

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	基盤理工学専攻	博士前期課程
氏 名	小泉 直樹	学籍番号	1633030
論文題目	近接した常磁性クロモフォアの分子構造変化に基づく特異な磁氣的性質		

要 旨

本論文は、三章にわたる構成である。第一章では常磁性クロモフォアを用いた有機磁性体について報告する。第二章および第三章では、希土類イオンを中心とし、有機ラジカルあるいは銅イオンとの磁氣的相互作用による単分子磁石性能の評価や構造との相関について報告する。ここでは、限られた紙面のため第一章について記載する。

【序論】有機物は分子設計により安定なラジカルを有することで磁性体として振る舞うことが可能であり、化学的修飾により優れた応用性を持つ。本研究では室温で単離可能な *t*-ブチルフェニルニトロキシドを用いる。これまでの研究¹⁾において分子間でニトロキシドの N 原子と O 原子が極度に近接して二量化し、実質的に反磁性相を発現する化合物が発見された。本論文では、分子内の 2 つのニトロキシドを近接させる分子設計を行ない、xanthene, naphthalene, triptycene および binaphthyl を用いて分子内でのニトロキシドの近接を目指した (Fig. 1.)。

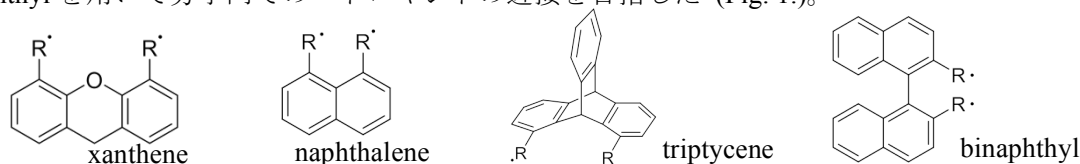


Fig.1. 分子設計により用いた骨格

【結果と考察】5つのピラジカル化合物を室温空気下で単離した。X線構造解析、磁化率測定、ESR測定を行なった。すべての化合物は固相において常磁性を示した。一方で **P-BINAP** (Fig.2.) は ESR 測定 (Fig.3.) の結果と DFT 構造最適化計算から、溶液相にて反磁性化を示唆する結果を得た。溶液中の配座の自由度のために目的とする二量化が達成されたと判断できる。なお、xanthene をスペーサーとする研究は公表済みである²⁾。

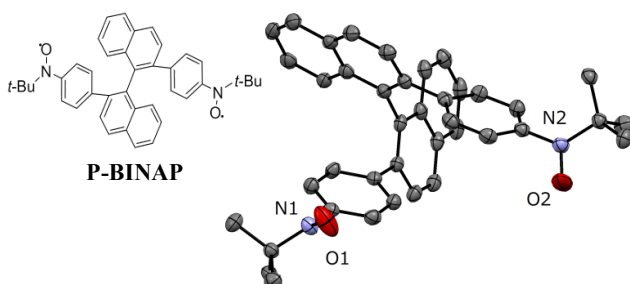


Fig.2. **P-BINAP** の構造

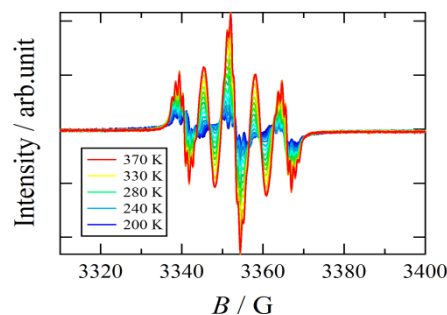


Fig.3. **P-BINAP** の VT-ESR 測定

1) T. Konno, H. Kudo and T. Ishida, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 7813.

2) N. Koizumi and T. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 2084.

平成 29 年度 修士論文

近接した常磁性クロモフォアの
分子構造変化に基づく特異な磁氣的性質

学籍番号	1633030
氏名	小泉 直樹
基盤理工学専攻	
主任指導教員	石田 尚行 教授
指導教員	平野 誉 教授
提出日	平成 30 年 1 月 23 日

目次

第一章.....	4
1. 導入	5
1.1. 序論.....	5
1.2. 目的.....	6
2. 結果	8
2.1. 合成.....	8
2.2. 構造.....	10
2.3. EPR	15
2.4. 磁性.....	18
3. 考察	23
3.1. pp-triptycene	23
3.2. ヒンジ型ラジカルについて.....	23
3.3. pp-binaphthyl	24
3.4. まとめ.....	26
4. 実験の部	27
装置.....	27
4.1. <i>N-tert-butyl-N-(3-bromophenyl)-N-(tert-butyldimethylsiloxy)amine</i> [3BrNOSi]の合成 ¹⁰⁾	28
4.2. 3-(<i>N-tert-butyl-N-tert-butyldimethylsiloxyamino</i>)phenylboronic acid [3BNOSi]の合成 ¹⁰⁾	29
4.3. <i>N-tert-butyl-N-(4-bromophenyl)-N-(tert-butyldimethylsiloxy)amine</i> [4BrNOSi]の合成 ¹¹⁾	30
4.4. 4-(<i>N-tert-butyl-N-tert-butyldimethylsiloxyamino</i>)phenylboronic acid [4BNOSi]の合成 ¹¹⁾	31

4.5.	1,8-dibromotriptycene の合成 ¹³⁾	32
4.6.	1,8-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N-tert</i> -butyldimethylsiloxyamino)phenyl}triptycene [pp-triptyceneSi]の合成.....	34
4.7.	1,8-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -hydroxylamino)phenyl}triptycene [pp-triptyceneNOH] の合成 ¹⁴⁾	35
4.8.	1,8-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -hydroxylamino)phenyl}triptycene- <i>N,N'</i> -dioxyl [pp-triptycene]の合成 ¹⁵⁾	36
4.9.	2,2'-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N-tert</i> -butyldimethylsiloxyamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl [pp-binaphthylSi]の合成 ¹⁶⁾	37
4.10.	2,2'-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -hydroxylamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl [pp-binaphthylNOH]の合成 ¹⁴⁾	38
4.11.	2,2'-bis{4-(<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -hydroxylamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl- <i>N,N'</i> -dioxyl [pp-binaphthyl]の合成 ¹⁵⁾	39
5.	参考文献.....	40
6.	付録.....	42
第二章.....		44
1.	導入.....	45
1.1.	序論.....	45
1.2.	目的.....	46
2.	結果.....	47
2.1.	合成.....	47
2.2.	測定.....	48
3.	考察.....	54
4.	実験の部.....	56
5.	参考文献.....	57
第三章.....		58
1.	導入.....	59

1.1. 序論.....	59
1.2. 目的.....	59
2. 化合物の準備について	60
3. 結果	65
3.1. 磁化・直流磁化率・交流磁化率測定	65
3.2. HF-EPR 測定	89
3.3. パルス磁化測定.....	91
4. 考察	92
4.1. $[\text{LnCu}_2\text{L}^1_2]$	92
4.2. $[\text{LnCuL}^2]$	93
4.3. $[\text{LnCuL}^3]$	94
4.4. $[\text{GdCuL}^4]$	96
4.5. 構造磁性相関.....	97
4.6. まとめ.....	98
5. 参考文献	99
謝辞.....	100

第一章

近接した常磁性クロモフォアの
分子構造変化に基づく特異な磁氣的性質

1. 導入

1.1. 序論

我々の身近には多くの磁性材料が利用されている。毎日使用している情報通信機器や自動車をはじめ、医療機器やリニアモーターカーといった様々な技術に応用されている。

磁性材料の多くは金属イオンが含まれた無機磁性体である。磁性は電子スピンの由来する性質である。金属イオンは大きなスピンを持つことが多いため磁性材料に良く使用される。また、分子を単位とする分子性磁性体の研究もされている。多くの分子をポリマー状に設計して作り出される多次元性磁性体¹⁾や、一つの分子のみでも磁性を示す単分子磁石²⁾などその形状はさまざまである。

これらの磁性体に対し、近年では金属イオンを必要としない有機磁性体の研究が行なわれている³⁾。一般的な有機物は閉殻構造のため、スピンを持たない。しかし、分子設計によりラジカル構造などを用いることで、有機物を磁性体にすることは可能である。有機磁性体は化学的修飾により様々な性質を与えることが可能であり、優れた応用性を持つ。

ラジカルとは HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の間に SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) が作られた状態である (図 1-1a)。(図 1-1)。HOMO のように 1つの軌道に 2つの電子が入った場合、構成原理によりスピンは打ち消される。しかし SOMO のように 1つの電子しか入らなかった場合、スピンの残る。これによって、有機物でもスピンを持つことができる。ラジカル分子は反応中間体として多く報告されるが、一般に不安定である。

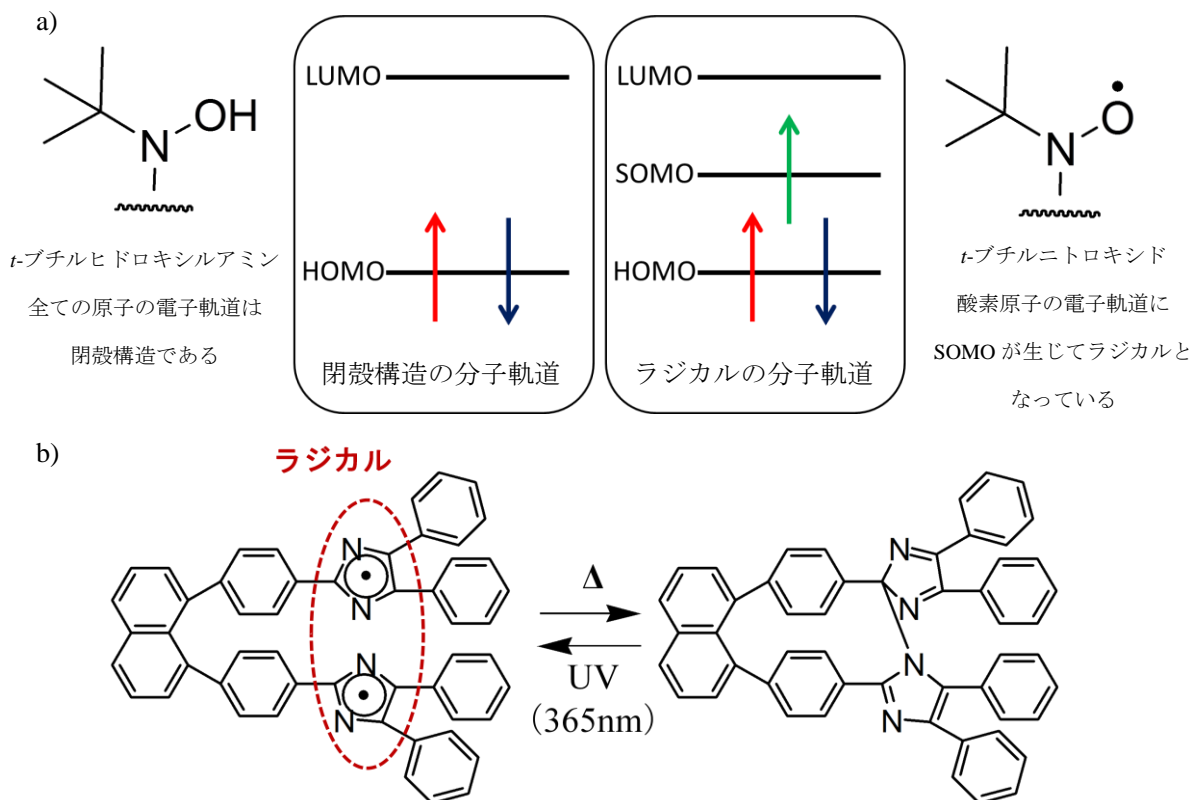


図 1-1 a) 閉殻構造とラジカル, b) HABI⁴⁾

例えば、hexaarylbiimidazole (HABI) という化合物はフォトクロミックを示す分子として研究が進められており、光励起によりラジカルへ構造変化するが熱反応により中性分子へ戻る⁴⁾(図 1-1b)。

