の錯体は結合長が短くなるにつれて反強磁性的相互作用が小さくなっていることが分かる。一方でこの結果は結合長が短くなり軌道の重なりが強くなるにつれて Gd-Rad 間に働く相互作用が強磁性的相互作用に近づいているとも考えられる。結合長と相互作用の関係については他の類似錯体などについてもさらに調査を進め検討していく予定である。

表 2.4. 各錯体の Gd-Rad 間距離と交換相互作用.

	Gd-O <sub>Rad</sub> 間距離 (Å)	交換相互作用 $2J/k_B$ (K)
Gd-MeOTEMPO	2.337(3)	-26.3(4)
Gd-TMIO <sub>2</sub>	2.345(5)	-12.5(4)
Gd-DTBN	2.318(5) 2.311(6) Avg: 2.374(5)	-11.7(3)
CuGd <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> TEMPO <sub>2</sub>	(1): 2.353(4) (2): 2.288(5) Avg: 2.321(5)	(1): -6.9 (2): -0.7 Avg: -5.5(誤差の記載なし)
Gd-TEMPO <sub>1</sub>	2.307(5)	-3.5(1)
Gd-TEMPO <sub>2</sub>	(1): 2.322(3) (2): 2.354(3) Avg: 2.336(3)	(1): -12.9(5) (2): +8.0(6) Ave: -2.3(6)

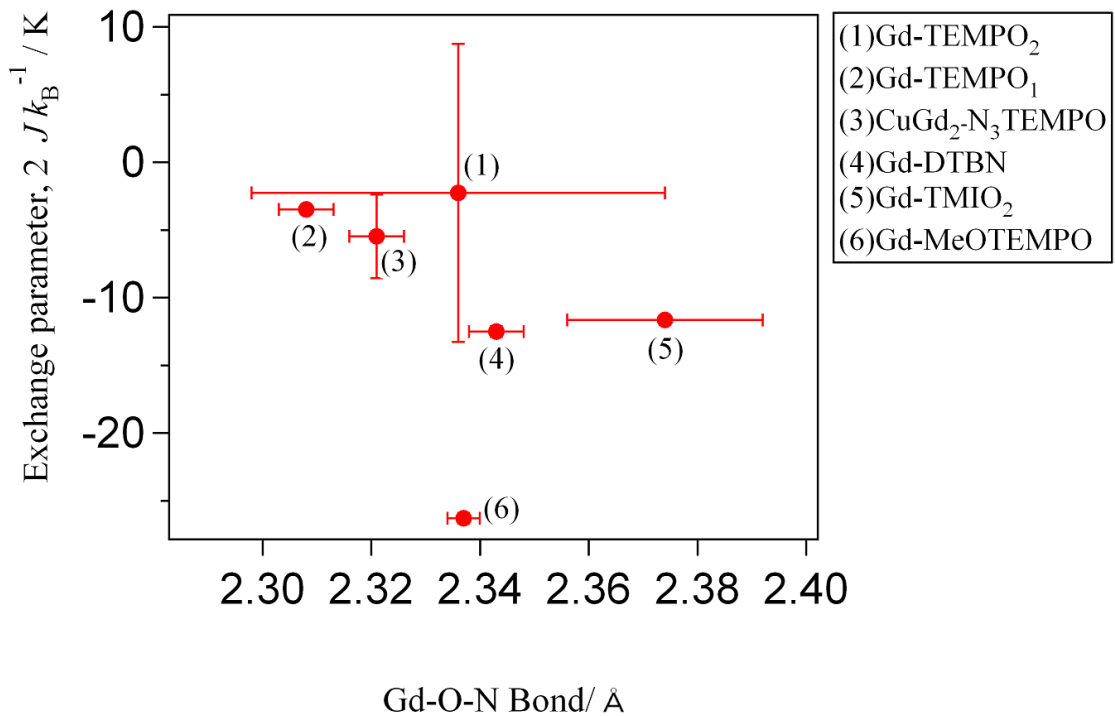


図 2.19. Gd 錯体における結合角と交換相互作用の相関図



### 2.15.2 考察 : Gd-O-N 結合角と交換相互作用について

つぎに(1)の結果を踏まえ、今度は軌道の重なり方という点に注目し Gd とラジカルの結合角と交換相互作用の大きさの関係について調査した。下の表 2.5 には Gd イオンとニトロキシドラジカルの O-N がなす結合角と交換相互作用の大きさを示した。なお、 $Gd/Rad = 1/2$  の錯体における結合角及び相互作用の大きさについては平均した値を記した。この表から縦軸を交換相互作用  $2J/k_B$ 、横軸を Gd-O-N 結合角としたものが図 2.20 である。この図が示すように Gd-O-N の結合角が大きい錯体ほど反強磁性的相互作用が強く働き、結合角が小さくなるにつれて反強磁性的相互作用の値も小さくなっていることが分かる。このことから Gd-O-N 結合角と相互作用の大きさには強い相関関係があることが示された。

表 2.5. 各錯体の Gd-O-N 結合角と交換相互作用.

	Gd-O-N 結合角 (deg)	交換相互作用 $2J/k_B$ (K)
Gd-MeOTEMPO	171.1(3)	-26.3(4)
Gd-TMIO <sub>2</sub>	164.3(3)	-12.5(4)
Gd-DTBN	(1): 158.8(5) (2): 156.3(4) Ave: 157.7	-11.7(3)
CuGd <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> TEMPO <sub>2</sub>	(1): 148.4(4) (2): 160.0(4) Avg: 154.2(4)	(1): -6.9 (2): -0.7 Avg: -5.3(誤差の記載なし)
Gd-TEMPO <sub>2</sub>	(1): 154.5(3) (2): 147.6(3) Avg: 150.9(3)	(1): -12.9(5) (2): +8.0(6) Are: -2.3(6)
Gd-TEMPO <sub>1</sub>	149.4(5)	-3.5(1)

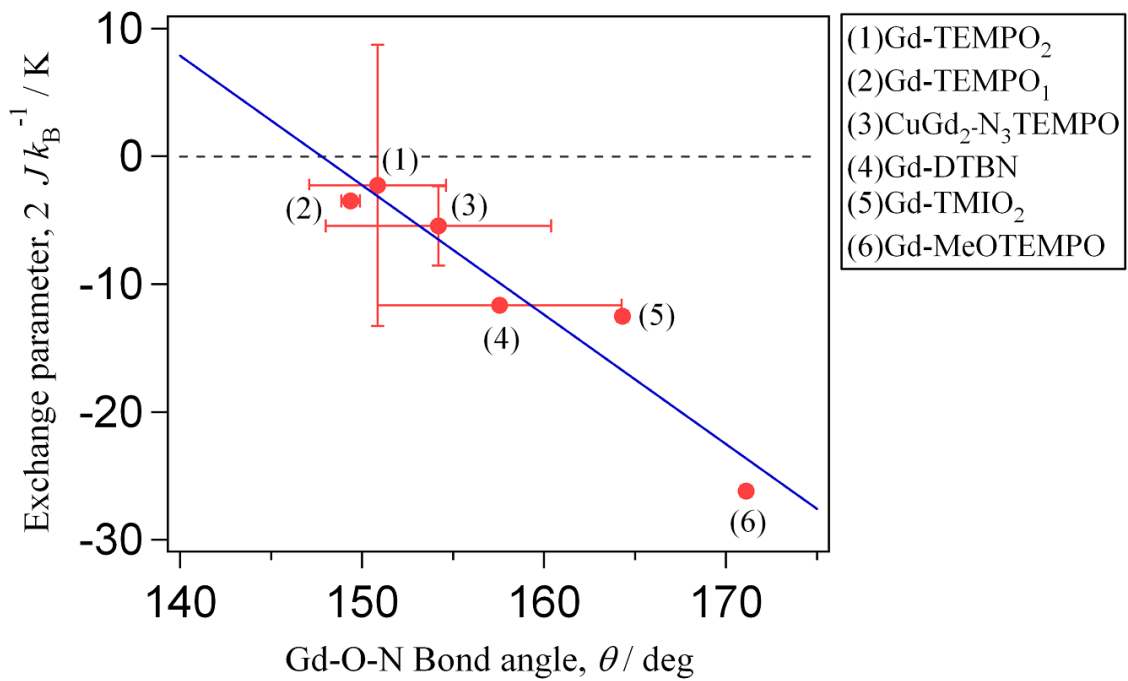


図 2.20. Gd 錯体における結合長と交換相互作用の相関図

このような相互作用の角度依存性を示した理由として Goodenough-Kanamori 則として知られる超交換相互作用と類似したメカニズムが生じていると考えられる。<sup>14)</sup> Goodenough-Kanamori 則は次のような超交換相互作用のメカニズムである。以下は  $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  を想定した例である。

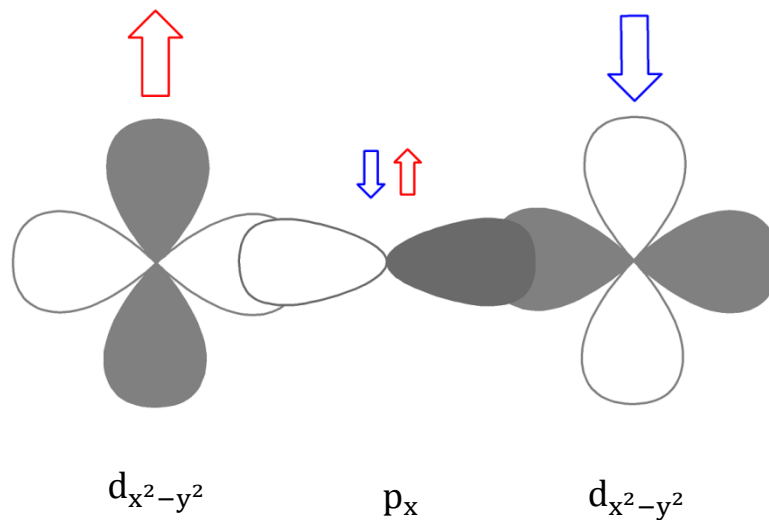


図 2.21.A Goodenough-Kanamori 則-1

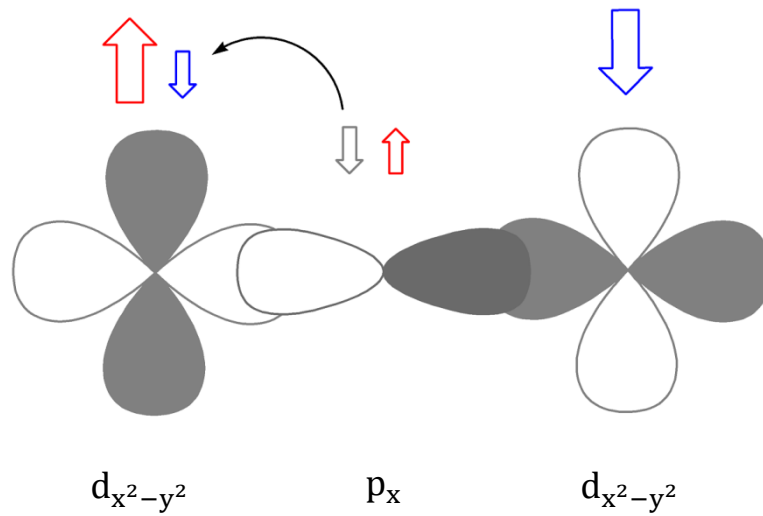


図 2.21.B Goodenough-Kanamori 則-2

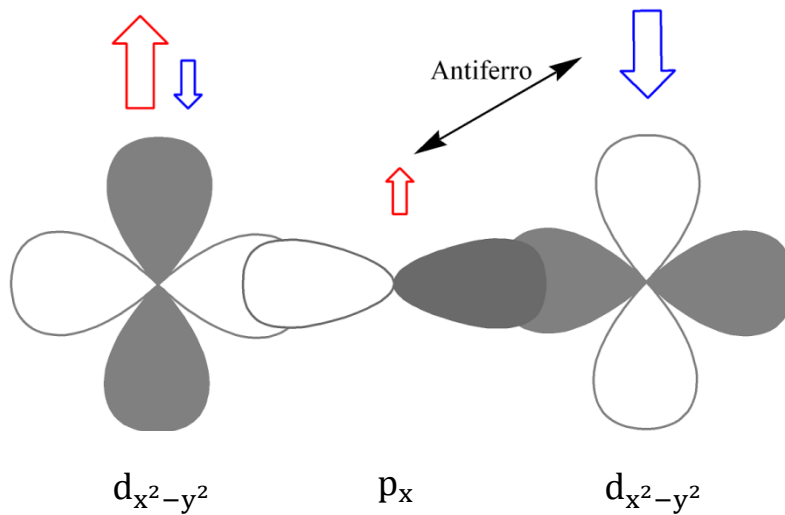


図 2.21.C Goodenough-Kanamori 則-3

図 2.21.A のように遷移金属 A,B の  $d_{x^2-y^2}$  軌道と陰イオンの  $p_x$  軌道が同位相で重なった状況を考える。左金属の不對電子のスピンの向きが上を向いている時、中心の陰イオンの下向きスピンの向きが図 2.21.B のように左の金属の  $d$  軌道側に移動する。この時中心の陰イオンが不對電子を持つことになる。この不對電子と右側金属の不對電子が図 2.21.C のように互いに相互作用を及ぼしあう。この時、軌道が重なっていることからパウリの排他原理が適用され反強磁性的相互作用となる。この性質は 3 つの軌道が直線的に並びより軌道の重なりが強くなる、つまりは 3 つのイオンが作る結合角が  $180^\circ$  に近いほど強く働く。従って結合角が  $180^\circ$  に近づくほど反強磁性的相互作用が強くなるといえる。