有機磁性体の研究のためには安定なラジカルが必要である。室温で単離可能な安定ラジカルの報告は多々存在するが、当研究室で扱っているものの中に *t*-ブチルニトロキシドラジカルがある⁵⁾。これは *t*-ブチル基による立体保護効果とニトロキシドの窒素-酸素原子間でのラジカル電子の非局在化によって安定化が図られた構造であり、分子設計、合成、同定、物性評価等において利点のあるラジカルである。特に、一つの分子内に 2 つのニトロキシドを配置したビスニトロキシド化合物は、非常に興味深い物性を示してきた⁶⁾。

その中の一つとして、分子間でニトロキシドの窒素原子と酸素原子とが極度に近接して二量化し、実質的に反磁性相を発現する化合物の発見があった(図 1-2)⁷⁾。物質の常磁性および反磁性の挙動は直流磁化率の温度変化測定によって観測される。二量化の際には原子間距離が各原子の van der Waals 半径和⁸⁾よりも小さくなることが知られており、X 線構造解析によって求められる。この化合物群は固相での常磁性-反磁性相転移が可能なため、磁性スイッチング材料としての応用が期待される。

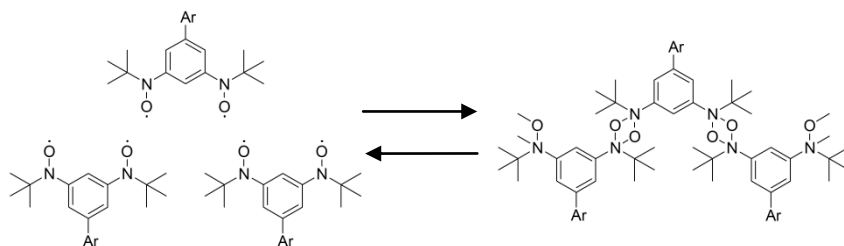


図 1-2 ビスニトロキシド化合物の常磁性-反磁性相

1.2. 目的

本研究ではニトロキシドが二量化するという性質に着目し、分子間の近接ではなく分子内の近接を狙った分子設計を行った(図 1-3a)。これまでの研究と同様にニトロキシドが可逆的に常磁性-反磁性構造変化を示すならば、熱や光といった外的刺激により磁性や光学性能をスイッチする異性化反応を起こす可能性が有る。

分子内での二量化を達成するためには、ニトロキシドが分子内で必然的に近い位置に配置されなければならない。しかしながら極度の近接は Van der Waals 反発による立体障害を引き起こしかねない。そのため、ニトロキシド間距離の制御が重要である。卒業研究において、スペーサーとして xanthene 及び naphthalene を利用したビスニトロキシド化合物を計 3 種合成した。2 つのスペーサー骨格は平面型で、スペーサー自身には柔軟性を期待できないものであった。これにより、ニトロキシド間の二量化の達成のためには、スペーサーとニトロキシドを仲介するアリール位の回転に由来する柔軟性に頼ることとなった。実際に、xanthene の系ではニトロキシド間距離はスペーサーの置換部位間距離と大きく変わらず、

naphthalene の系ではアリール基間が非常に近接しその回転が制限される結果となった。これらの結果を踏まえ、本研究においては、まず xanthene と naphthalene の間の大きさである triptycene 骨格をスペーサーとしたビスニトロキシド化合物を合成した。triptycene 骨格はその立体的効果から分子間のニトロキシドを離す役割を担うこともできると期待されていた。一方で、スペーサー自身の柔軟性を期待し、binaphthyl をスペーサーとするビスニトロキシド化合物も合成した。binaphthyl 骨格はその柔軟性から、固体状態だけでなく、溶液状態における物性にも大いに期待される。

用いたスペーサー骨格を図 1-3b にまとめて記した。

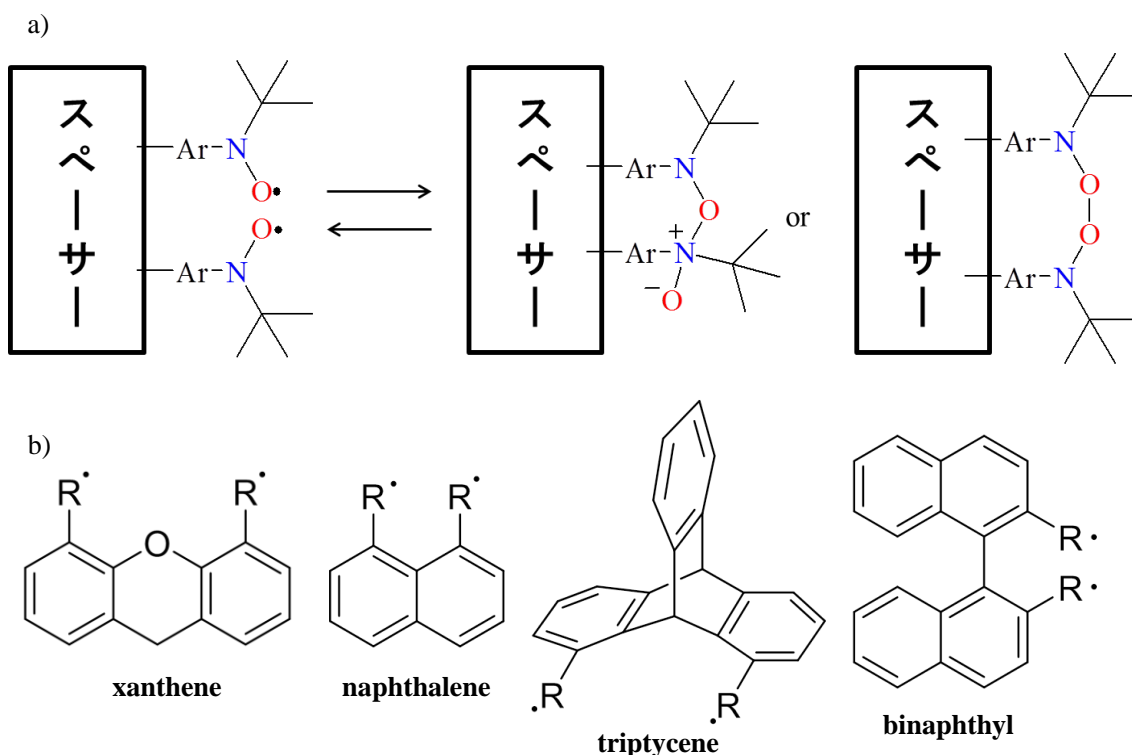


図 1-3 a) スペーサー分子と分子内異性化, b) スペーサー骨格と本論文中の略称

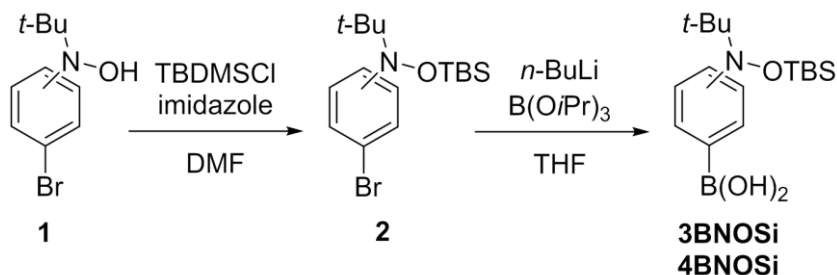
第 2 節では本研究にて行った合成と、合成した化合物の構造、磁性などの物性測定をまとめた。第 3 節では化合物ごとの考察と、全体のまとめを記した。第 4 節には実験の部を記載した。

2. 結果

2.1. 合成

本系では、鈴木カップリングを鍵反応に用いる。

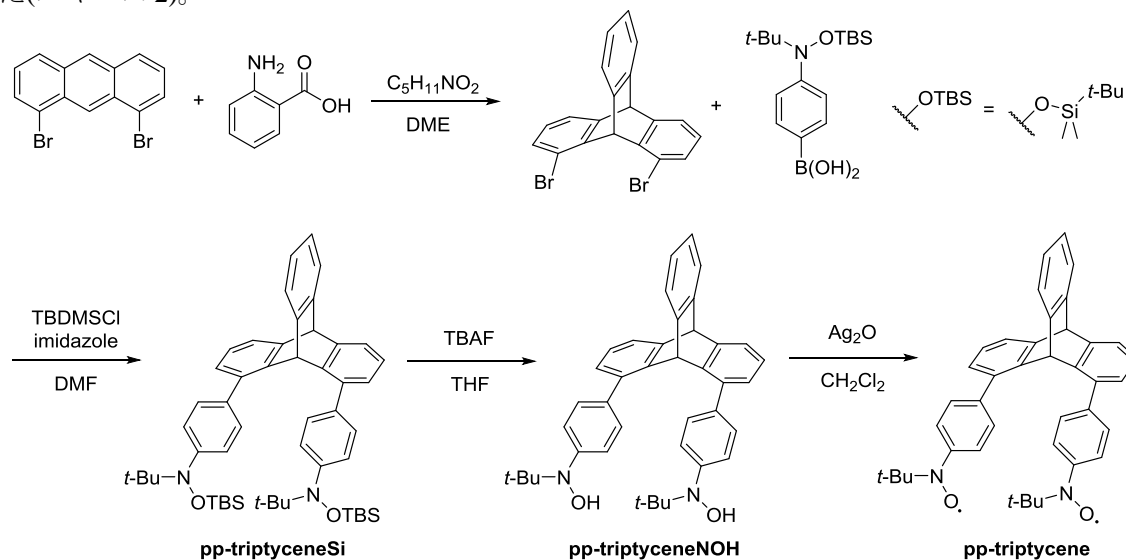
フェニル-*t*-ブチルニトロキシドの導入に際し、まず Corey の方法⁹⁾に従い、出発物 **1**¹⁰⁾に TBDMSCI を塩基性下で反応させ、ヒドロキシルアミンを保護した(化合物 **2**)¹¹⁾。これにリチウム試薬およびホウ酸アルキルを反応させ、ハロゲン部位にボロン酸を導入した(**3BNOSi**, **4BNOSi**)^{11), 12)}。