TEMPO などニトロキシドラジカルの N はピラミッド型、すなわち  $sp^3$  混成と平面型、すなわち  $sp^2$  混成の二つの状態をとることが知られている<sup>15)</sup>。N 周りがピラミッド型の時、電子状態は  $O^\cdot - N <$  が有利となり、平面型に近づくにつれて  $O^- - N^{+\cdot} <$  の状態が有利となる。今回の Gd-MeOTEMPO や Gd-TEMPO<sub>1</sub> の配位子となっているラジカルは未配位のラジカルに比べて、よりニトロキシドラジカルの N 周りが平面的となっている。そのためラジカルが未配位の際に比べて、より  $sp^2$  混成的である。すなわちニトロキシドラジカルは配位することで  $O^\cdot - N < \rightleftharpoons O^- - N^{+\cdot} <$  の右辺の分極構造が有利になっていると考えられる。

そこで  $Ln^{3+} - O^- - N^{+\cdot}$  という構造を想定すると  $Ln^{3+}$  スピンと  $N^{+\cdot}$  スピン間の超交換モデルを想定することができる。今回のケースにおいては Gd の 4f 軌道と N-O ラジカルの 2p 軌道が  $\pi$  結合を介して同様のメカニズムで超交換相互作用を行っているものと考えられる(図 2.22)。

$Cu^{2+} - O^{2-} - Cu^{2+}$  が  $\sigma$  結合を通じた相互作用であるのに対して  $Ln^{3+} - O^- - N^{+\cdot}$  では  $\pi$  結合を通じた相互作用である点が異なる。このことから脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた 2p-4f スピン系においても結合角が  $180^\circ$  に近づくほど  $\pi$  結合が強まり、その結合を利用したスピン交換による分子内交換相互作用が向上したものと考えられる。

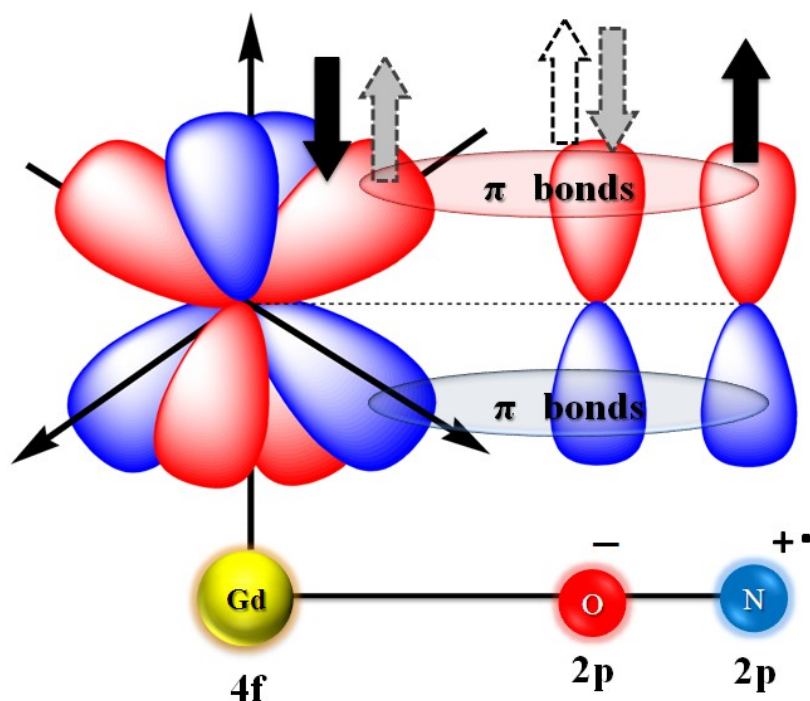


図 2.22. Gd-radical における  $\pi$  結合

## 第3章. RE-TMIO<sub>2</sub> 錯体に関する結果と考察

### 3.1. RE-TMIO<sub>2</sub> 錯体について

TMIO は古くから知られている有機ラジカルであり<sup>7)</sup>、TMIO を用いた希土類錯体 [RE(hfac)<sub>3</sub>(TMIO)<sub>2</sub>] (以下 RE-TMIO<sub>2</sub> とする) については Gd-TMIO<sub>2</sub> の交換相互作用、Tb-TMIO<sub>2</sub>, Dy-TMIO<sub>2</sub> の単分子磁石性能の研究がすでに筆者らにより行われている<sup>16)</sup>。Gd-TMIO<sub>2</sub> は -12.5(4) K もの非常に大きな Gd-ラジカル間相互作用を持つことが分かっており<sup>8)</sup>、さらに Dy-TMIO<sub>2</sub> は外部磁場 1000 Oe をかけた際に単分子磁石としての挙動が確認された。

これらの結果から本研究ではさらにはほかの希土類金属を用いた場合にも単分子磁石性能が発現するかを調査するため Ho-TMIO<sub>2</sub> および Er-TMIO<sub>2</sub> の合成を行い単分子磁石性能の調査を行った。また Gd 錯体について大きな交換相互作用を持っていたことから Tb, Dy においても比較的大きな交換相互作用を持つことが予測された。そこで HF-EPR を用いることでこれらの錯体をもつ交換相互作用の値を調査した。

### 3.2. Ho-TMIO<sub>2</sub> の X 線結晶構造解析

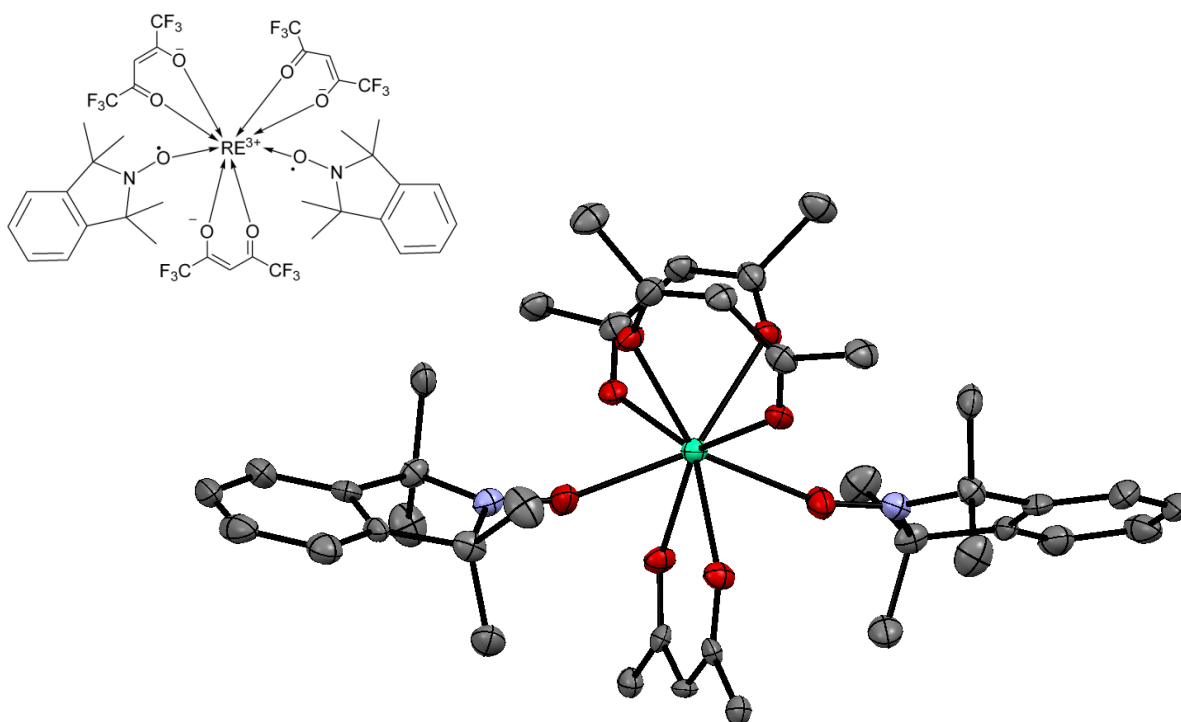


図 3.1. Ho-TMIO<sub>2</sub> の ORTEP 図  
水素、フッ素は省略、  
楕円振動は 50 %で描いている。

Ho-TMIO<sub>2</sub> の結晶構造を解析した結果、図 3.1 に示すような結果となった。この構造は過去に報告されている Tb-及び Dy-TMIO<sub>2</sub> と結晶学的に同型な構造をとることが分かった(表 3.1)。

RE-TMIO<sub>2</sub> は中心金属に対してニトロキシドラジカルである TMIO がトランス位に 2 つ配位した構造をとっている。また、結晶は 2 回軸対称性を持つ空間群 *C<sub>2</sub>/c* に属し、2 回軸は Ho イオン上にある。したがって 2 つのラジカルは同じ環境で配位しており、それぞれのラジカルと中心金属との間に働く相互作用は等しい値と見積もることができる。

この結晶の多面体構造は TEMPO 系の六員環ラジカルを用いた錯体とは異なりと square antiprism であった。

表 3.1. RE-TMIO<sub>2</sub> の結晶構造パラメータ.

	Tb-TMIO <sub>2</sub>	Dy-TMIO <sub>2</sub>	Ho-TMIO <sub>2</sub>
Chemical Formula	C <sub>39</sub> H <sub>35</sub> F <sub>18</sub> TbN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>35</sub> F <sub>18</sub> DyN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>35</sub> F <sub>18</sub> HoN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formula Weight	1160.6	1164.2	1166.62
Crystal Color	yellow	yellow	yellow
Crystal System	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space Group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / Å	9.222(4)	9.282(3)	9.286(3)
<i>b</i> / Å	25.46(3)	25.504(8)	25.356(7)
<i>c</i> / Å	19.188(9)	19.201(7)	19.122(5)
$\alpha$ / deg	-	-	-
$\beta$ / deg	97.267(4)	97.306(5)	97.33(2)
$\gamma$ / deg	-	-	-
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4469(5)	4509(3)	4465(3)
<i>d</i> <sub>calc.</sub> cm <sup>3</sup> /g	1.725	1.715	1.735
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) cm <sup>-3</sup>	17.057	17.853	19.009
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i> <sup>a</sup> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0417	0.0649	0.0762
<i>R</i> <sub>w</sub> <sup>b</sup> (all)	0.0674	0.0965	0.0677
<i>T</i> / K	100	100	100

a)  $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ .

b)  $R_w = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2]^{1/2}$

### 3.3. Tb-TMIO<sub>2</sub> および Dy-TMIO<sub>2</sub> の SMM 性能

この項に示すデータは中村 健志, 学士論文, 電気通信大学 2014<sup>16)</sup>で報告したデータを採録したものである。

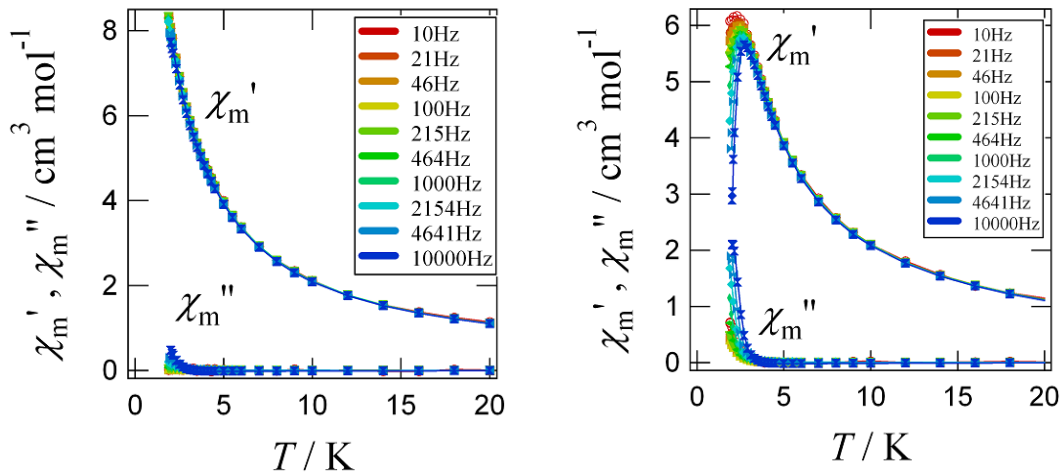


図 3.2a.  $H = 1000 \text{ Oe}$  での交流磁化率測定  
(左図 : Tb-TMIO<sub>2</sub>, 右図 : Dy-TMIO<sub>2</sub>)

Tb-TMIO<sub>2</sub>, DyTMIO<sub>2</sub>について外部磁場  $H = 1000 \text{ Oe}$  で  $0\text{-}20 \text{ K}$  の温度領域で交流磁化率測定を行ったところ図 3.2a に示す結果となった。

Tb-TMIO<sub>2</sub>では周波数依存は確認されなかった。一方で Dy-TMIO<sub>2</sub>では明確な周波数依存が確認された。

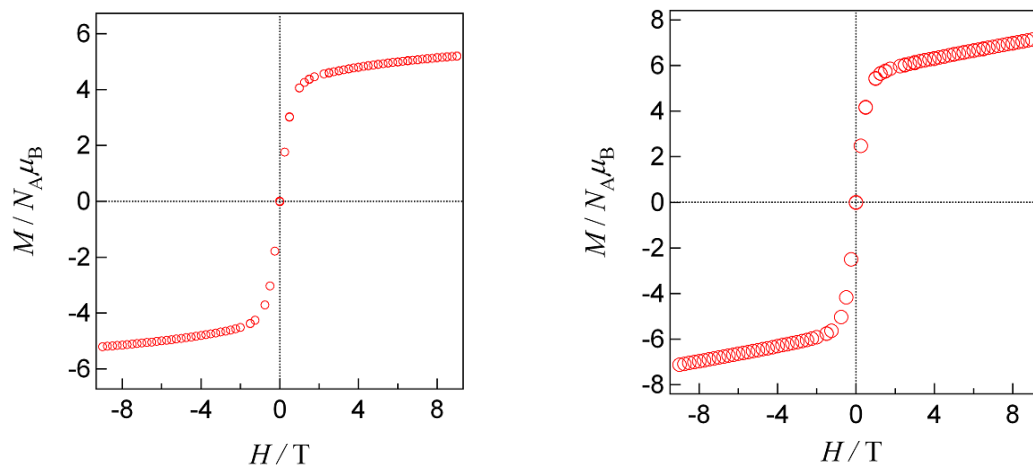


図 3.2b. 固定試料での磁化測定  
(左図 : Tb-TMIO<sub>2</sub>, 右図 : Dy-TMIO<sub>2</sub>)



mineral oil を用いて測定試料を固定し 1.9 K で  $-9\text{ T} \sim +9\text{ T}$  の磁化測定を範囲で行った。(図 3.2 b) 測定の結果、 $\text{Tb-TMIO}_2$ 、 $\text{Dy-TMIO}_2$  のいずれの錯体でも単分子磁石に見られる磁気ヒステリシスを確認することはできなかった。

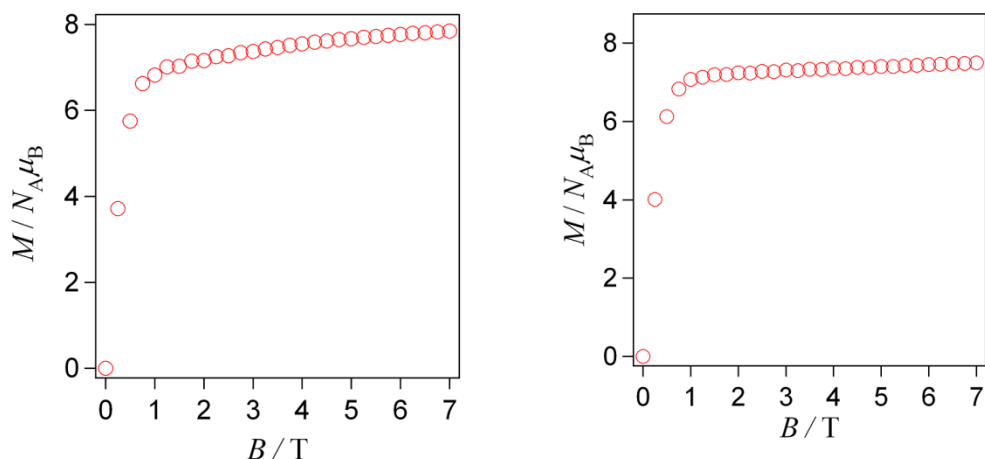


図 3.2c. 粉末試料での磁化測定  
(左図 :  $\text{Tb-TMIO}_2$ , 右図 :  $\text{Dy-TMIO}_2$ )

粉末試料での測定は 1.8 K で 0-7 T の範囲で測定した結果を図 3.2c に示した。この測定で  $\text{Tb-TMIO}_2$  の 7 T での磁化の値は  $7.85 N_A \mu_B$  となった。 $\text{Tb-TMIO}_2$  の飽和磁化の理論値は  $\text{Tb}^{3+}$  の飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Tb}} = 3, L_{\text{Tb}} = 3, J_{\text{Tb}} = 6, g_J = 3/2$  より  $9 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 2 つの飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Rad}} = 1/2, g = 2$  より  $2 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより計算できる。今回の実測値に最も近い理論値の組み合わせは中心の金属に対して 2 つのラジカルが反強磁性的相互作用を示した時の理論値、 $7 N_A \mu_B$  である。従って、 $\text{Tb-Rad}$  間には反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

また、 $\text{Dy-TMIO}_2$  についても同様の測定を行ったところ 7 T での磁化の値は  $7.50 N_A \mu_B$  となった。 $\text{Dy-TMIO}_2$  は多面体構造が square antiprism の錯体である。通常、Dy は基底状態で  $J_{\text{Dy}}^Z = 15/2$  となるが、多面体構造が square antiprism の場合には基底状態で  $J_{\text{Dy}}^Z = 13/2$  となるという報告がされている<sup>17)</sup>。したがって二つの基底状態での理論値を考える必要がある。 $J_{\text{Dy}}^Z = 15/2$  の場合、飽和磁化の値は  $\text{Dy}^{3+}$  の飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Dy}} = 5/2, L_{\text{Dy}} = 5, J_{\text{Dy}} = 15/2, g_J = 4/3$  より  $10 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 2 つの飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Rad}} = 1/2, g = 2$  より  $2 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより  $\text{Dy}^{3+}$  とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $12 N_A \mu_B$ 、また  $\text{Dy}^{3+}$  とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $8 N_A \mu_B$  と見積もることができる。また、 $J_{\text{Dy}}^Z = 13/2$  の場合、飽和磁化の値は  $\text{Dy}^{3+}$  の飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Dy}} = 5/2, L_{\text{Dy}} = 5, J_{\text{Dy}} = 15/2, g_J = 4/3$  より  $26/3 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 2 つの飽和磁化理論値 ( $S_{\text{Rad}} = 1/2, g = 2$  より  $2 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより  $\text{Dy}^{3+}$  とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化

は  $10.7 N_A\mu_B$ , また  $Dy^{3+}$  とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $6.67 N_A\mu_B$  と見積もることができる。

今回の場合、 $J_{Dy}^Z = 15/2$  の反強磁性的相互作用の理論値である  $8 N_A\mu_B$  が最も近い値となっている。次いで  $J_{Dy}^Z = 13/2$  の反強磁性的相互作用の理論値である  $6.67 N_A\mu_B$  が近い値となっている。この結果から、 $Dy-TMIO_2$  の主たる基底状態での  $J$  値は  $J_{Dy}^Z = 15/2$  であると考えられる。実測値である  $7.50 N_A\mu_B$  はこれらの理論値の間に位置する。以上の結果から。

### 3.4. Ho-TMIO<sub>2</sub> および Er-TMIO<sub>2</sub> の磁化率測定

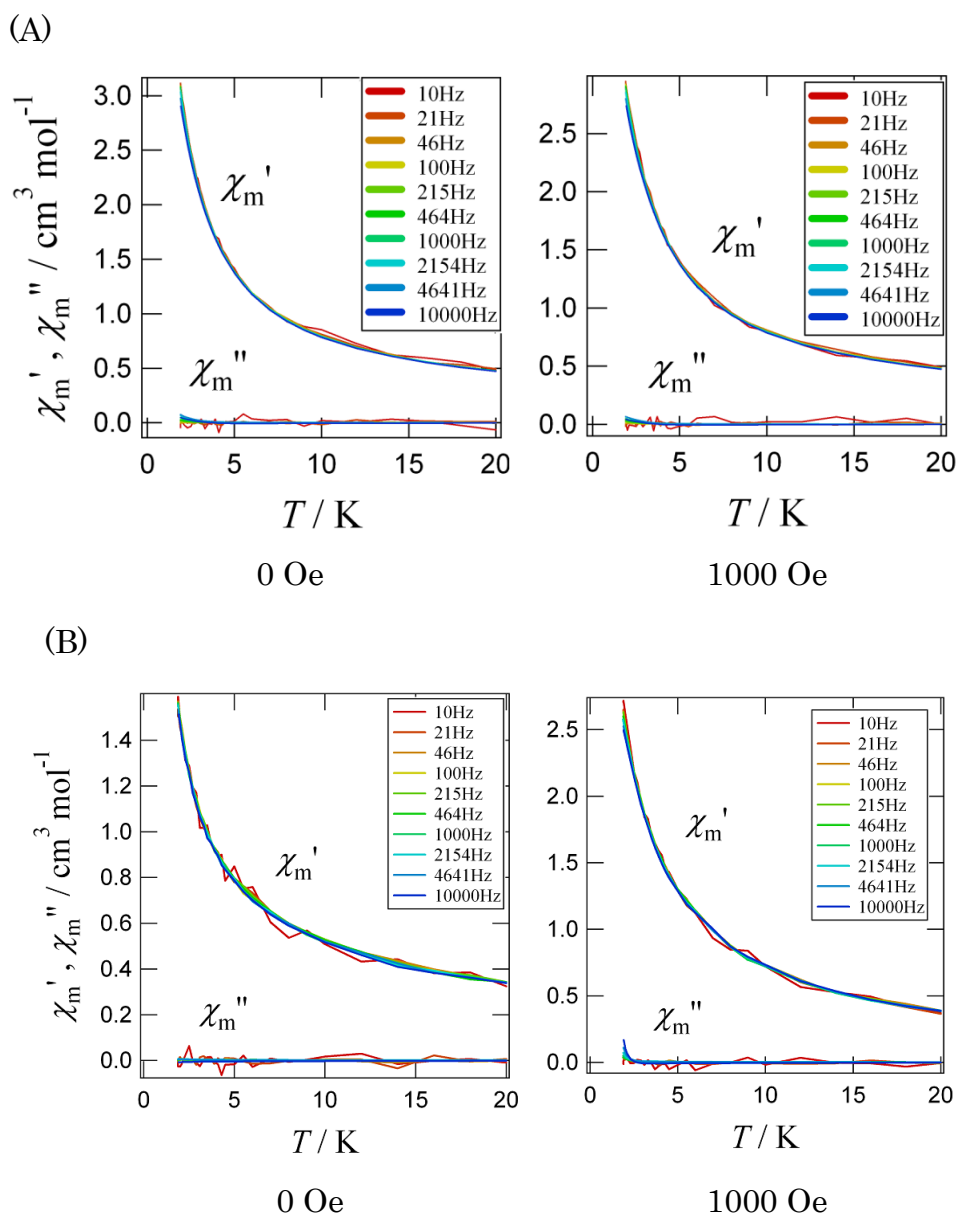


図 3.3. Ho-TMIO<sub>2</sub>(上図 A) 及び Er-TMIO<sub>2</sub>(下図 B)の交流磁化率測定  
(左から  $H = 0$  Oe,  $H = 1000$  Oe)

Ho-TMIO<sub>2</sub> および Er-TMIO<sub>2</sub> について 0-20 K の温度領域で交流磁化率測定を行ったところ 図 3.3-(A), 図 3.3-(B) のような結果となった。

外部磁場を  $H = 0, 1000$  Oe で変化させたがいずれの場合にも周波数依存を確認することはできなかった。このことからこれらの物質はエネルギー障壁が低く緩和時間が非常に短いことが予想され、SMM とはならないと考えられる。

### 3.5. Ho-TMIO<sub>2</sub>の磁化測定

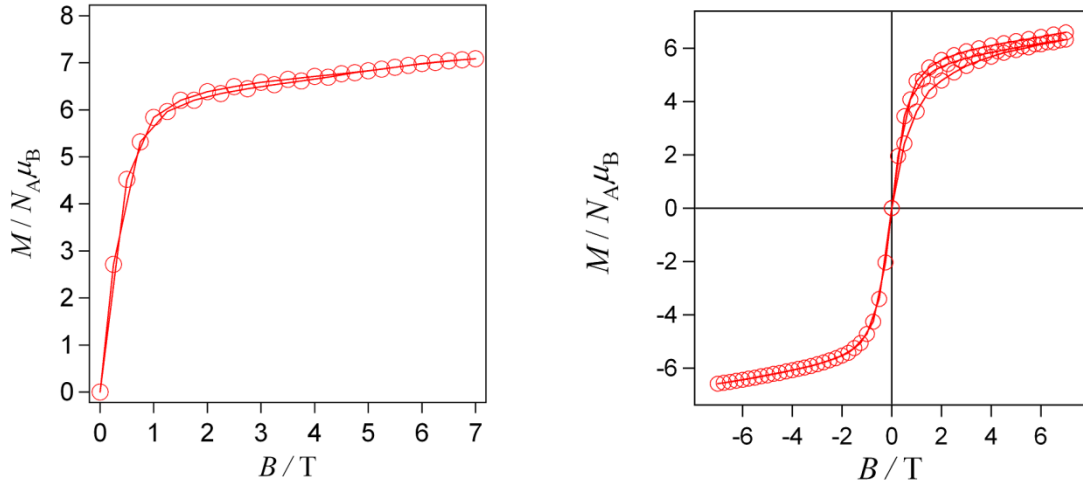


図 3.4. Ho-TMIO<sub>2</sub> での磁化測定  
(左図:粉末試料, 右図: mineral oil で試料を固定)