スキーム 2-1 **3BNOSi** および **4BNOSi** の合成経路^{9), 10), 11)}

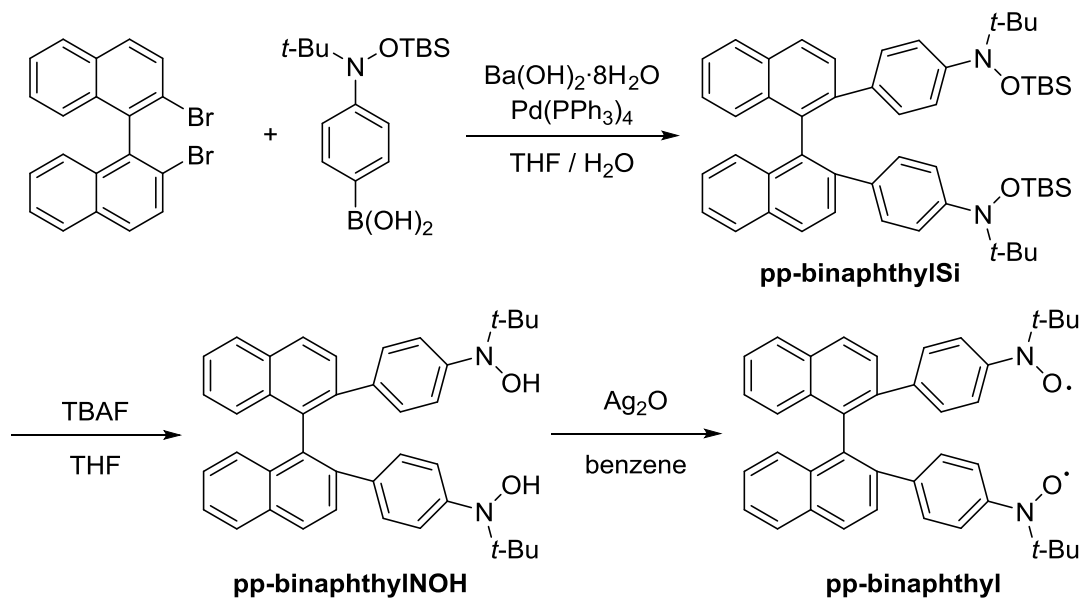
本論文の主要化合物においては、**4BNOSi** を用いて鈴木カップリング¹³⁾によってヒドロキシルアミンを導入した。**3BNOSi** に関しては付録に記載した。

次に triptycene の系において、1,8-dibromoanthracene と anthranilic acid との反応により、1,8-dibromotriptycene¹⁴⁾を合成した。その後、**4BNOSi** とカップリングし、TBS 保護をしたヒドロキシルアミンを導入した。次に Corey の方法⁹⁾に従い、TBAF によって脱保護を行なった。最後に Forrester の方法¹⁵⁾に従い、Ag₂O で酸化し、目的とする **pp-triptycene** を合成した(スキーム 2)。



スキーム 2-2 **pp-triptycene** の合成経路

続いて binaphthyl の系において、2,2'-dibromo-1,1'-binaphthyl と **4BNOSi** をカップリングし、TBS 保護をしたヒドロキシルアミンを導入した¹⁶⁾。次に TBAF によって脱保護を行なった。最後に Ag₂O で酸化し、目的とする **pp-binaphthyl** を合成した(スキーム 3)。



スキーム 2-3 **pp-binaphthyl** の合成経路

先に述べたように本紙においては 2 つのニトロキシドが p-位に付する化合物について報告する。同様の合成経路にて m-位のものも合成可能であると考えられるが、これまでの合成では鈴木カップリングによって 1 つの **3BNOSi** をカップリングする段階にとどまる。これについて 6 節の付録にて報告する。

実験の操作等については「4 節 実験の部」にまとめた。

2.2. 構造

2.2.1. pp-triptycene

100 Kにおける単結晶 X 線構造解析の結果を示す (図 2-1)。結晶学的に独立な二分子が存在した。ニトロキシドの N-O 結合長は 1.283 ~ 1.304 Å であり、標準的な *t*-butyl ニトロキシドといえる¹⁷⁾。分子内のニトロキシド間距離は表 2-1 のようであった。これらは N...O および N...N の van der Waals 半径和⁸⁾ (3.07 および 3.04 Å) より長い。スペーサー骨格である triptycene の 1 位と 8 位の炭素間距離は 4.521(6) Å および 4.479(6) Å であった。独立な 2 つの分子の間の最短ニトロキシド間距離は $d(O2-O3) = 3.601(4)$ Å であった。

表 2-1 pp-triptycene の構造パラメータ

Formula	C ₄₀ H ₃₈ N ₂ O ₂
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	16.464(5)
<i>b</i> /Å	18.465(6)
<i>c</i> /Å	21.741(7)
<i>V</i> /Å ³	6295(3)
β /°	107.729(12)
<i>Z</i>	8
<i>R</i> -Factor	0.1066
<i>T</i> /K	100
$d(N1-N2)$ /Å	5.653(5)
$d(O1-N2)$ /Å	4.991(5)
$d(N3-N4)$ /Å	5.414(6)
$d(O3-N4)$ /Å	5.079(5)

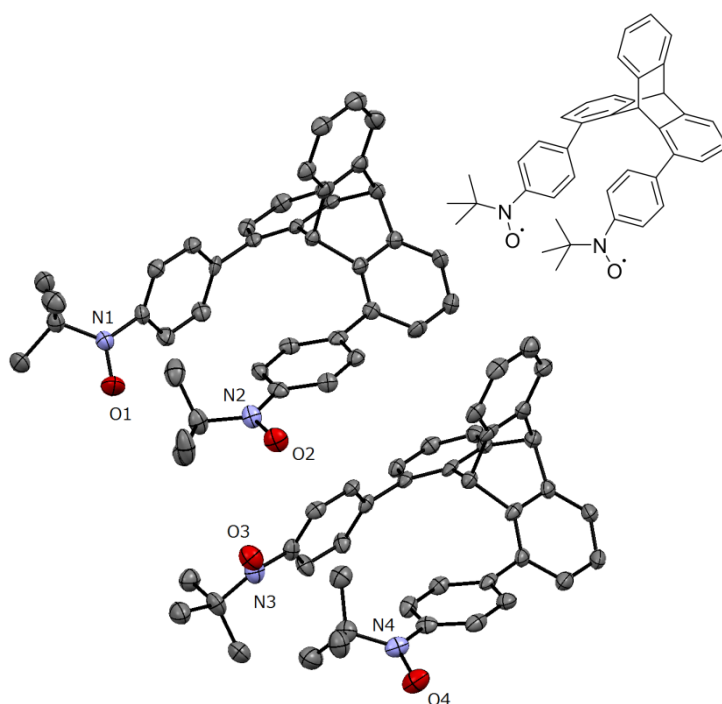


図 2-1 pp-triptycene の構造
(楕円 50%, *T* = 100 K, 水素原子省略)

2.2.2. pp-binaphthyl

2.2.2.1. 単結晶 X 線構造解析

100 K における単結晶 X 線構造解析の結果を示す (図 2-2、表 2-2)。ニトロキシドの N-O 結合長は 1.284(3) Å であり、標準的な *t*-butyl ニトロキシドといえる¹⁷⁾。分子内のニトロキシド間距離は表 2-2 のようであった。これらは N...O および N...N の van der Waals 半径和⁸⁾ (3.07 および 3.04 Å) より長い。スペーサー骨格である binaphthyl の 2 位と 2' 位の炭素間距離は 3.259(3) Å であった。2 つの naphthalene 平面がなす角は 76.31° であった。

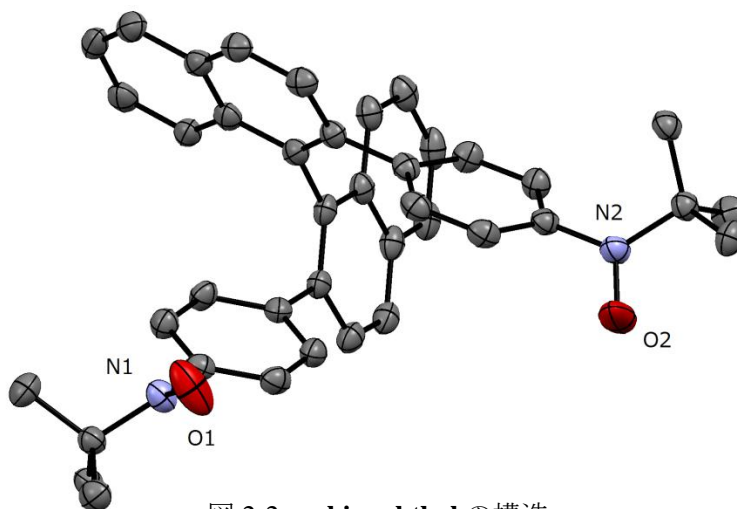


図 2-2 pp-binaphthyl の構造
(楕円 50%, $T = 100$ K, 水素原子省略)

表 2-2 pp-triptycene の構造パラメータ

Formula	$C_{40}H_{38}N_2O_2$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i>
$a/\text{\AA}$	10.485(3)
$b/\text{\AA}$	11.779(3)
$c/\text{\AA}$	25.001(7)
$V/\text{\AA}^3$	3087.8(14)
Z	4
R -Factor	0.0673
T/K	100
$d(\text{N1-N2})/\text{\AA}$	8.742(4)
$d(\text{N1-O2})/\text{\AA}$	8.442(4)
$d(\text{O1-O2})/\text{\AA}$	8.094(4)

2.2.2.2. 構造最適化計算

溶液中での反磁性化について考察するため、構造最適化計算を行なった。また、最適化構造における ST モデルのエネルギーギャップを計算した。ただし、近接の構造については N...O よりも O...O の方が立体的には容易と考えられる。そのため両方の可能性について計算を行なった。

計算には Windows 10 OS、Gaussian03¹⁸⁾ソフトウェアを用いた。

2.2.2.2.1. O...O 近接型構造の最適化と ST ギャップの計算

初めに構造最適化を RB3LYP/6-31G(d)で行なった(図 2-3a, 2-4)。最適化に先立ち、Chem3D¹⁹⁾ソフトウェアにて分子内の二つのニトロキシドの O...O 間をある程度近接させた構造を初期構造として作成した(図 1-3a の右辺の左)。構造最適化計算で得られた構造を用い、UB3LYP/6-31+G(d,p)で三重項エネルギー計算を行った。その後三重項計算と同様の構造と条件で一重項エネルギー計算を行なった。図 2-3b,c には各計算から導かれた電子密度のマッピングを示した。正のスピンドensityを青、負のスピンドensityを白で示した。