Ho-TMIO<sub>2</sub>について、磁化測定を行ったところ図 3.4 に示す結果となった。磁化測定は飽和磁化を測定するための粉末試料測定(左図)、ヒステリシスを確認するため mineral oil による試料固定の測定(右図)、計 2 回の測定を行った。

粉末試料での測定は 1.8 K で 0-7 T の範囲で測定した。このとき 7 T での磁化の値は  $7.09 N_A \mu_B$  となった。Ho-TMIO<sub>2</sub> の飽和磁化の値は Ho<sup>3+</sup> の飽和磁化理論値 ( $S_{Ho} = 2, L_{Ho} = 6, J_{Ho} = 8, g_J = 5/4$  より  $10 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 2 つの飽和磁化理論値 ( $S_{Rad} = 1/2, g = 2$  より  $2 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより Ho<sup>3+</sup> とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $12 N_A \mu_B$ , また Ho<sup>3+</sup> とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $8 N_A \mu_B$  と見積もることができる。今回の場合、飽和磁化は完全には飽和しきってはいないものの 7 T での反強磁性的相互作用の理論値に近い値となった。このことから Ho-ラジカル間には反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

また、mineral oil による固定試料の測定は 1.8 K で  $-7 T \sim +7 T$  の範囲で行った。測定の結果、単分子磁石に見られる磁気ヒステリシスを確認することはできなかった。

### 3.6. Er-TMIO<sub>2</sub> の磁化測定

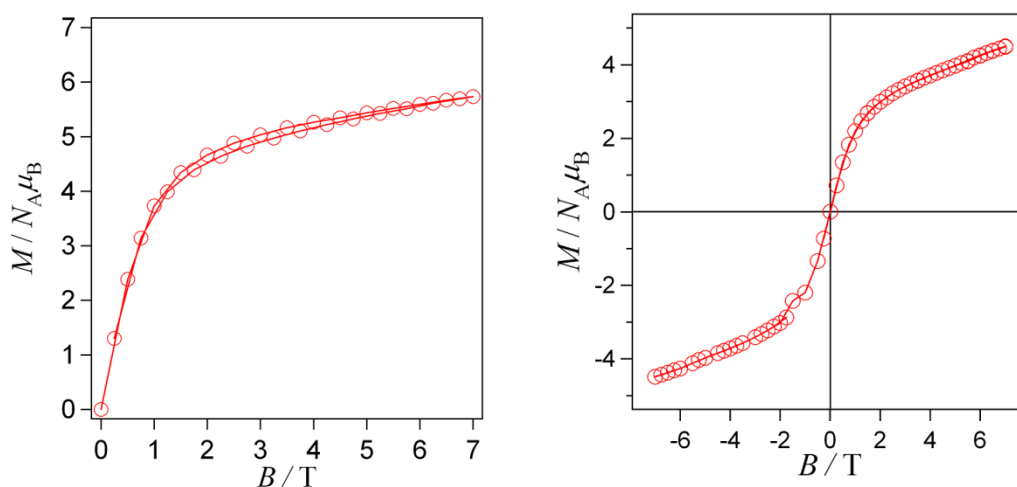


図 3.5. Er-TMIO<sub>2</sub> での磁化測定  
(左図: 粉末試料, 右図: mineral oil で試料を固定)

Er-TMIO<sub>2</sub> について、磁化測定を行ったところ図 3.5 に示す結果となった。磁化測定は飽和磁化を測定するための粉末試料測定(左図)、ヒステリシスを確認するため mineral oil による試料固定の測定(右図)、計 2 回の測定を行った。

粉末試料での測定は 1.8 K で 0-7 T の範囲で測定した。このとき 7 T での磁化の値は 5.73  $N_A \mu_B$  となった。Er-TMIO<sub>2</sub> の飽和磁化の値は Er<sup>3+</sup> の飽和磁化理論値 ( $S_{Er} = 3/2, L_{Er} = 6, J_{Er} = 15/2, g_J = 6/5$  より  $9 N_A \mu_B$ ) およびラジカル 2 つの飽和磁化理論値 ( $S_{Rad} = 1/2, g = 2$  より  $2 N_A \mu_B$ ) の組み合わせより Er<sup>3+</sup> とラジカルが強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $11 N_A \mu_B$ 、また Er<sup>3+</sup> とラジカルが反強磁性的相互作用を持つ場合の飽和磁化は  $7 N_A \mu_B$  と見積もることができる。今回の場合、飽和磁化は完全には飽和しきってはいないものの 7 T での実測値は反強磁性的相互作用の理論値と近い値となった。このことから Er-ラジカル間には反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

また、mineral oil による固定試料の測定は 1.8 K で -7 T ~ +7 T の範囲で行った。測定の結果、単分子磁石に見られる磁気ヒステリシスを確認することはできなかった。

### 3.7. Tb-TMIO<sub>2</sub> の HF-EPR

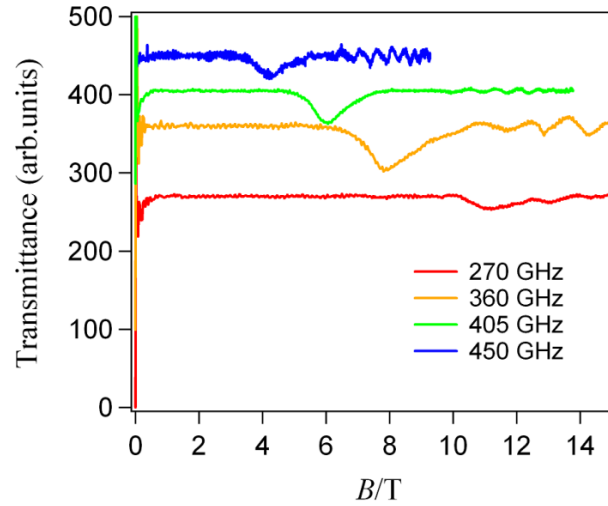


図 3.6. 4.2 K における Tb-TMIO<sub>2</sub> の HF-EPR シグナル

Tb-TMIO<sub>2</sub> について、4.2 K で HF-EPR 測定を行ったところ図 3.6 のような結果となった。450 GHz では 4.5 T 前後、405 GHz で 6 T 前後、360 GHz で 8 T 前後、270 GHz で 11 T 前後にブロードのピークが確認できる。これらのピーク位置は周波数を増加させるにつれて低磁場側に移動していることがわかる。また、これらのピーク位置のプロットを取り直線近似した結果が下図 3.7 である。

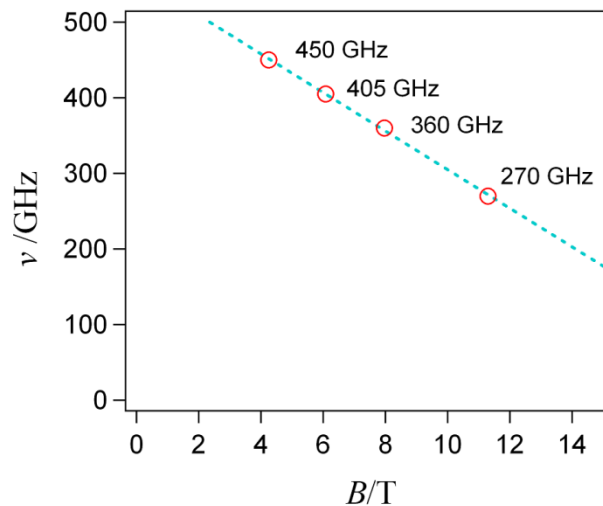


図 3.7. Tb-TMIO<sub>2</sub> の周波数磁場ダイアグラム

図 3.7.の直線近似の結果より傾きから  $g$  値、横軸との交点から交差磁場を求めた。 $g$  値は 1.82(4), 交差磁場は 21.9(3) T であった。これらの結果より Tb-ラジカル間交換相互作用の値を求めることができる。以下の式(3-1)は 2 核錯体でのスピンハミルトニアンである。本来、RE-TMIO2 錯体は RE/Rad = 1/2 の錯体であるが、 $C2/c$  の 2 回軸対称を持つことから分子内に 2 つ存在する RE-ラジカル間相互作用は同じ値と見積もることができるため求める相互作用は一方のみとなる。したがって計算上は 2 核錯体として計算をすることができる。

$$\hat{H} = -J_{\text{Tb-Rad}}(\hat{J}_{\text{Tb}}^z \cdot \hat{S}_{\text{Rad}}) + \mu_B H^z (g_{\text{Tb}} \hat{J}_{\text{Tb}}^z + g_{\text{Rad}} \hat{S}_{\text{Rad}}) \quad \dots (3-1)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}} = 1/2$  のとき

$$\hat{H} = -J_{\text{Tb-Rad}} \left( 6 \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H^z \left( \frac{2}{3} \cdot 6 + \frac{1}{2} g \right)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}} = -1/2$  のとき

$$\hat{H} = -J_{\text{Tb-Rad}} \left( -6 \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H^z \left( \frac{2}{3} \cdot 6 - \frac{1}{2} g \right)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}}$  が 1/2 と -1/2 の状態のエネルギーが縮重して基底となるときスピンの反転のため

$$-J_{\text{Tb-Rad}} \left( 6 \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H^z \left( \frac{2}{3} \cdot 6 + \frac{1}{2} g \right) = -J_{\text{Tb-Rad}} \left( -6 \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H^z \left( \frac{2}{3} \cdot 6 - \frac{1}{2} g \right)$$

これを計算すると

$$\frac{J_{\text{Tb-Rad}}}{k_B} = \frac{g \mu_B H^z}{6 k_B} \quad \dots (3-2)$$

交差磁場の値と  $g$  値を式(3-2)に代入することで Tb-ラジカル間交換相互作用を求めたところ  $J_{\text{Tb-Rad}}/k_B = -4.47(4)$  K となった。

### 3.8. Dy-TMIO<sub>2</sub> の HF-EPR

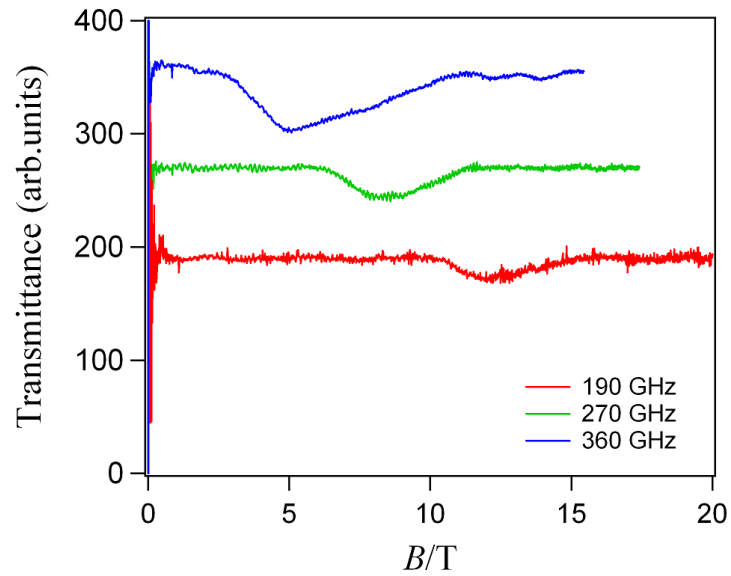


図 3.8. 4.2 K における Dy-TMIO<sub>2</sub> の HF-EPR シグナル

Dy-TMIO<sub>2</sub> について、4.2 K で HF-EPR 測定を行ったところ図 3.8 のような結果となった。360 GHz では 5 T 前後、270 GHz で 8 T 前後、190 GHz で 12 T 前後にブロードのピークが確認できる。これらのピーク位置は周波数を増加させるにつれて低磁場側に移動していることがわかる。また、これらのピーク位置のプロットを取り直線近似した結果が下図 3.9 である。

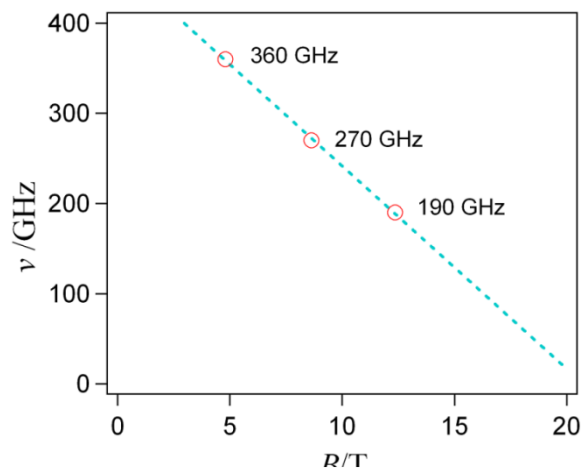


図 3.9. Tb-TMIO<sub>2</sub> の周波数磁場ダイアグラム



図 3.9.の直線近似の結果より傾きから  $g$  値、横軸との交点から交差磁場を求めた。 $g$  値は 1.75(14), 交差磁場は 20.0(9) T であった。これらの結果より Dy-ラジカル間交換相互作用の値を求めることができる。また、多面体構造 square antiprism の場合、基底状態で  $J_{\text{Dy}}^Z = 13/2$  となる可能性があるが、3.3 の飽和磁化から示したように Dy-TMIO<sub>2</sub> の場合には基底状態で  $J_{\text{Dy}}^Z = 15/2$  となると考えられる。