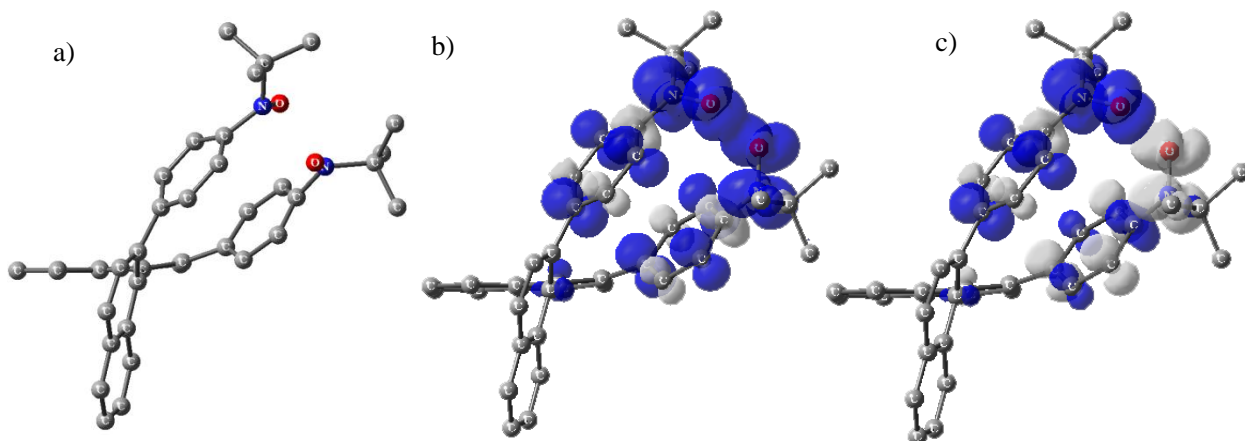


図 2-3 pp-binaphthyl の O...O 近接構造(a)と、
三重項エネルギー計算(b)および一重項エネルギー計算(c)から求めたスピンドensity

三重項エネルギー計算において、

$$E_T = -1807.06712775 \text{ A. U.} \quad S_T^2 = 2.0004$$

一重項エネルギー計算において

$$E_S = -1807.07559489 \text{ A. U.} \quad S_S^2 = 0.0916$$

これらの差を求めると

$$\Delta E_{T-S} = -0.00846414 \text{ A. U.} \quad \Delta S_{T-S}^2 = -1.9088$$

式(1)より

$$J/hc = -973 \text{ cm}^{-1}$$

したがって $J/k_B = -1400 \text{ K}$, $2J/k_B = -2800 \text{ K}$

これは、共有結合の 1 割程度のエネルギーである。

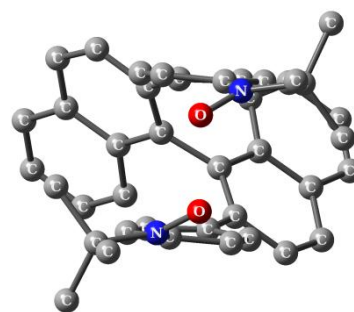


図 2-4 O...O 近接構造のニトロキシド
部位に注目した骨格図

2.2.2.2.2. N...O 近接型構造の最適化と ST ギャップの計算

初めに構造最適化を RB3LYP/6-31G(d)で行なった(図 2-5a)。最適化に先立ち、Chem3D¹⁹⁾にて分子内の二つのニトロキシドのN...Oをある程度近接させた構造を初期構造として作成した(図 1-3a の右側の右)。構造最適化計算で得られた構造を用い、UB3LYP/6-31+G(d,p)で三重項エネルギー計算を行った。その後三重項計算と同様の構造と条件で一重項エネルギー計算を行なった。図 2-5b,c には各計算から導かれた電子密度のマップを示した。正のスピンドensityを青、負のスピンドensityを白で示した。

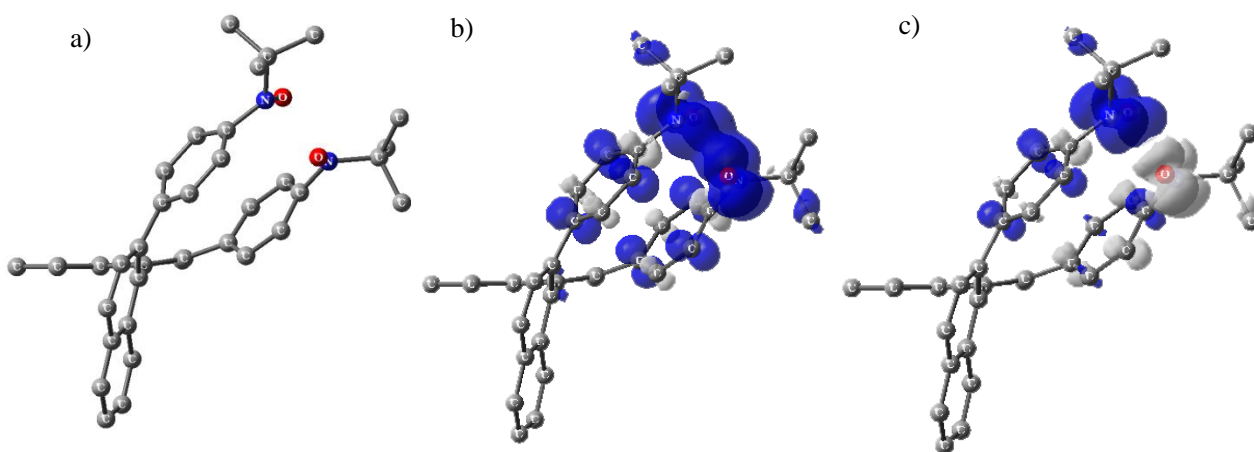


図 2-5 **pp-binaphthyl** の N...O 近接構造(a)と、
三重項エネルギー計算(b)および一重項エネルギー計算(c)から求めたスピンドensity

三重項エネルギー計算において、

$$E_T = -1807.04140892 \text{ A. U.} \quad S_T^2 = 2.0004$$

一重項エネルギー計算において

$$E_S = -1807.06470227 \text{ A. U.} \quad S_S^2 = 0.0159$$

これらの差を求めると

$$\Delta E_{T-S} = -0.02329335 \text{ A. U.} \quad \Delta S_{T-S}^2 = -1.9842$$

式(1)より

$$J/hc = -2600 \text{ cm}^{-1}$$

これより

$$J/k_B = -3700 \text{ K}, \quad 2J/k_B = -7400 \text{ K}$$

これは、共有結合の 1 割程度のエネルギーである。

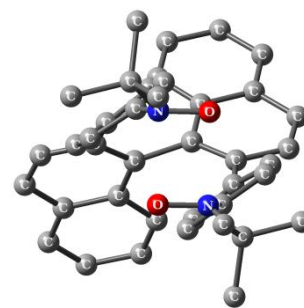


図 2-6 N...O 近接構造のニトロキシド
部位に注目した骨格図

2.2.3. xanthene、naphthalene 化合物の構造

EPR の議論のため、筆者により合成された化合物の構造を再掲する²⁰⁾。細かなパラメータ等は省略する。

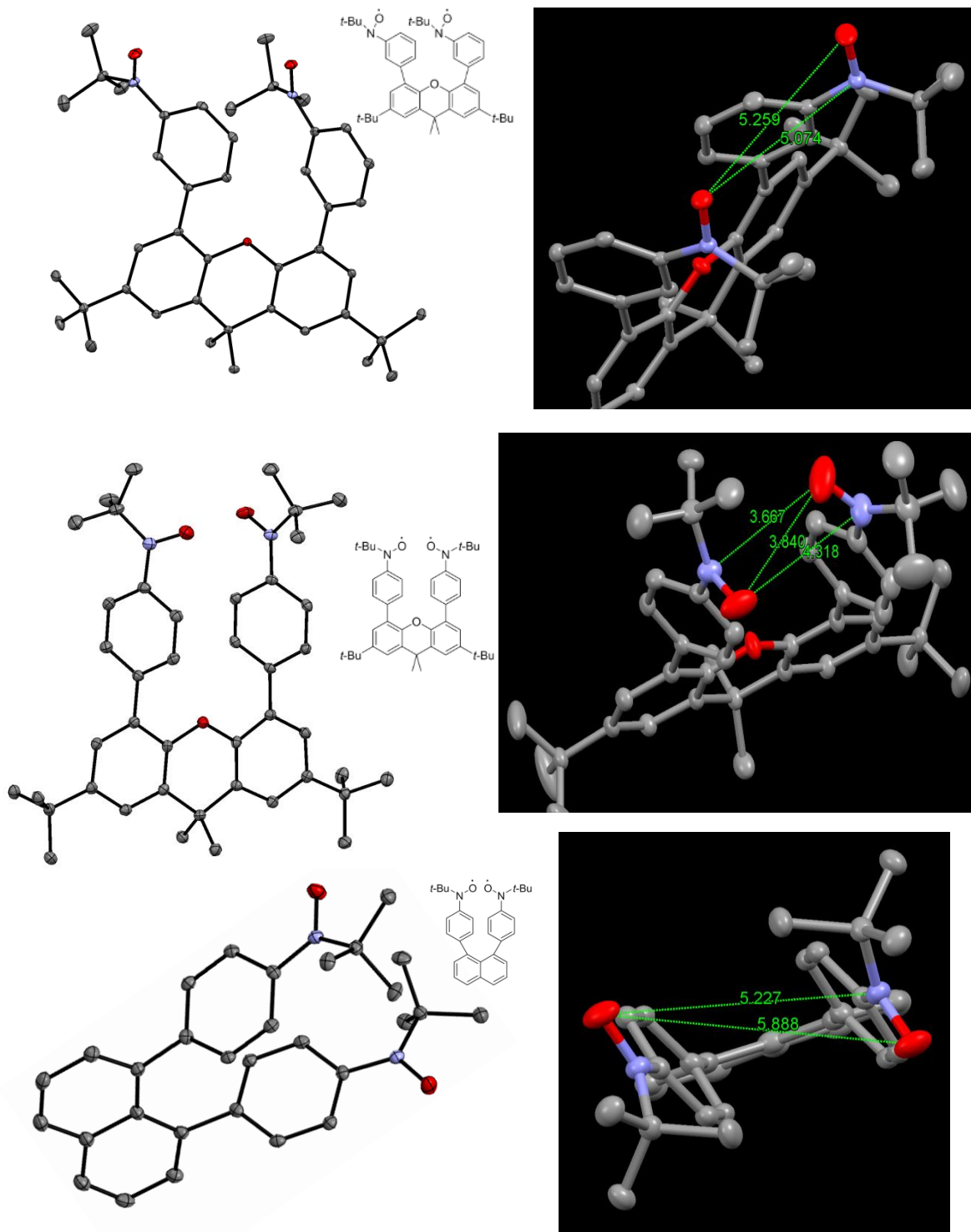


図 2-7 卒研において検討された化合物の X 線構造解析
 (上: **mm-xanthene**, 中: **pp-xanthene**, 下: **pp-naphthalene**)
 右はニトロキッド間距離の実測値

2.3. EPR

2.3.1. pp-triptycene

室温及び液体窒素を用いた低温において、ESR 測定を行なった。測定はトルエンに溶かした状態で行い、低温測定では 100 K にて凍結させた。各結果は以下に示した(図 2-8)。室温においてはピラジカル特有のブロードな一本線に不純物に起因するモノラジカルの 3 本線が重なったスペクトルが得られた。

低温の測定では、ニトロキシド間の相互作用に起因する微細構造のピークが得られた。中央のピークはモノラジカルに起因すると考えられる。

SimFonia²¹⁾を用いたシミュレーションにより、スペクトルのゼロ磁場分裂パラメータを求めたところ、 $|D|/\beta H = 95 \text{ G}$ 、 $|E|/\beta H = 13.5 \text{ G}$ となった。このパラメータより点双極子近似²²⁾(式 1) によってラジカル間距離を算出すると、 6.6 \AA となった。このデータは X 線構造解析と矛盾はなかった。 $\Delta m_s = 2$ の禁制遷移のピークも観測された。

$$r = \left(\frac{3g\beta}{2D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{式 1})$$