したがってこの錯体についても Tb 同様 2 核錯体でのスピンハミルトニアンから相互作用を求める。Dy の基底状態が  $J_{\text{Dy}}^Z = 15/2$  のときは以下の式を用いる。

$$\hat{H} = -J_{\text{Dy-Rad}} (\hat{J}_{\text{Dy}}^Z \cdot \hat{S}_{\text{Rad}}) + \mu_{\text{B}} H^Z (g_{\text{Dy}} \hat{J}_{\text{Dy}}^Z + g_{\text{Rad}} \hat{S}_{\text{Rad}}) \quad \dots \quad (3-3)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}} = 1/2$  のとき

$$\hat{H} = -J_{\text{Dy-Rad}} \left( \frac{15}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_{\text{B}} H^Z \left( \frac{4}{3} \cdot \frac{15}{2} + \frac{1}{2} g \right)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}} = -1/2$  のとき

$$\hat{H} = -J_{\text{Dy-Rad}} \left( -\frac{15}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_{\text{B}} H^Z \left( \frac{4}{3} \cdot \frac{15}{2} - \frac{1}{2} g \right)$$

$\hat{S}_{\text{Rad}}$  が 1/2 と -1/2 の状態のエネルギーが縮重して基底となるときスピンの反転するため

$$-J_{\text{Dy-Rad}} \left( \frac{15}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_{\text{B}} H^Z \left( \frac{4}{3} \cdot \frac{15}{2} + \frac{1}{2} g \right) = -J_{\text{Dy-Rad}} \left( -\frac{15}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_{\text{B}} H^Z \left( \frac{4}{3} \cdot \frac{15}{2} - \frac{1}{2} g \right)$$

これを計算すると

$$\frac{J_{\text{Dy-Rad}}}{k_{\text{B}}} = \frac{2g\mu_{\text{B}}H^Z}{15k_{\text{B}}} \quad \dots \quad (3-4)$$

交差磁場の値と  $g$  値を式(3-4)に代入することで Dy-ラジカル間交換相互作用を求めたところ  $J_{\text{Dy-Rad}}/k_{\text{B}} = -3.13(11)$  K となった。

### 3.9. Tb-TMIO<sub>2</sub> 及び Dy-TMIO<sub>2</sub> の分子内交換相互作用に関する考察

前項 3.7, 3.8 で交換相互作用を求めた結果、 $J_{\text{Tb-Rad}}/k_{\text{B}} = -4.47(4)$  K,  $J_{\text{Dy-Rad}}/k_{\text{B}} = -3.13(11)$  K となった。また既に報告されている Gd-TMIO<sub>2</sub> の交換相互作用は  $J_{\text{Gd-Rad}}/k_{\text{B}} = -12.5(4)$  K であった。これらの値をプロットしたのが図 3.10 である。

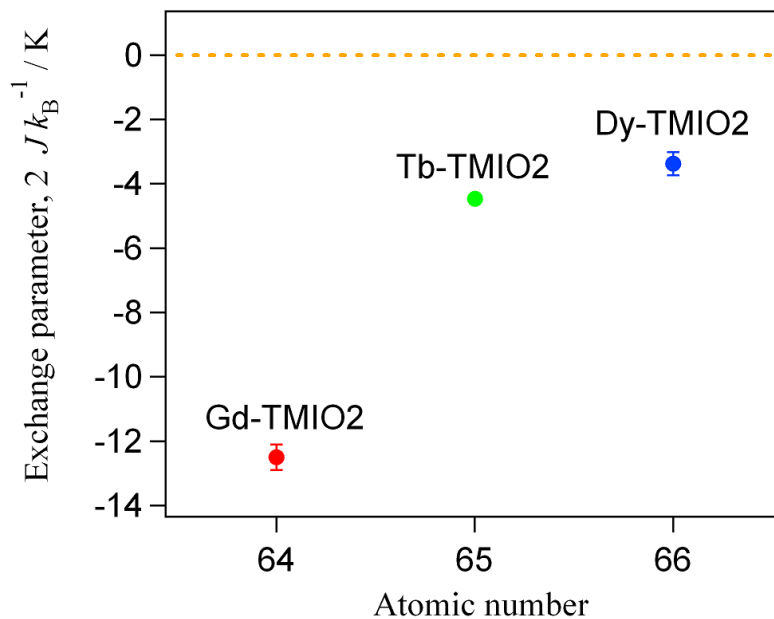


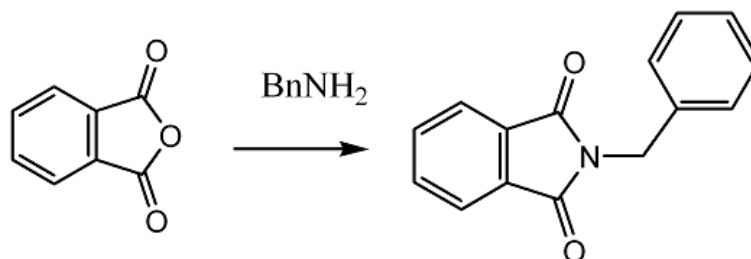
図 3.10. RE-TMIO<sub>2</sub> の RE-ラジカル間交換相互作用

図に示したように反強磁性的相互作用の大きさは原子番号が大きくなるにつれて減少する傾向にある。この傾向は 3d-4f スピン系の錯体<sup>18)</sup>や他の 2p-4f スピン系錯体<sup>19)</sup>でも報告されている。過去の報告例では Ho, Er についても同様の傾向が見られさらに原子番号が増えるにしたがい相互作用が 0 に漸近している。现阶段で RE-TMIO<sub>2</sub> の中で相互作用が明らかとなっているのは Gd, Tb, Dy の 3 種のみなので、今後、Ho, Er についても相互作用を求め、同様の傾向を示すかを調査する必要がある。

### 3.10. 配位子および錯体の合成

#### (A).TMIO の合成

##### 3.10.1. *N*-benzylphthalimide の合成<sup>20)21)22)</sup>



〈試薬〉

• phthalic anhydride	FW : 148.1	10.1 g(68.3 mmol)
• benzylamine	FW : 107.2	7.40 mL(67.7 mmol)

〈実験手順〉

1. phthalic anhydride と benzylamine をナスフラスコに測り取り、オイルバスで 140℃になるまで加熱攪拌し、試薬を完全に溶解させた。
- 2.溶解してからさらに五分間攪拌した。
- 3.2 を室温になるまで放置し、dichloromethane を 200 mL 加えた。
4. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2M NaOH、飽和食塩水、蒸留水をそれぞれ 50 mL 用いて分液を行った。
- 5.4 で得られた有機層を濃縮し、dichloromethane と *n*-hexane で再結晶を行った。
- 6.析出した結晶を吸引濾過により回収した。

収量 : 9.89 g(41.7 mmol)

収率 : 62%

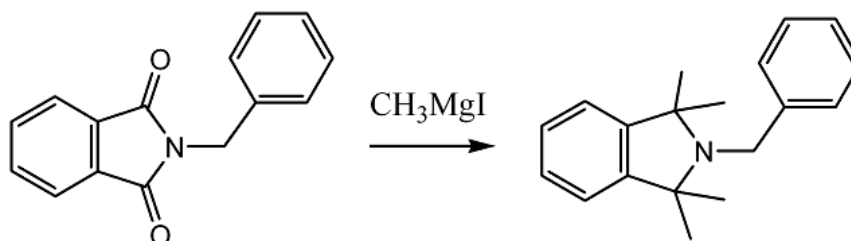
融点 : 114-115 °C (lit. 118.5-119.5 °C)<sup>23)</sup>

〈同定〉

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)

δ 1.59 (s, 2H), 7.26 (t, 1H), 7.31 (t, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.70 (dd, 2H), 7.84 (dd, 2H).

### 3.10.2. 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline の合成<sup>20)21)22)</sup>



〈試薬〉

• magnesium	FW :24.31	8.00 g(330 mmol)
• iodomethane	FW :141.9	20.0 mL(330 mmol)
• <i>N</i> -benzylphthalimide	FW : 237.3	10.1 g ( 43.0 mmol)

〈実験手順〉

1. 4口フラスコに magnesium を加え、滴下ロート A に *N*-benzylphthalimide を加えた。
2. ヒートガンで加熱しながら窒素置換を行った。
- 3.三口フラスコ内に magnesium が浸る程度の dry ether を加え、滴下ロート B に 80 mL の dry ether および iodomethane を加えた。
4. 滴下ロート B より iodomethane 溶液を滴下し反応を開始した。この際反応熱で ether が枯渇しないよう還流を行った。
5. iodomethane 滴下終了後、温度を 80°C まで上昇させ、一晚還流させた。
6. 残りの口に取り付けた冷却管により ether を取り除いた。
7. 温度を 60°C まで下げ滴下ロート A の *N*-benzylphthalimide に dry toluene 160 mL を加え、完全に溶かしたうえで滴下した。
8. 滴下終了後、温度を 110°C にし一晚還流させた。
9. 黄色の溶液を得られた。再び冷却管を取り付け、蒸留により toluene を取り除いた。
10. 残った溶液に ammonium chloride 水溶液を中和が完了するまで滴下した。
11. hexane 50 mL により 5 回の分液を行った。
12. 有機層を回収、濃縮し、完全に toluene を取り除いたところで、hexane を加えた。
13. この溶液を濾過し、さらに濾液をセライト濾過にかけた。
14. 得た濾液を展開溶媒 hexane でアルミナショートカラムにかけ、無機塩を完全に取り除いた。
15. 得た溶液を濃縮したところ白色の固体を得た。

収量 2.97 g

収率 26%

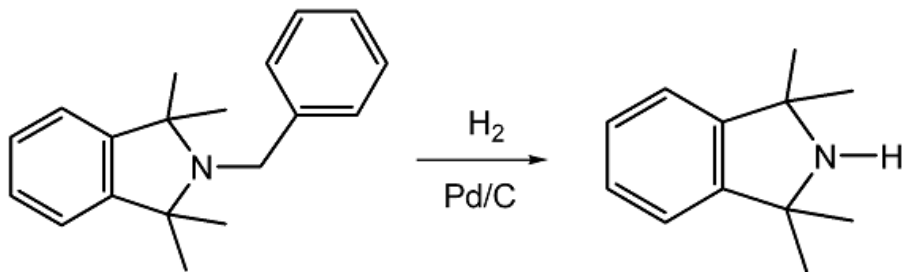
融点 : 59-60 °C (lit. 63-64 °C)<sup>7)</sup>

〈同定〉

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz)

δ 1.29 (s, 12H), 3.99 (s, 2H), 7.12 (dd, 2H), 7.23 (m, 3H), 7.28 (t, 3H), 7.45 (d, 2H).

### 3.10.3. 1,1,3,3-tetramethylisoindoline の合成<sup>21)22)</sup>



〈試薬〉

• 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline	FW : 265	1.06 g (4.00 mmol)
• 5% Pd/C		102 mg
• H <sub>2</sub>		5.8 L

〈実験手順〉

1. AcOH 20 mL に原料を溶解させ二口フラスコに加えた。
2. 1 の溶液に Pd/C を加え攪拌した。
3. 溶液中に H<sub>2</sub> ガスを加えながら 5 時間攪拌した。
4. 100 mL の蒸留水を加え、NaOH 水溶液で pH = 14 にした。
5. Et<sub>2</sub>O 100 mL で 3 回抽出し、回収した有機層を飽和食塩水 100 mL で洗浄した。
6. 溶液を濃縮したところ白色の固体を得た。

収量 : 262 mg

収率 : 38%

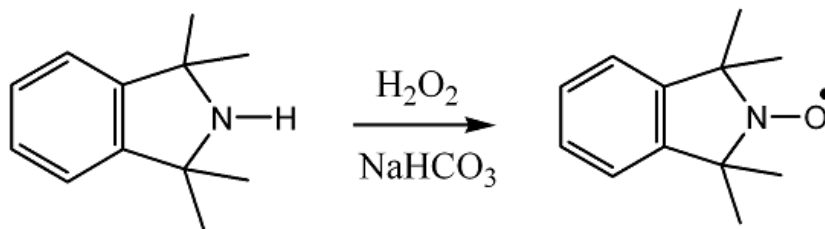
融点 : 35-36 °C (lit. 36-38 °C)<sup>23)</sup>

〈同定〉

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)

δ 1.46 (s, 12H), 1.77 (br, 1H), 7.14 (dd, 2H), 7.25 (dd, 2H).