但し $g = 2.006$, $\beta = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$ 。

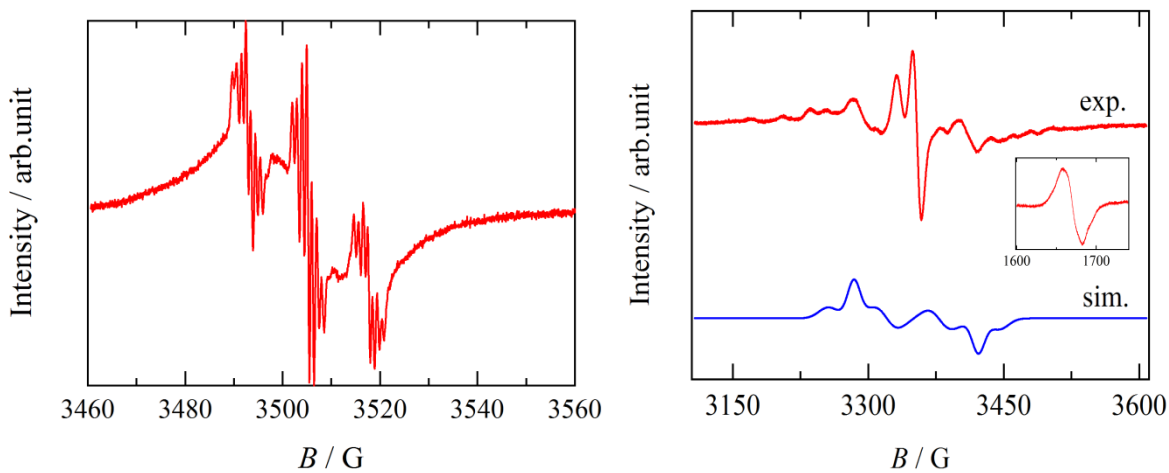


図 2-8 pp-triptycene の ESR 測定結果(左: 300K, 右: 100 K)

2.3.2. pp-binaphthyl

液体窒素を用いて、温度可変 ESR 測定を行なった。測定はトルエンに溶かした状態で行なった(図 2-9)。また、各温度におけるスペクトルの二回積分をとり、その値をスピン定量値とみなして温度に対してプロットした(図 10)。

室温において、ニトロキシド 2 つ (N 原子 2 つ) に起因する 5 本線が観測された。低温に下げるにつれて、ピーク強度が減少している様子が観測された。これは一般的なキュリー挙動とは異なる現象である。図 2-10 からはピーク強度が 350 K から 400 K にかけて減少している様子がうかがえる。この挙動は、ラジカルの分解や溶媒の蒸発によるものと考えられる。

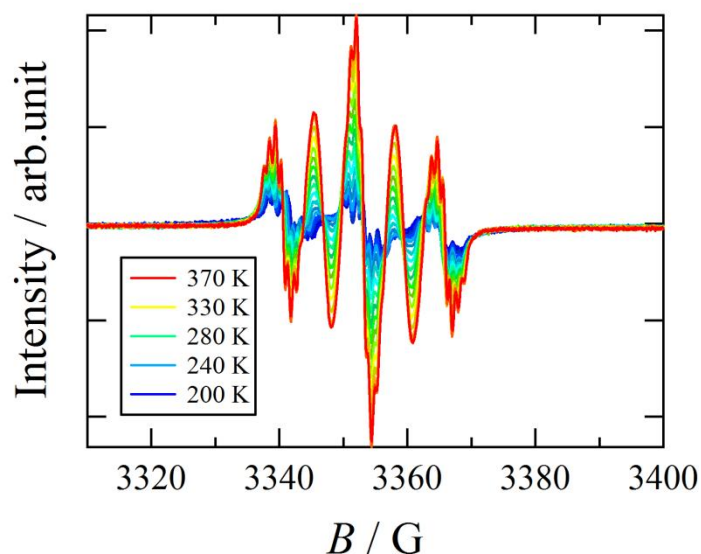


図 2-9 pp-binaphthyl の温度可変 ESR 測定のスเปクトル

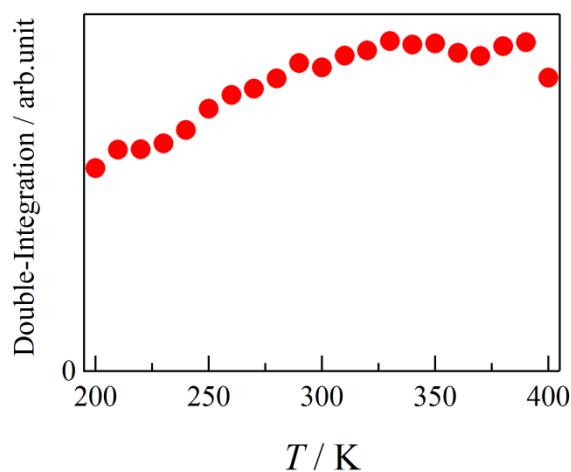


図 2-10 pp-binaphthyl の温度可変 ESR 測定のパーク強度の温度変化

2.3.3. xanthene、naphthalene 化合物の EPR

筆者が卒業研究にて合成した 3 つのビラジカルについて²⁰⁾、液体窒素を用いた低温 ESR 測定を行なった。トルエンに溶かし、100 K で凍結させた。結果を以下に示す (図 2-11,2-12)。それぞれ、ニトロキシド間の相互作用に起因する微細構造のピークが得られた。SimFonia²¹⁾を用いたシミュレーションにより、スペクトルのゼロ磁場分裂パラメータを求めたところ、**mm-xanthene** において $|D|/\beta H = 148$ G、 $|E|/\beta H = 15$ G、**pp-xanthene** において $|D|/\beta H = 163$ G、 $|E|/\beta H = 12$ G、**pp-naphthalene** において $|D|/\beta H = 120$ G、 $|E|/\beta H = 7.0$ G となった。このパラメータより点双極子近似²²⁾(式 1) によってラジカル間距離を算出するとそれぞれ、5.7 Å、5.5 Å、6.1 Å となった。また、**pp-xanthene** における外側のピーク間距離からは $|D|/\beta H = 250$ G が得られ、ラジカル間距離は 4.8 Å と算出された。これらのデータは X 線構造解析と矛盾はなかった。**pp-xanthene** と **pp-naphthalene** においては $\Delta m_s = 2$ の禁制遷移のピークも観測された。

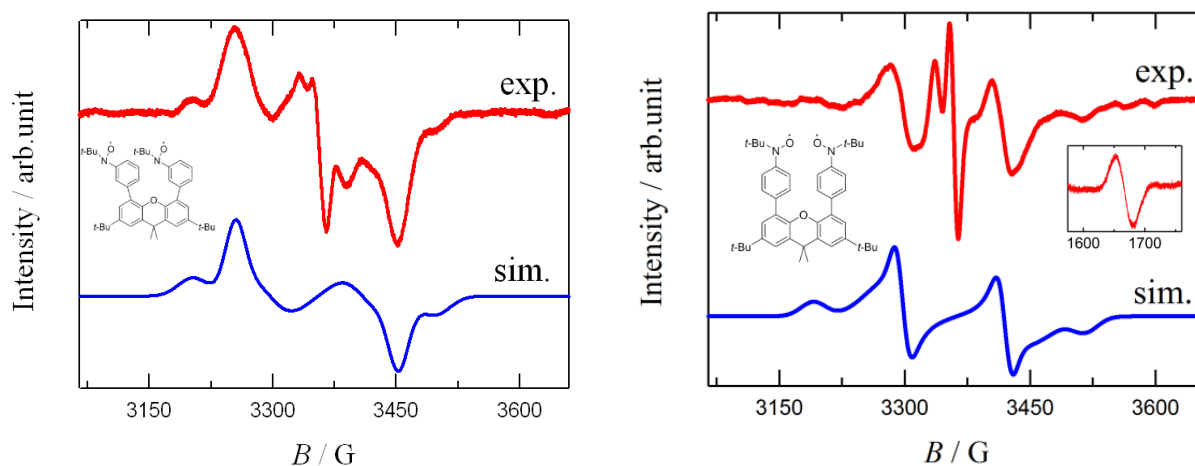


図 2-11 **mm-xanthene**(左)と **pp-xanthene**(右: 中央右は $g = 4$ の遷移によるシグナル)の低温 ESR 測定結果

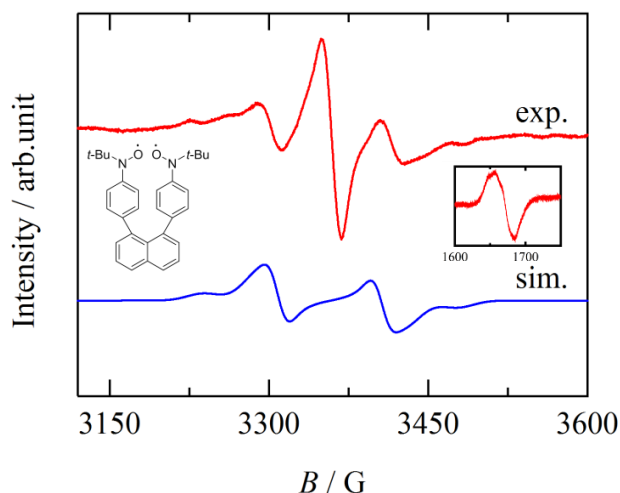


図 2-12 **pp-naphthalene** の低温 ESR 測定結果 (中央右は $g = 4$ の遷移によるシグナル)

2.4. 磁性

2.4.1. pp-triptycene

・直流磁化率測定

外部磁場 5000 Oe で磁化率の温度変化を測定した。結果を図 3-2-2 に示す。

実測値を赤丸で示し、実線は理論曲線を示す。理論式は以下のハミルトニアンを定義し、ST モデル²³⁾から導いた。

$$H = -2J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$$

$$\chi_m T = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k} \times \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)}$$

ただし、 g は電子スピンの g 値、 $2J/k_B$ は磁氣的相互作用である。また、図 2-13 は磁化率の高温極限が一定値に収束するように反磁性磁化のエラーを見積もった。

300 K において $\chi_m T$ は $0.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。これはラジカル ($S = 1/2, g = 2, \chi_m T = 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) 2 個分の寄与とほぼ一致した。300 K から 25 K 付近までやや減少する挙動を示し、さらに温度を下げると磁化率の急激な減少が見られ、1.8 K で $0.27 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ になるまで減少した。このことから分子内ニトロキシド間の反強磁性的相互作用の存在がうかがえる。