### 3.10.4. TMIO(1,1,3,3-tetramethylisoindolin-2-yloxy)の合成<sup>20)21)22)</sup>



〈試薬〉

• 1,1,3,3-tetramethylisoindoline	FW:175.3	0.20 g (1.1mmol)
• H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FW:34.0	1.5 mL (62 mmol)
• NaHCO <sub>3</sub>	FW:84.0	0.10 g(1.2 mmol)
• Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	FW:330	0.022 g(0.067 mmol)

〈実験手順〉

1. 1,1,3,3-tetramethylisoindoline を MeOH 3 mL に溶かし、そこに NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、および CH<sub>3</sub>CN 0.4 mL を加えた。
2. 1 の溶液に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加え反応を開始した。
3. 32 時間攪拌した後、蒸留水により分液した。
4. 回収した溶液を hexane 30 mL で 3 回分液し有機層を回収した。
5. 有機層を 1M 濃硫酸 50 mL で分液し、食塩水 50 mL で 2 回洗浄したのち、magnesium sulfate で脱水した。
6. 濃縮すると黄色の固体が得られた。

収量 0.197 g

収率 91%

融点： 123-126 °C (lit. 128-129°C)<sup>7)</sup>

〈同定〉

ESR

$a_N = 14.82$  G (lit. 14.67)<sup>24)</sup>      $g = 2.0063$  (lit. 2.0055)<sup>24)</sup>

### 3.10.5. RE-TMIO<sub>2</sub> の合成

〈試薬〉

•RE <sup>3+</sup> = Tb <sup>3+</sup>	•TMIO	FW:190.3	0.038 g (0.20 mmol)
	•Tb(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:816.1	0.084 g (0.10 mmol)
•RE <sup>3+</sup> = Dy <sup>3+</sup>	•TMIO	FW:190.3	0.040 g (0.21 mmol)
	•Dy(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:819.7	0.084 g (0.10 mmol)
•RE <sup>3+</sup> = Ho <sup>3+</sup>	•TMIO	FW:190.3	0.080 g (0.42 mmol)
	•Ho(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:821.9	0.161 g (0.19 mmol)
•RE <sup>3+</sup> = Er <sup>3+</sup>	•TMIO	FW:190.3	0.077 g (0.40 mmol)
	•Er(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW:822.9	0.164 g (0.20 mmol)

〈実験手順〉

1. RE(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O を 40 mL 程度の *n*-heptane に加え、100°C で加熱攪拌した。
2. 1 の *n*-heptane が 10 mL 程になった所で加熱をやめた。
3. 6 mL の dichloromethane に TMIO を溶解させ、2. の溶液に加えた。
4. 3. の溶液をさらに 5 分間攪拌した。
5. 加熱が終了した 4. の溶液を冷凍庫で静置した。
6. 析出した結晶を吸引濾過により分取した。

収量・収率

	収量[g]	収率[%]
[Tb <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	0.047	39
[Dy <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	0.042	35
[Ho <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	0.047	21
[Er <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	0.082	35



〈同定〉

融点測定

[Tb <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	134-136°C
[Dy <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	136-138°C
[Ho <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	133-134°C
[Er <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	128-129°C

元素分析

	計算値[%]	実測値[%]
[Tb <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	C40.36H3.04N2.41	C40.45H2.88N2.49
[Dy <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	C40.24H3.03N2.41	C40.24H2.67N2.50
[Ho <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	C40.15H3.02N2.40	C40.63H2.73N2.50
[Er <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	C40.07H3.02N2.40	C40.36H3.29N2.59

IR(ATR)

[Tb <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	950, 1142, 1252, 1650, 2979 cm <sup>-1</sup>
[Dy <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	950, 1141, 1251, 1648, 2979 cm <sup>-1</sup>
[Ho <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	950, 1141, 1252, 1651, 2980 cm <sup>-1</sup>
[Er <sup>III</sup> (hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub> ]	951, 1141, 1253, 1651, 2981 cm <sup>-1</sup>

## 第4章. Gd-TMAO<sub>2</sub> 錯体に関する結果と考察

### 4.1. TMAO 錯体について

TMAO(1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene-2-yloxy)は図 4.1 のような構造を持つ脂肪族ニトロキシドラジカルである。<sup>25)</sup>このラジカルは TMIO 同様,ベンゾ縮合環により高い平面性を持っており。この特徴により TMIO のような対称性の高い RE/Rad = 1/2 の錯体を作ることができると予想される。

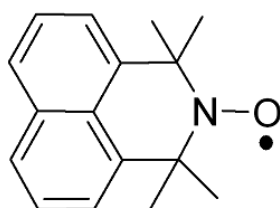


図 4.1-A. TMAO(1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene-2-yloxy)

また、TMIO は第 3 章でも述べたように  $J_{\text{Gd-Rad}}/k_B = -12.5(4)$  K の非常に大きな反強磁性的相互作用を示した。そのため、本研究では TMIO 類似化合物である TMAO を用いた錯体  $[\text{Gd}(\text{hfac})(\text{TMAO})]_2$  (以下 Gd-TMAO<sub>2</sub> とする。構造は図 4.1-B) の相互作用の値を調べることで、平面性の高い脂肪族ニトロキシドラジカルを用いることが強力な相互作用を持つ錯体を作る際に有用であるか調査することを目的とした。

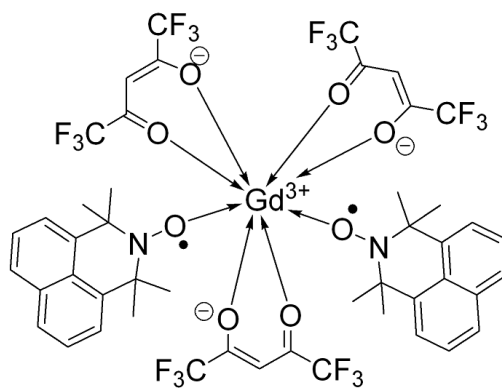


図 4.1-B. Gd-TMAO<sub>2</sub>

## 4.2. TMAO 錯体の分子設計と合成計画

前項で述べたように RE-TMIO<sub>2</sub> と同型の錯体を作るため、RE-TMIO<sub>2</sub> と同様の合成法で錯形成を行った。(図 4.2)

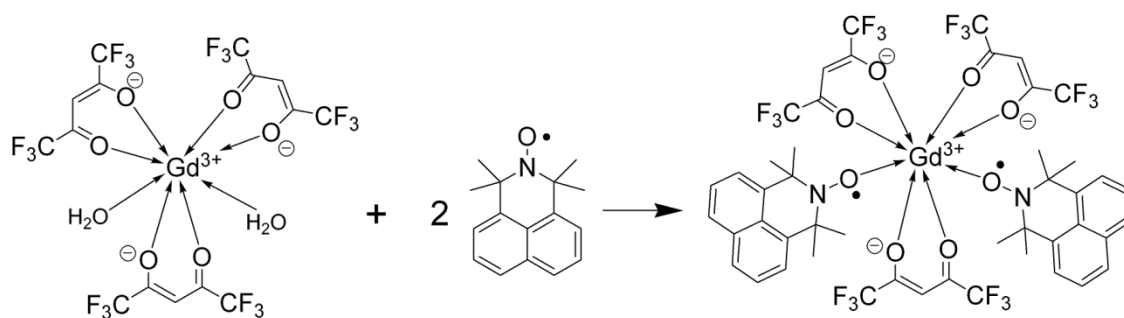


図 4.2. Gd-TMAO<sub>2</sub> の合成計画

合成の結果、微細な針状結晶の塊となり結晶構造解析を行うことはできなかった。しかしながら不純物を再結晶により容易に取り除くことができるため、磁化率測定と磁化測定を行うことができた。その結果は項 4.4 にて記す。

また、容易に磁化率の解析ができると予想される RE/Rad = 1/1 錯体の合成も行った。しかしながら RE-TEMPO<sub>1</sub> のときと同様に H<sub>2</sub>O を 1 つ残す通常的手法では結晶が微細な針状となる上、精製が非常に困難であることから結晶構造、磁化率、磁化、いずれも測定するに至らなかった。そこで、TEMPO<sub>1</sub> 錯体の合成と同様、MeOH により結晶構造を変化させることを目的とし以下の図 4.3 に示す合成を行った。

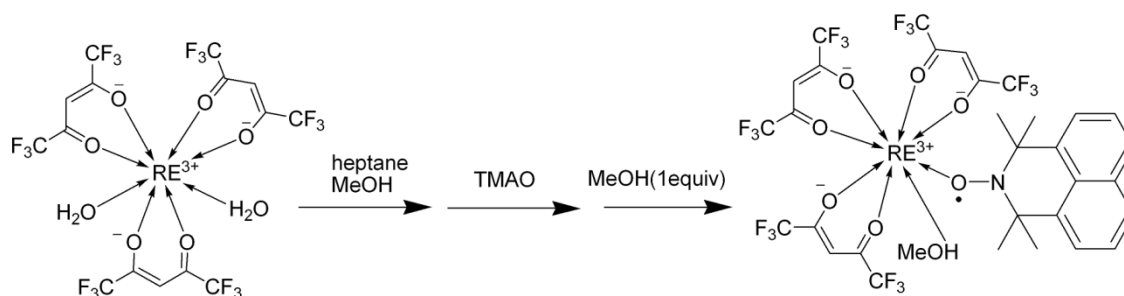


図 4.3. Gd-TMAO<sub>1</sub> の合成計画

結果、不純物の析出と同時に非常に少量であるがブロック状の結晶が析出した。量が少なかつたために磁化率、磁化測定は行うことができなかったが、単結晶構造解析を行うことができたので次項 4.3 に結果を示す。

### 4.3. Gd-TMAO<sub>1</sub>の結晶構造解析

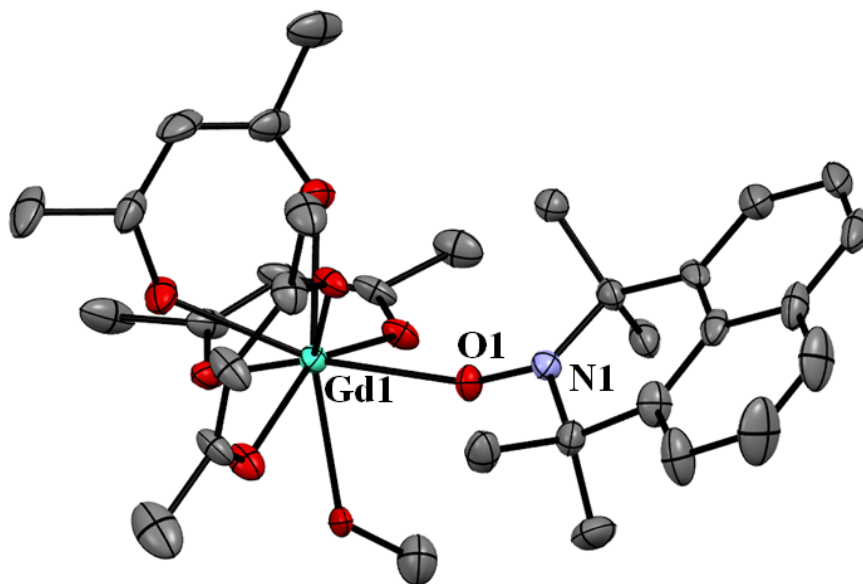


図 4.4. Gd-TMAO<sub>1</sub> の ORTEP 図

水素、フッ素は省略、  
楕円振動は 50 %で描いている。

Gd-TMAO<sub>1</sub>の結晶構造を解析した結果、図 4.4 に示すような結果となった。Gd-TMAO<sub>1</sub>はニトロキシドラジカルである TMAO と MeOH がシス型で配位しており、RE/Rad=1/1の構造をとる。この錯体のセルパラメータは次ページの表 4.1 に示した。また、Gd1-O1 の結合距離は 2.307(6) Å、O1-N1 の結合距離は 1.299(9) Å、結合角 Gd1-O1-N1 は 155.5(4) ° であった。

この測定結果より有機ラジカル TMAO が問題なく合成されていることが確認された。さらに他のニトロキシドラジカル同様 Gd(hfac)<sub>3</sub> に対して配位することが可能であることが示された。しかしながらこの錯体は収量が非常に低く他の測定を行うことはできなかった。今後はこの錯体を再現性よく合成する方法を確立することが重要となる。

表 4.1. Gd-TMAO<sub>1</sub> の結晶構造パラメータ.

Gd-TMAO <sub>1</sub>	
Chemical Formula	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> F <sub>18</sub> GdNO <sub>8</sub>
Formula Weight	1050.77
Crystal Color	yellow
Crystal System	triclinic
Space Group	P-1
<i>a</i> / Å	11.837(3)
<i>b</i> / Å	12.057(4)
<i>c</i> / Å	15.628(5)
<i>α</i> / deg	106.40(2)
<i>β</i> / deg	103.50(1)
<i>γ</i> / deg	105.54(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1943(1)
<i>d</i> <sub>calc.</sub> cm <sup>3</sup> /g	1.796
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> ) cm <sup>-3</sup>	18.461
<i>Z</i>	2
<i>R</i> <sup>a</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0768
<i>R</i> <sub>w</sub> <sup>b</sup> (all)	0.0723
<i>T</i> / K	100

a)  $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|.$

b)  $R_w = [\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_0^2)^2]^{1/2}$

#### 4.4. Gd-TMAO<sub>2</sub>の磁化率測定と飽和磁化測定

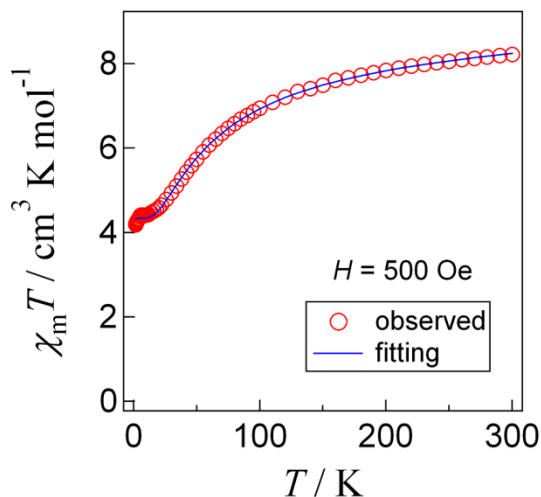


図 4.5a 外部磁場 500 Oe における  
Gd-TMAO<sub>2</sub>の $\chi_m T$  vs  $T$ .

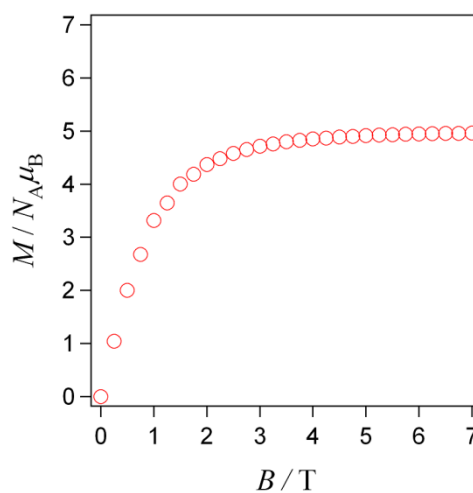


図 4.5b 1.8 K における  
Gd-TMAO<sub>2</sub>の $M$  -  $H$ .

Gd-TMAO<sub>2</sub>の合成を行い、得られたサンプルについて SQUID により 1.8 K - 300 K の範囲で温度を変化させ磁化率を測定したところ、図.4.5a に示す結果となった。300K において $\chi_m T$ の値は 8.24 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>Kとなり、この値は Gd<sup>3+</sup>( $S_{Gd} = 7/2$ ,  $L_{Gd} = 0$ ,  $J_{Gd} = 7/2$ ,  $g_{Gd} = 2$ より 7.88 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K)および N-O ラジカル 2 つ( $S_R = 1/2$ ,  $g_R = 2$ より 0.375 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K)の総和である $\chi_m T$ の理論値 8.63 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>Kと近い値となった。また 300 K から $\chi_m T$ は単調減少しているため Gd-Rad 間には反強磁性的相互作用が働いていることがわかる。1.8 K における $\chi_m T$ の値は 4.18 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>Kであった。これは 2 つのラジカルと Gd のスピンの反平行に揃ったときの理論値 4.38 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>Kとほぼ一致する。

また飽和磁化測定の結果からも Gd-Rad 間に反強磁性的相互作用が働いていることは確認できる。Gd-MeOTEMPO について SQUID により 1.8 K で 0 T - 7 T の範囲において磁化測定を行なったところ図.4.5b に示す結果となり、飽和磁化を求めたところ 7 T での実測値は 4.96  $N_A \mu_B$ であった。このときの飽和磁化の理論値は Gd<sup>3+</sup>( $S_{Gd} = 7/2$ ,  $L_{Gd} = 0$ ,  $J_{Gd} = 7/2$ ,  $g_{Gd} = 2$ より 7.00  $N_A \mu_B$ )と N-O ラジカル( $S_R = 1/2$ ,  $g_R = 2$ より 1.00  $N_A \mu_B$ )の組み合わせにより求められる。2 つのラジカルと Gd との間に反強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は 5  $N_A \mu_B$ であり、強磁性的相互作用が働いた場合の理論値は 9  $N_A \mu_B$ となる。従ってこの錯体においては 2 つのラジカルと Gd との間に反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。

#### 4.5. Gd-TMAO<sub>2</sub>の交換相互作用に関する考察

Gd-TMAO<sub>2</sub>は3中心の錯体であるため、単一の分子内にGd-ラジカルA間の分子間相互作用( $J_{\text{Gd-RadA}}$ )、Gd-ラジカルB間の分子間相互作用( $J_{\text{Gd-RadB}}$ )、ラジカルA-ラジカルB間の分子間相互作用( $J_{\text{RadA-RadB}}$ )、計3種の分子内相互作用が存在する。この分子の結晶構造、分子対称性はいまだ明らかになっていないが今回用いた有機ラジカルTMAOはTMIOと同様非常に平面性の高い分子であると仮定し、Gd-TMIO<sub>2</sub>同様2つのTMAOは同じ配位環境にあると予測される。したがって  $J_{\text{Gd-RadA}} = J_{\text{Gd-RadB}}$  と扱うことができるため、Gd-TMAO<sub>2</sub>の分子内交換相互作用はGd-TMIO<sub>2</sub>同様に以下のハミルトニアンにより fitting をおこなった。

$$\hat{H} = -2J_{\text{Gd-Rad}}(\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{RadA}} + \hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{RadB}}) - 2J_{\text{RadA-RadB}}(\hat{S}_{\text{RadA}} \cdot \hat{S}_{\text{RadB}})$$

この fitting の結果は図 4.5a の青の実線で示した。解析の結果、 $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_{\text{B}} = -24.2(7)$  K,  $2J_{\text{Rad-Rad}}/k_{\text{B}} = -36(5)$  K となった。この Gd-ラジカル間交換相互作用の値は Gd-TMIO<sub>2</sub>における Gd-ラジカル間交換相互作用の値  $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_{\text{B}} = -12.5(4)$  K を大きく上回る値となった。しかしながら、温度非依存項の値が  $11 \times 10^{-4}$  emu と異常値を示していたことから overparametaization による解不定となっている可能性がある。そのため Rad-Rad 間相互作用の値を定数として計算を行った。 $J_{\text{Rad-Rad}}/k_{\text{B}} = 0$  K としたとき、 $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_{\text{B}} = -21.7(2)$  K となり  $J_{\text{Rad-Rad}}/k_{\text{B}} = -5, -10, -15, -20$  K と仮定するとそれぞれの相互作用は  $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_{\text{B}} = -21.7(4), -22.3(4), -23.0(4), 23.8(4), -24.7(5)$  K となった。これらの計算曲線を以下の図 4.6 に示す。

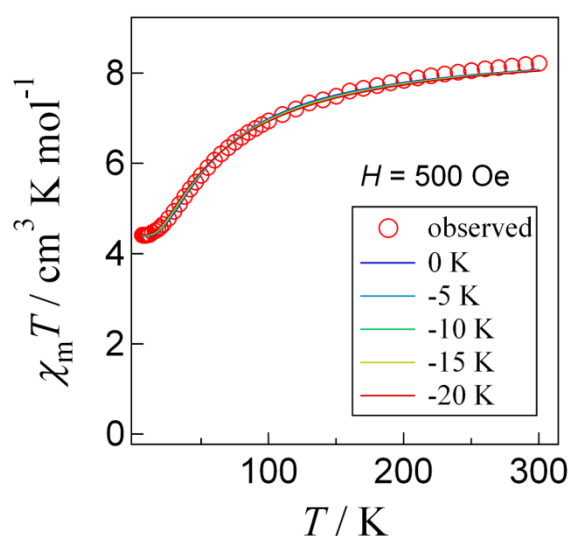


図 4.6 相互作用の計算曲線

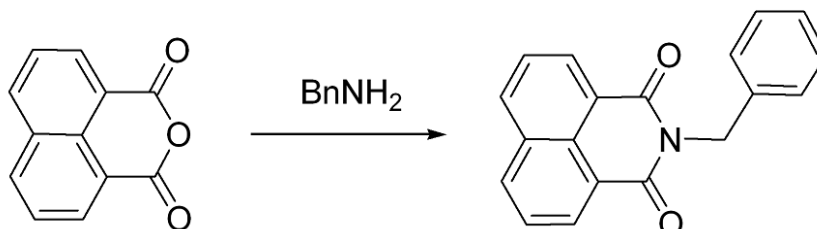
以上の結果より、Gd-Rad 間の交換相互作用の値は-20 K 前後であると見積もることができた。今後は単結晶構造解析により正確な構造を把握するとともに、overparametaization の問題を解決するために Y を中心金属とした同形の錯体を合成し Rad-Rad 間相互作用の値を求める必要がある。



## 4.7. 配位子および錯体の合成

### (A) TMAO の合成

#### 4.7.1. *N*-benzyl-1,8-naphthalimide の合成<sup>25)</sup>



#### 〈試薬〉

・ 1,8 naphthalic anhydride	FW: 198.2	22.1 g	(111 mmol)
・ benzylamine		50 ml	(460 mmol)

#### 〈実験手順〉

1. ナスフラスコに 1,8 naphthalic anhydride と酢酸 300 mL、benzylamine を加え 24 時間還流した。
2. 冷水を 200 mL 加え、氷冷すると白色と黄色の固体が析出した。
3. 混合物を濾過し、白色と黄色の固体を回収した。
4. 回収した固体を塩メチ(500 ml 程度)に溶かし飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。
5. 中和した溶液を水 100mL で分液した。
6. 得られた溶液を展開溶媒塩メチでアルミナショートカラムにかけた。(原料は原点に吸着される)
7. 回収した溶液を濃縮し、僅かに溶液が残ったところで濃縮を止めた。
8. 吸引濾過によりろ物を回収した。

収量 : 31.9 g (111 mmol)

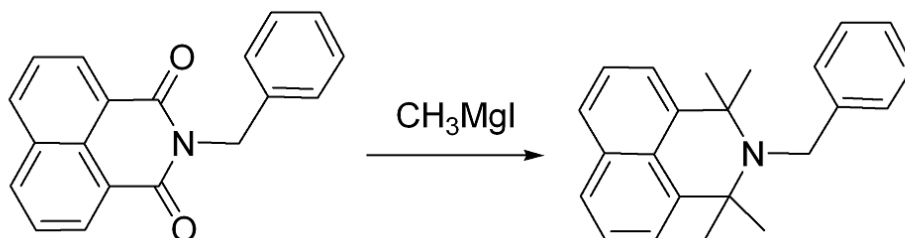
収率 : 99 %

融点 : 194-197°C(lit. 196.5-197.5 °C)<sup>25)</sup>

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz)<sup>25)</sup>

δ 5.40 (s, 2H), 7.24 (m, 1H), 7.31 (m, 2H), 7.56 (dd, 2H), 7.76 (dd, 2H), 8.20 (dd, 2H), 8.61 (dd, 2H)

#### 4.7.2. 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene の合成<sup>25)</sup>



##### 〈試薬〉

• <i>N</i> -benzyl-1,8-naphthalimide	FW :287.3	15.1 g (52.6 mmol)
• magnesium	FW :24.3	16.5 g (680 mmol)
• iodomethane	FW :141.9	40 mL (642 mmol)

##### 〈実験手順〉

1. 使用するガラス器具をオープンで焼いた。
2. 四口フラスコに還流管、滴下ロート 2 つ(以降それぞれの滴下ロートを滴下ロート A、滴下ロート B とする)、リービッヒ冷却管を取り付けた。
3. フラスコ内に magnesium、滴下ロート A に原料を加え、セプタムで栓をして密閉した。
4. 組み立てたガラス器具を 30 分間、ヒートガンで加熱しながら真空引きした。
5. magnesium が完全に浸る量の dry ether を加えた。
6. 滴下ロート B に dry ether 100 mL と iodomethane を加え、10 mL 程度を滴下させた。
7. 滴下させた溶液をヒートガンで過熱し、反応を開始させた。
8. 残りの滴下ロート B の溶液を滴下させ、10 時間還流した。
9. 滴下ロート A に dry xylene 90 mL を加え、フラスコ内に滴下した。
10. 滴下後、リービッヒ冷却管を用いて ether を蒸留回収した。
11. 140°C まで温度を上げて 10 時間還流した。
12. ammonium chloride 水溶液を滴下し、pH = 7 になるように中和した。
13. 12 で中和した溶液に dichloromethane 100 mL を加えた後、中和の際に発生するコロイドを濾過により取り除いた。
14. 得られた濾液について、dichloromethane 50 mL で 3 回抽出を行った。
15. 回収した有機層を蒸留水 50 mL で 3 回洗浄した
16. 15 で得られた溶液を濃縮し、アルミナカラムにかけた  
(hexane : EtOAc = 99 : 1, R<sub>f</sub> = 0.7)

17. MeOH で再結晶し、白色粉末を回収した。

収量 : 739 mg

収率 : 4%

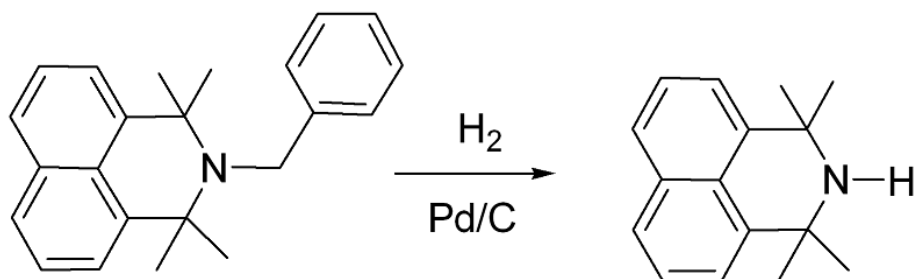
融点 : 121-125°C (lit. 150-153)<sup>24)</sup>

〈同定〉

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz)

δ 1.54 (s, 12H), 4.26 (s, 2H), 7.14 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.46 (m, 6H), 7.73 (dd, 2H),

#### 4.7.3. 1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene の合成<sup>25)</sup>



〈試薬〉

・2-benzyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene	FW :315.5	523 mg (1.66 mmol)
・ 5% Pd/C		116 mg
・ H <sub>2</sub>		5.8 L

〈実験手順〉

1. AcOH 50 mL に原料を溶解させ三口フラスコに加えた。
2. 1 の溶液に Pd/C を加え攪拌した。
3. 溶液中に H<sub>2</sub> ガスを加えながら 5 時間攪拌した。
4. 100 mL の蒸留水を加え、NaOH 水溶液で pH = 14 にした。
5. Et<sub>2</sub>O 100 mL で 3 回抽出し、回収した有機層を飽和食塩水 100 mL で洗浄した。
6. 溶液を濃縮したところ白色の固体を得た。

この固体は融点が低いため常温で溶解しオイルとなった。

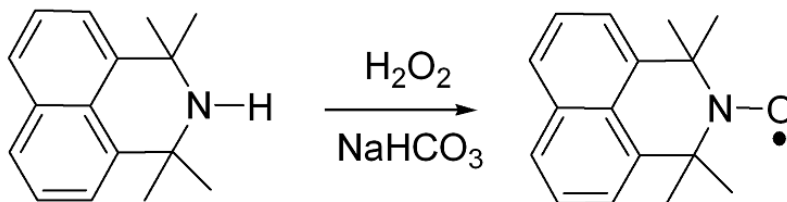
収量 : 264 mg

収率 : 70%

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz)

δ 1.63 (s, 12H), 7.42 (m, 4H), 7.70 (dd, 2H).