ST モデルによる磁氣的相互作用は $2J/k_B = -2.62(1) \text{ K}$ であった。

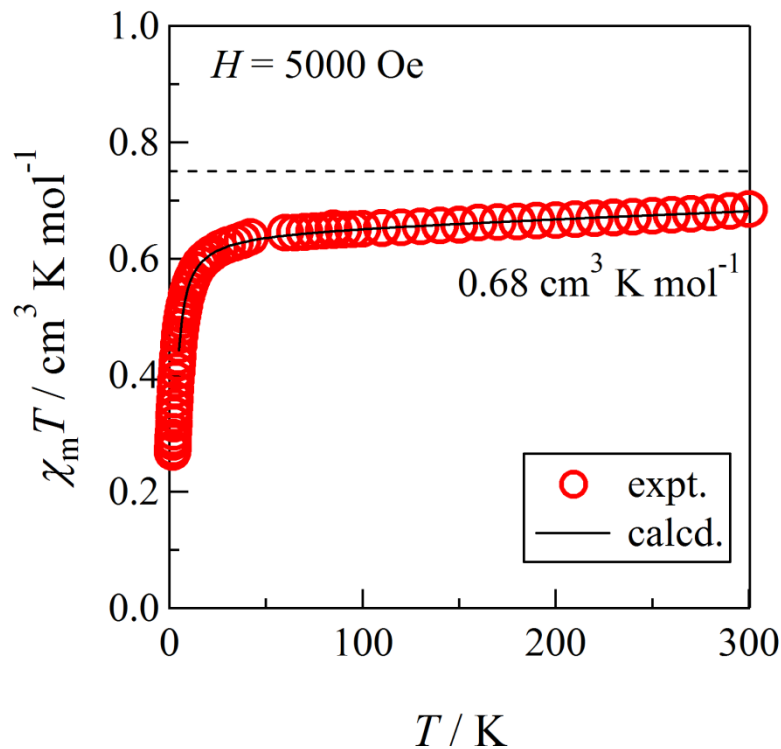


図 2-13 pp-triptycene の直流磁化率測定結果

・磁化測定

1.8 K、0~7 Tにおいて磁化測定を行なった

外部磁場の増加とともに磁化の値は単調に増加していった。7 Tにおいて $1.62 N_A \mu_B$ となり、理論値である $2 N_A \mu_B$ より小さい値であった。7 Tにおいてもいまだ増加の挙動にあり、飽和しきっていないことが示唆される。

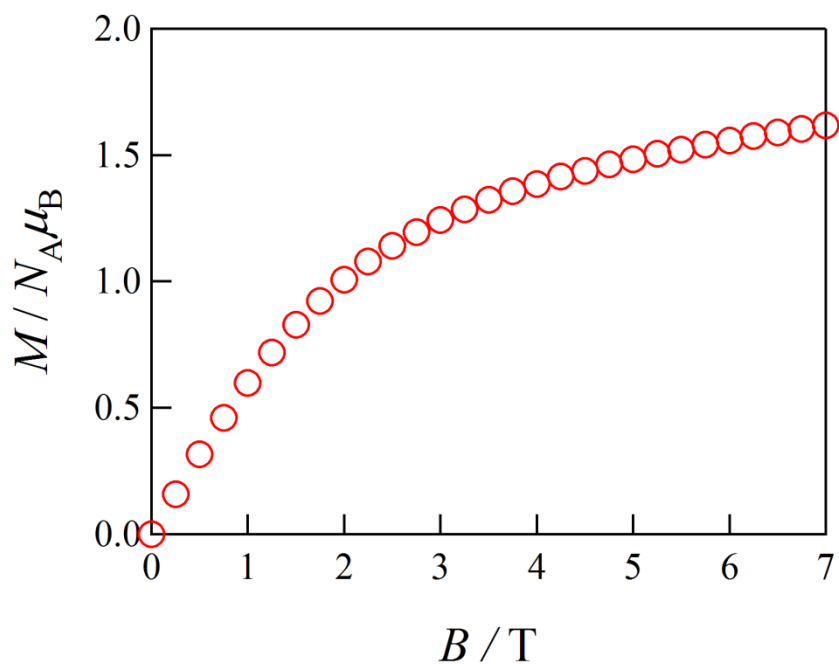


図 2-14 pp-triptycene の直流磁化率測定結果

2.4.2. pp-binaphthyl

2.4.2.1. 固体磁化率

固体状態において、外部磁場 5000 Oe で磁化率の温度変化を測定した。実測値を赤丸で示し、実線はパラメータ最適化した理論曲線を示す。理論式は以下のハミルトニアンを定義し、ST モデル²³⁾から導いた。

$$H = -2J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$$

$$\chi_m T = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k} \times \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)}$$

ただし、 g は電子スピンの g 値、 $2J/k_B$ は磁氣的相互作用である。

300 K において $\chi_m T$ は $0.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。これはラジカル ($S = 1/2, g = 2, \chi_m T = 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) 2 個分の寄与とはほぼ一致した。300 K から 10 K まで磁化率に大きな変化は見られなかった。このことから分子内ニトロキシド間には磁氣的な相互作用は存在しないことが伺える。この結果は X 線構造解析で得られたニトロキシド間の距離と矛盾はなく、固体状態においては特異な磁氣的挙動は観測されなかった。

最適化された交換パラメータは $2J/k_B = 0.0(1) \text{ K}$ であった。

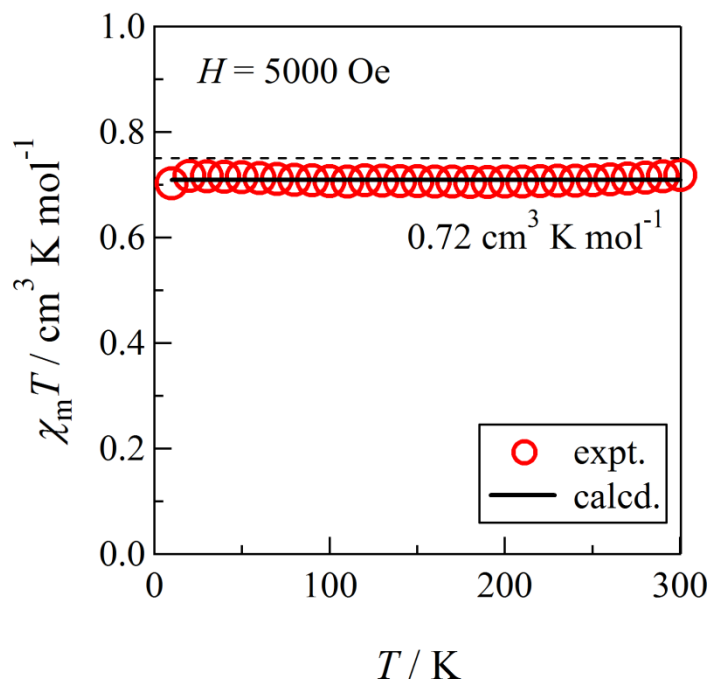


図 2-15 pp-binaphthyl の固体状態における直流磁化率測定結果

2.4.2.2. 溶液磁化率

binaphthyl 骨格は回転可能な蝶番型の分子であることから、より自由度が高い溶液状態での物性について興味を持たれる。そのため、溶液状態での直流磁化率測定を行なった。クロロベンゼン溶液に溶かし、NMR サンプル管に封入して 200 K ~ 400 K の範囲で測定を行なった。結果を以下に示す(図)。実測値を赤丸で示し、実線は fitting curve を示す。Fitting curve は以下のハミルトニアンを定義し、ST モデル²³⁾を適用することで求めた。

$$H = -2J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$$

$$\chi_m T = A \times \frac{2N_A g^2 \mu_B}{k} \times \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)} + \chi_{\text{dia}} T$$

ただし、 g は電子スピンの g 値、 $2J/k_B$ は磁氣的相互作用である。ラジカルの $\chi_m T$ 値は $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であることから、ビラジカルの寄与としてこれを 2 倍した。また、ガラス封入と溶媒の反磁性磁化率($\chi_{\text{dia}} T$)を差し引いている。

200 K から 300 K 付近までは反磁性化が示唆される結果となった。300 K 以降の磁化率の上昇に ST モデルを適用すると、磁氣的相互作用は $2J/k_B = -3.0(1) \times 10^3 \text{ K}$ であった。固体状態では常磁性であったが、溶液状態では室温において反磁性化が起きていることが示唆された。

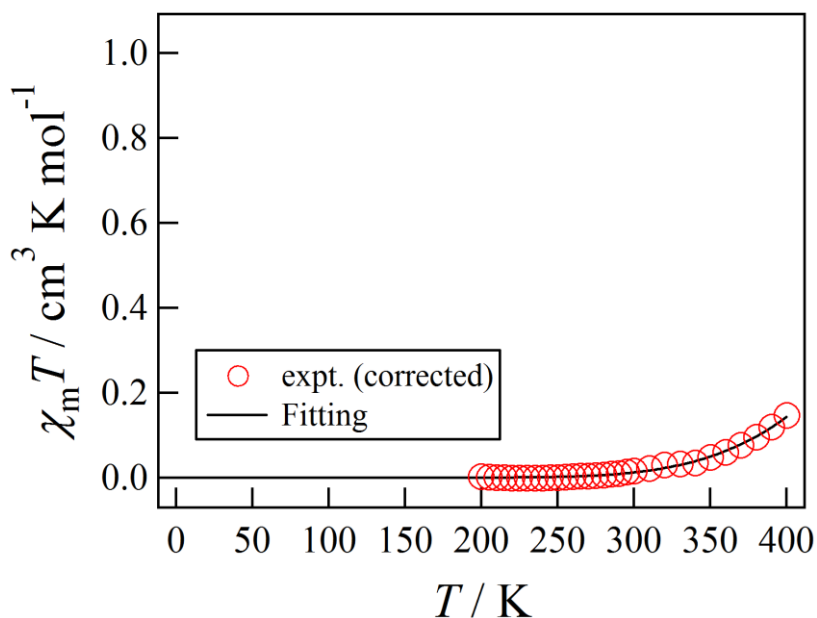


図 2-16 pp-binaphthyl の溶液状態における直流磁化率測定結果

2.4.3. xanthene、naphthalene 化合物の磁性

EPR の議論のため、筆者により合成された化合物の磁化率測定を再掲する²⁰⁾。詳細な解析については卒業論文に示したため、省略する。

• mm-xanthene

全温度領域で常磁性であり、ST モデルによる磁氣的相互作用は $2J/k_B = -7.70(2)$ K であった。

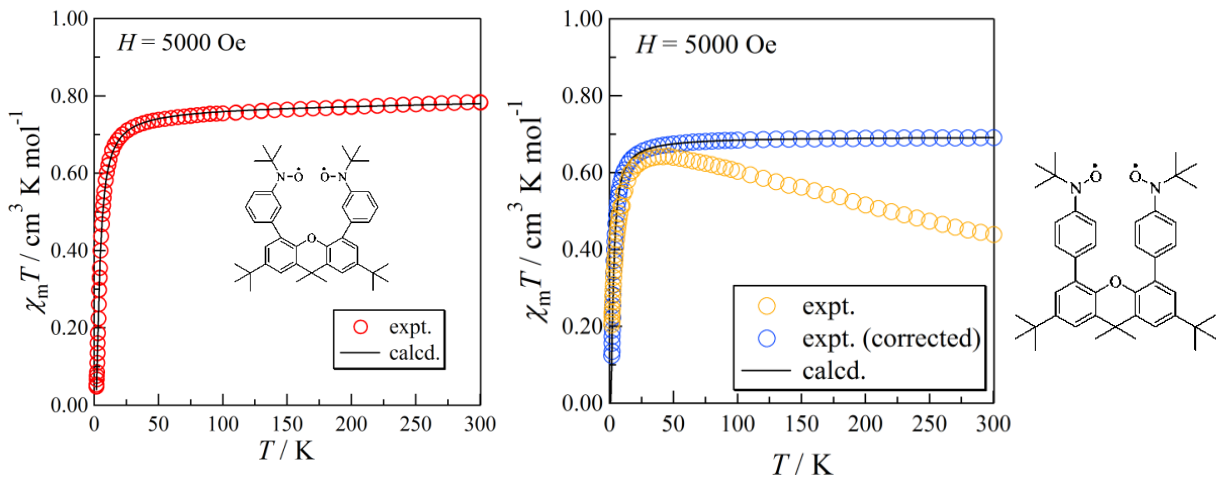


図 2-17 mm-xanthene(左)と pp-xanthene(右)の直流磁化率測定

• pp-xanthene

全温度領域で常磁性であり、ST モデルによる磁氣的相互作用は $2J/k_B = -5.4(2)$ K であった。

• pp-naphthalene

全温度領域で常磁性であり、ST モデルによる磁氣的相互作用は $2J/k_B = -68.3(2)$ K であった。

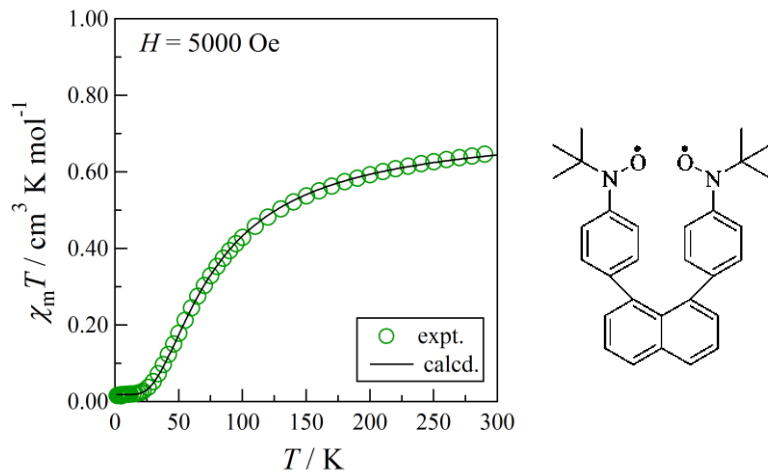


図 2-18 pp-naphthalene の直流磁化率測定

3. 考察

3.1. pp-triptycene

pp-triptycene は結晶学的に独立な二分子が存在していた。これまでの化合物では、分子内のニトロキシド同士が向き合う場合や平行になる場合、反対を向く場合があったが、**pp-triptycene** ではそのどれにも当てはまらず、あさっての方向を向いていた。これはニトロキシド間に相互作用がほとんどなく、また *t*-ブチル基の立体反発が発生する距離でもなかったためであると考えられる。しかしながら母骨格が立体的に大きい **triptycene** であるにもかかわらず分子間のニトロキシド距離が 3.6 Å まで近づいているのは興味深い点でもあった。磁化率測定の結果からは全温度領域で常磁性であり、反強磁性的相互作用が示唆された。ESR 測定からも常磁性が示され、矛盾はなかった。

3.2. ヒンジ型ラジカルについて

卒業研究より続けてきた剛直スペーサー型のラジカルについて、上記の **pp-triptycene** を含め、これまでに 4 種のビスニトロキシド化合物を合成した。これらの化合物について、磁気測定、X 線構造解析および低温の ESR 測定を行なった。

磁気測定の結果から剛直スペーサー型ビラジカルはすべて全温度領域で常磁性であることが明らかとなった。X 線構造解析の結果から、固体状態で 100 K において分子内のニトロキシド間距離は van der Waals 半径和⁸⁾よりも長いことが示された。ESR 測定によって溶液相およびガラス相におけるラジカルの物性を測定すると、固体状態と同様の結果を得た。具体的には、X 線構造解析で示された分子内のニトロキシド間距離と、点双極子近似²²⁾によって求められたラジカル間距離が良く一致した(表 3-1)。したがって、溶液状態においても常磁性を示しているといえる。

表 3-1 分子内ニトロキシド間距離の比較

化合物	X 線構造解析による分子内 NO 間距離	低温 ESR から得られた分子内 NO 間距離
mm-xanthene	5.0-5.3 Å	5.5-5.7 Å
pp-xanthene	3.6-3.8 Å	4.8 Å
pp-naphthene	5.2-5.9 Å	6.1 Å
pp-triptycene	4.9-5.7 Å	6.6 Å

これらの結果を総合し、剛直スペーサー型ラジカルにおいてはニトロキシド間の二量化は達成されなかったことが分かった。序論にて触れたとおり、スペーサーの柔軟性が期待されないためにこのような結果になったと考えられる。剛直なスペーサーを利用して二量化を達成するためには他のスペーサーによって適度なニトロキシド間距離を達成することが必要であるが、平面型のパンケーキ構造をもつビラジカルでは、その分子設計は非常に

困難を極めることが予想される。

ここまで分子内における二量化について議論してきたが、本研究のもととなった研究では分子間のニトロキシドが二量化している。本論文の化合物も分子間のニトロキシド同士が二量化する可能性が考えられていたが、前述のとおり、達成されることはなかった。これは二量化を達成した BPBN 系⁷⁾が分子間のパッキングをはじめとする要素をよく満たしていたためであり、ニトロキシドの二量化には緻密な分子設計が必要とされることを示唆している。

3.3. pp-binaphthyl

pp-binaphthyl はこれまでに用いてきたスペーサーと異なり、柔軟性のある母骨格を持つ、いわゆる蝶番型のビラジカル化合物である。X 線構造解析と磁気測定によって固体物性を、ESR 測定と磁気測定によって溶液状態の物性を調べた。

X 線構造解析によると、固体状態において分子内のニトロキシド同士は向き合った構造をとっていた(図 x)。しかしながらその距離は 8 Å 以上と非常に長かった。**binaphthyl** のなす角は 76° と 90° より小さい値をとっていた。直流磁化率測定からは全温度領域でビラジカル状態であることが確認できた(図 2-15)。相互作用はなく、理想的な常磁性状態の振る舞いであった。したがって、二量化による反磁性相への相転移は観測されなかった。固体状態では柔軟な構造変化が難しく、*t*-ブチル基やフェニル基の立体障害によってニトロキシド間が近接しなかったと考えられる。

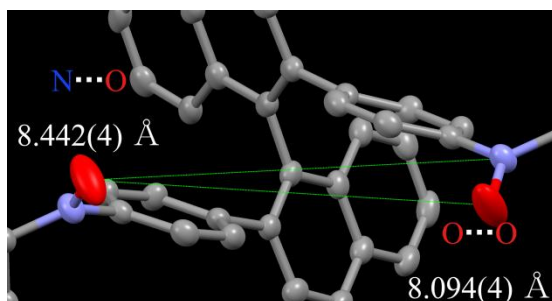


図 3-1 **pp-binaphthyl** の X 線構造解析から得られたニトロキシド間の様子

一方で、溶液状態の物性測定において興味深い結果が得られた。**EPR** の温度変化において、室温から低温にかけてラジカルのピーク強度が減少する挙動が観測された(図 2-9、2-10)。キュリー側に従う場合、温度の低下とともにピーク強度は増大するはずである。そのため、この化合物はキュリー側に従っていない。ピーク強度が減少するのはラジカルの存在量が減少している場合であると考えられ、二量化によって反磁性化した可能性がある。さらに、溶液状態での直流磁化率測定から、磁氣的な転移挙動が観測された。このことから反磁性化が疑われる。加えて、構造最適化計算により N...O および O...O 近接化構造が収束した(図 2-3~2-6)。これらの構造は反強磁性的相互作用が非常に大きく、結合を形成している = 反磁性化しているとみなすことができる。

これらの結果を総合し、**pp-binaphthyl** は固体状態においては常磁性化合物であるが、溶液状態においては反磁性化可能な化合物であると期待される。これは当初の狙いであるスーパー骨格の柔軟性に基づく挙動であると考えられる。本論文で行なった測定は未だ完全なものではなく、二量化を決定づけているわけではない。期待を確信へと変えるために、溶媒を変化させての ESR および SQUID 測定や温度変化による UV-vis スペクトル、光照射による ESR スペクトルの変化等の測定を行なう必要がある。

3.4. まとめ

ビラジカル化合物の合成と測定について、合計で 5 種のビスニトロキシド化合物を室温空気下で安定に単離した。スペーサー骨格としては、ヒンジ型の **xanthene**, **naphthalene**, **tritycene** と蝶番型の **binaphthyl** を用いた。すべてのラジカルは、固相状態において全温度領域で常磁性であった。ヒンジ型ビラジカルはガラス相においても常磁性であることが明らかとなった。蝶番型ビラジカルでは、ガラス中(凍結溶液相)における測定で二量化を示唆する結果を得た。

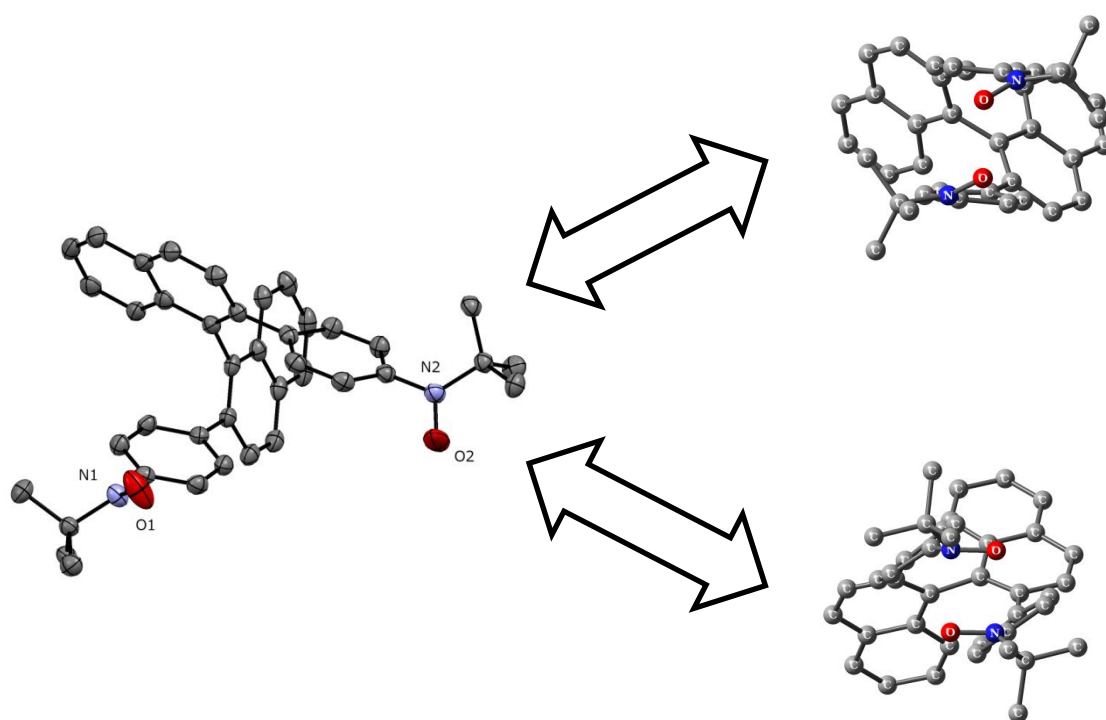


図 3-2 **pp-binaphthyl** の考えられる分子内コンフォメーション変化の様子
図 2-2, 2-4, 2-6 を用いた。各構造の詳細は 2 節の結果・構造の部を参照されたい。