#### 4.7.4. 1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene-2-yloxy (TMAO) <sup>25)</sup>



〈試薬〉

• 1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-2-azaphenalene	FW :225.3	236 mg (1.05 mmol)
• NaHCO <sub>3</sub>		130 mg
• Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		54 mg
• 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		1 mL

〈実験手順〉

1. サンプル管に原料, MeOH 5 mL, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O を加えた。
2. 1.に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加え 72 時間攪拌した。
3. 蒸留水 25 mL を加え反応を終了した。
4. Et<sub>2</sub>O 50 mL で 4 回抽出し、回収した有機層を 1 M の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 mL で 2 回、飽和食塩水 50 mL で 2 回洗浄した。
5. 4 の溶液を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で脱水したのち濾過した。
6. 濾液を濃縮したところ、橙色の固体を得た。

収量 : 195 mg

収率 : 77%

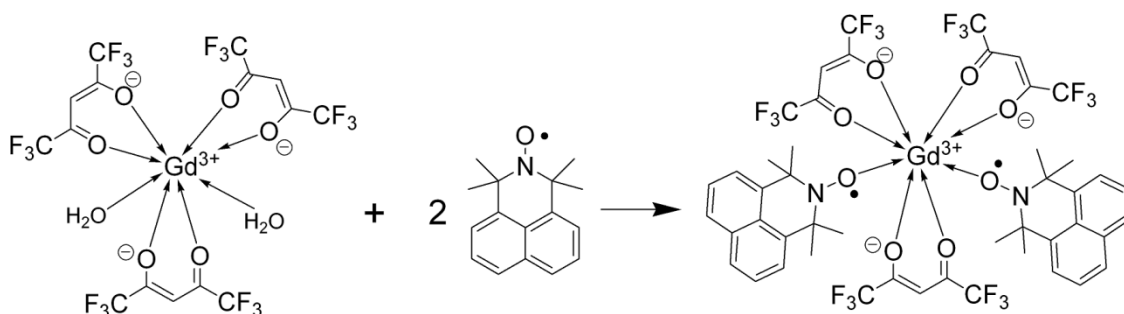
融点 : 136-139°C (lit. 163-165) <sup>25)</sup>

ESR

$a_N = 15.4 \text{ G}$  (lit. 16.2 G) <sup>25)</sup>      $g = 2.0061$  (lit. 2.02) <sup>25)</sup>

## (B) Gd 錯体の合成

### 4.7.5. Gd-TMAO<sub>2</sub> および Gd-TMAO<sub>1</sub> 合成



〈試薬〉

•TMAO	FW: 240.1	49.2 mg(0.20 mmol)
•Gd(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW: 814.4	82.1 mg(0.10 mmol)

〈実験手順〉

1. RE(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O を 40 mL 程度の *n*-heptane に加え、100℃で加熱攪拌した。
2. 1 の *n*-heptane が 10 mL 程になった所で加熱をやめた。
3. 4 mL の dichloromethane に TMAO を溶解させ、2.の溶液に加えた。
4. 3.の溶液をさらに 5 分間攪拌した。
5. 加熱が終了した 4.の溶液を一度綿ろ過し、ろ液を冷凍庫で静置した。
6. 析出した結晶を吸引濾過により分取した。

収量 : 16.2 mg

収率 : 13%

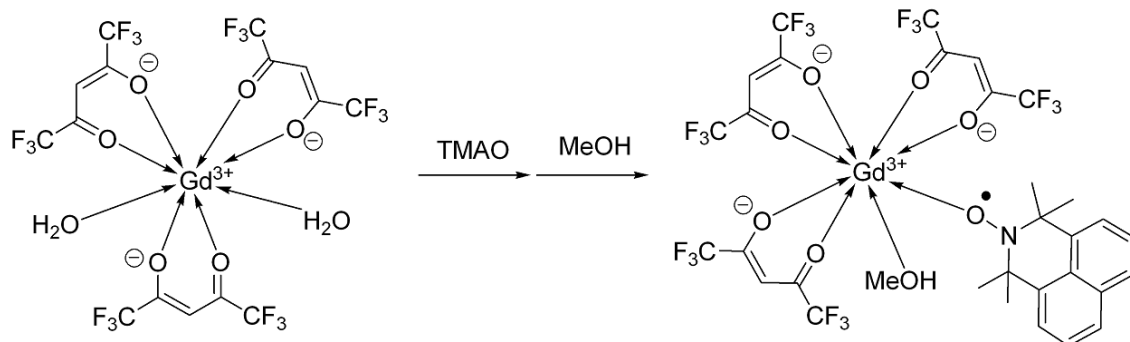
融点 : 137-138℃

IR : 949, 1141, 1251, 1504, 1647, 2989 cm<sup>-1</sup>

元素分析

計算値[%]	実測値[%]
C44.84 H3.12 N2.22	C44.70 H2.97 N2.18

Gd : Rad = 1 : 2 および通常の Gd : Rad = 1 : 1 錯体は細かい針状結晶となり構造解析ができなため、Gd : Rad : MeOH = 1 : 1 : 1 錯体を合成した。



〈試薬〉

• Gd(hfac) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FW : 814.4	198 mg (0.24 mmol)
• TMAO	FW : 240.3	46.8 mg (0.19 mmol)
• MeOH	FW : 32.04	16 μL (0.4 mmol)

〈実験手順〉

1. Gd(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O を 40 mL 程度の *n*-heptane に加え、100°C で加熱攪拌した。
2. 1 の *n*-heptane が 10 mL 程度になったところで加熱を終了した。
3. 4 mL の dichloromethane に TMAO 完全に溶解させ、2. の溶液に加えた。
4. MeOH 16 μL を dichloromethane 2 mL で希釈し、3. に加えた。
5. 冷凍庫で静置したところ濃黄色の結晶がわずかに析出した

この結晶は非常に量が少なく、秤量することができなかった。

その後、ろ液を静置してもオイル化する、または原料、Gd-TMAO<sub>2</sub> が析出し再現性の高い合成が出来ていない。

## まとめ

本研究ではこれまで選択的な合成が行われてこなかった RE/Rad = 1/1 錯体の合成を行った。合成された錯体の中でも Gd-MeOTEMPO はこれまで合成された脂肪族ニトロキシドラジカルを用いた錯体の中では過去最大の Gd-Rad 間相互作用  $2J/k_B = -26.3(4)$  K が観測された。一方、TEMPO ラジカルを用いることで合成された RE/Rad = 1/1 錯体 RE-TEMPO<sub>1</sub> は類似した錯体であるにもかかわらず比較的弱い Gd-Rad 間相互作用  $2J/k_B = -3.5(1)$  K であった。これらの結果と錯体の分子構造を評価した結果、Gd-O-N 結合角と Gd-Rad 間の相互作用に相関がみられた。これは従来のキレート錯体に見られた二面角による議論とは異なる新規の相関である。

また、これらの錯体とは別に TMIO を用いた RE/Rad = 1/2 錯体についての研究も進めた。これまで研究されてこなかった Ho-TMIO<sub>2</sub>, Er-TMIO<sub>2</sub> の SMM 性能の評価に加え、磁気異方性から求めることが困難であるとされてきた Tb, Dy 錯体の RE-Rad 間相互作用を HF-EPR により求めた。結果、Tb-TMIO<sub>2</sub>, Dy-TMIO<sub>2</sub> の相互作用は原子番号が大きくなるにつれて減少傾向があることが明らかとなった。これは 3d-4f 錯体にみられる傾向とも一致している。今後は Ho-TMIO<sub>2</sub> および Er-TMIO<sub>2</sub> についても HF-EPR の測定を行い、更にこの傾向について調査する予定である。

さらに、この TMIO の類似化合物である TMAO を用いた錯体の研究も行った。この錯体は RE/Rad = 1/2, 1/1 の両方の合成に成功した。また 1/2 の錯体 Gd-TMAO<sub>2</sub> 磁化率測定を行い分子内交換相互作用に関する評価を行った。しかしながら現段階では正確な相互作用を求めるには至らなかった。今後は結晶構造、Y-TMAO<sub>2</sub> の測定など行うことで正確な交換相互作用を求める必要がある。



## 参考文献

- 1) a) J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.  
b) V. Chandrasekhar, S. Hossain, S. Das, S. Biswas, J. P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6346.
- c) T. T. da Cunha, J. Jung, M. E. Boulon, G. Campo, F. Pointillart, C. L. M. Pereira, B. L. Guennic, O. Cador, K. Bernot, F. Pineider, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332.
- 2) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- 3) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- 4) a) R. Murakami, T. Ishida, S. Yoshii, H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13968.  
b) T. Kanetomo, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10794.
- 5) a) T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 860.  
b) T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, H. Nojiri, *Polyhedron* **2013**, *66*, 183.
- 6) R. Murakami, T. Nakamura, T. Ishida, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5893.
- 7) P. G. Griffiths, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1309.
- 8) T. Nakamura, T. Ishida, *Polyhedron* **2015**, *87*, 302.
- 9) F. Iwasaki, J. H. Yoshikawa, H. Yamamoto, K. Takada, E. Kan'nari, M. Yasui, T. Ishida, and T. Nogami, *Acta Cryst.* **1999**, *B55*, 1057.
- 10) *shape*, version 2.1; Miquel Llunell, David Casanova, Jordi Cirera, Pere Alemany and Santiago Alvarez, 2013.
- 11) I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 930.
- 12) T. Kanetomo, T. Ishida, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2529.
- 13) L. B. L. Escobar, G. P. Guedes, S. Soriano, N. L. Speziali, A. K. Jordao, A. C. Cunha, V. F. Ferreira, C. Maxim, M. A. Novak, M. Andruh, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7508.
- 14) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2.  
J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 500.  
J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87.
- 15) Z. Ciunik, *J. Mol. Struct.* **1997**, *412*, 27.
- 16) 中村 健志, 学士論文, 電気通信大学 **2014**.
- 17) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- 18) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609.

- 19) 村上 里奈, 修士論文, 電気通信大学 **2012**.
- 20) A.D.Allen, M.F.Fenwick, H.Henry-Riyad, and T.T.Tidwell, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5759.
- 21) K. S. Chan, X. Z. Li, S. Y. Lee, *Organometallics* **2010**, *29*, 2850.
- 22) K. S. Chan, K. W. Mak, M. K. Tse, S. K. Yeung, B. Z. Li, Y. W. Chan, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 399.
- 23) R.P.Yella; S.Kondo, T.Toru , Y.Ueno, *J Org Chem.* **1997**, *62*, 2652.
- 24) A.S.Micallef, R.C.Bott, S.E.Bottle, G.Smith, J.M.White, K.Matsuda, H.Iwamura, *J. Chem. Soc Perkin Trans. 2*, **1999**, *1*, 65.
- 25) J.P. Blinco et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4638

## 謝辞

本研究を行うにあたって、恵まれた研究環境を与えてくださり、また実験技術や理論、解析など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。

東北大学金属材料研究所の野尻浩之教授にはパルス磁化測定, HF-EPR 測定におきまして、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

研究室において必要不可欠となる基礎的な技術や知識をご指導頂きました先輩である、井田由美氏、金友拓哉氏、北田昇雄氏、野澤明氏、室山洋紀氏、餅田直剛氏、山崎優氏に感謝申し上げます。また学部4年の1年間、苦楽を共に過ごした同輩である利根川朝人氏に感謝申し上げます。共に研究を行った同期の吉武徹氏、川上日向子氏、後輩である亀山響介氏、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。

最後に経済面でも精神面でも最後まで支えてくれた家族に感謝いたします。