4. 実験の部

本節では論文中で測定解析を行なった化合物の合成について詳細に記載した。

合成計画については2節の合成を参照されたい。

装置

試料の物性測定に用いた装置は以下の通りである。

- ・ CCD 型単結晶 X 線回折装置

株式会社リガク製 CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置 Saturn 70 CCD を使用した。ターゲットには Mo(K α : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)を用いた。構造解析には、株式会社リガク製 CRYSTAL STRUCTURE プログラム²⁴⁾を使用した。

- ・ 超伝導量子干渉型磁束計

Quantum Design 社製 MPMS-XL7 を使用した。解析には Igor Pro ver.3.13 を用いた。

微結晶粉末測定において、サンプルは、日本薬局製ゼラチンカプセルに詰め測定を行い、空のカプセルの測定結果をブランクとして処理した。

溶液測定において、試料を溶媒にとかし石英チューブに封入して測定を行なった。ブランクは理論曲線をシミュレートすることで差し引いた。

- ・ 電子スピン共鳴分光測定

Bruker 社製 ELEXSYS 装置を使用した。

試料はトルエンに溶解させ、石英チューブを用いて窒素ガスでバブリングを行ったのち測定した。

低温測定においては、専用のチューブおよびキャビティを装置に接続し、液体窒素を吹き付けることで行なった。温度コントローラによって 100 K ~ 400 K の範囲で測定した。

調製した試料の同定に用いた装置は以下の通りである。

- ・ 核磁気共鳴測定 (NMR 測定)

日本電子 ECA-500 (500 MHz)を使用した。解析には日本電子 Delta NMR Software を用いた。

- ・ 赤外吸収スペクトル測定 (IR 測定)

Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR を使用した。ダイヤモンド基盤上の減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection ; ATR method)により測定した。

- ・ 有機元素分析

PerkinElmer Series II CHNS/O 2400 を使用した。CHNS 測定モードにより測定した。

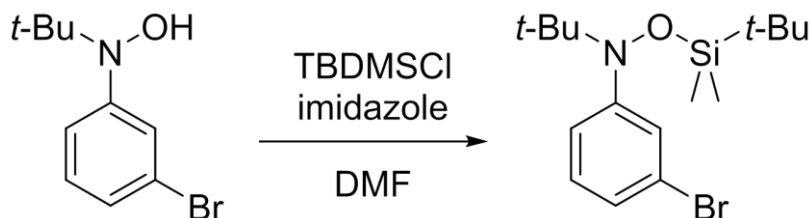
- ・ 質量分析測定

ESI-TOF 型質量分析装置(日本電子株式会社製 JMS-T100AccuTOF)を使用した。測定にはメタノールあるいはメタノール/トルエン混合溶媒を用いた。

4.1. *N*-*tert*-butyl-*N*-(3-bromophenyl)-*o*-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamine [3BrNOSi]の合成

10)

<反応>



<試薬>

a) <i>N</i> - <i>t</i> -butyl- <i>N</i> -(3-bromophenyl)hydroxylamine	Fw = 243.03	0.440 g (1.81 mmol)
b) imidazole	Fw = 68.077	0.338 g (4.96 mmol)
c) <i>t</i> -butyldimethylsilylchloride (TBDMSCl)	Fw = 150.72	0.782 g (5.12 mmol)
DMF		15 mL

<実験操作>

- ① 器具を焼き、a)~d) を二口フラスコに入れて窒素置換した。
- ② DMF を加えた。50°C で一晩攪拌した。
- ③ ヘキサンを加え、分液によりヘキサン層を回収した。蒸留水で洗浄した。
- ④ ショートカラムで原点の不純物を取り除いた。
- ⑤ 濃縮し、無色固体を得た。

収量: 0.68 g (2.0 mmol)

収率: 109 % (ヘキサンを含む)

Mp. 165 ~ 180 °C (lit. 209 ~ 212°C¹⁰⁾, 198°C¹⁰⁾)

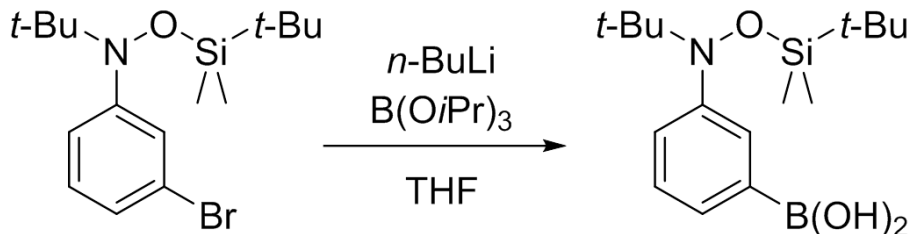
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ -0.10 (br, 6H), 0.90 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 7.09 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.14 (br, d, 1H), 7.21 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.43 (br, s, 1H).

[ref. ¹⁰⁾ δ -0.12 (br, 6H), 0.90 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 7.04~7.24 (m, 3H), 7.43 (s, 1H)].

4.2. 3-(*N*-*tert*-butyl-*o*-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamino)phenylboronic acid [**3BNOSi**]
の合成¹⁰⁾

<反応>



<試薬>

a) 3BrNOSi	Fw = 340.12	4.265 g (12.5 mmol)
b) <i>n</i> -BuLi	2.67 M	5.2 mL (13.8 mmol)
c) triisopropyl borate (0.815 g mL ⁻¹)	Fw = 188.07	3.2 mL (13.8 mmol)
dry THF		50 mL

<実験操作>

- ① 器具を焼いて窒素置換した。a) を 20 mL の dry THF に溶かして三口フラスコに入れた。さらに dry THF を 30 mL 加えた。
- ② 冷却器で -78°C にして攪拌した。
- ③ シリンジで b) を滴下した。1.5 h 攪拌した。
- ④ シリンジで c) を滴下した。氷浴に出して一晩攪拌した。
- ⑤ 飽和 NH₄Cl 水溶液を加えて 1 h 攪拌した。
- ⑥ 蒸留水を加えて分液した。有機層を分取した。さらに水層からジエチルエーテルで抽出した。
- ⑦ 濃縮し白濁したオイルを得た。

収量: 2.22 g (6.9 mmol)、収率: 55 %

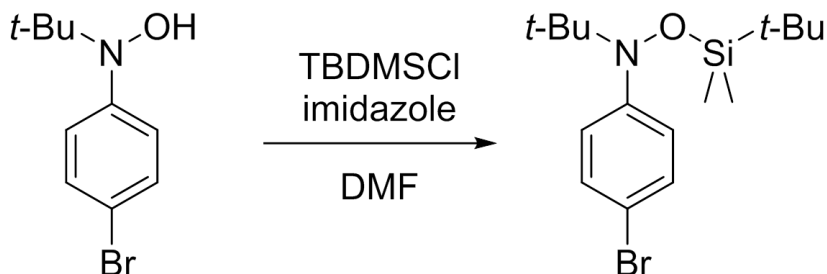
¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ -0.0057 (br, s, 6H), 0.95 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 7.35 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.44 – 7.47 (br, 1H), 7.94 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 8.08 (br, 1H).

[lit.¹¹⁾ δ -0.0057 (br, s, 6H), 0.96 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 7.37 (d, 1H), 7.46 (br, 1H), 7.94 (d, 1H), 8.09 (br, 1H)].

4.3. *N-tert-butyl-N-(4-bromophenyl)-o-tert-butyl*dimethylsilylyhydroxylamine [4BrNOSi]の合成

1)

<反応>



<試薬>

a) <i>N-tert-butyl-N-(4-bromophenyl)hydroxylamine</i>	Fw = 243.03	0.503 g (2.07 mmol)
b) imidazole	Fw = 68.077	0.376 g (5.52 mmol)
c) TBDMSCl	Fw = 150.72	0.842 g (5.58 mmol)
DMF		15 mL

<実験操作>

- ① 器具を焼き、a)~c) を二口フラスコに入れて窒素置換した。
- ② DMFを加えた。50°Cで一晩攪拌した。
- ③ ヘキサンを加え、分液によりヘキサン層を回収した。蒸留水で洗浄した。
- ④ ショートカラムで原点の不純物を取り除いた。
- ⑤ 濃縮し、無色のオイルを得た。

収量: 0.65 g (1.9 mmol)

収率: 92 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

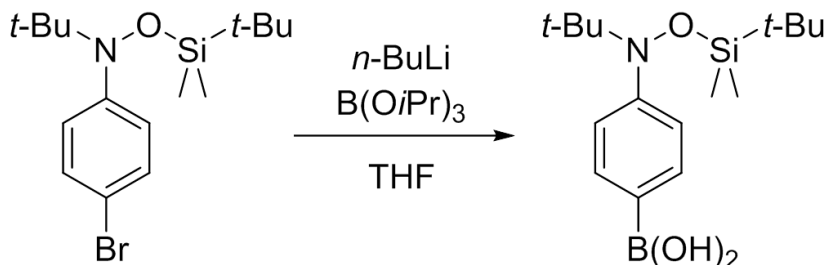
δ -0.14 (br, 6H), 0.88 (s, 9H), 1.05 (s, 9H), 7.10 (br, 2H), 7.32 (d, 2H, J = 8.6 Hz)

[ref. ¹⁰ δ -0.14 (br, 6H), 0.88 (s, 9H), 1.05 (s, 9H), 7.10 (d, 2H), 7.32 (d, 2H)]

4.4. 4-(*N*-*tert*-butyl-*o*-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamino)phenylboronic acid [**4BNOSi**]の合成

11)

<反応>



<試薬>

a) 4BrNOSi	Fw = 340.12	3.55 g (10 mmol)
b) <i>n</i> -BuLi	2.67 M	4.0 mL (11 mmol)
c) triisopropyl borate (0.815 g mL ⁻¹)	Fw = 188.07	2.4 mL (10 mmol)
dry THF		50 mL

<実験操作>

- ① 器具を焼いて窒素置換した。a) を 20 mL の dry THF に溶かして三口フラスコに入れた。さらに dry THF を 30 mL 加えた。
- ② 冷却器で-78°C にして攪拌した。
- ③ b) を滴下した。1.5 h 攪拌した。
- ④ c) を滴下した。ゆっくりと 0°C にしていき、一晩攪拌した。
- ⑤ 飽和 NH₄Cl 水溶液を 7 mL 加えた。1 h 攪拌した。
- ⑥ 水槽に白い固体が析出したため濾過して除いた。
- ⑦ 有機層を分取した。水層からジエチルエーテルで抽出した。
- ⑧ MgSO₄ で脱水し、ショートカラム(酢酸エチル:ヘキサン = 7:3) で不純物を除いた。
- ⑨ 濃縮し無色オイルを得た。しばらく放置すると無色固体が析出した。

収量: 2.75 g (3.5 mmol) 収率: 34%

Mp. 165 ~ 180 °C (lit. 209 ~ 212°C¹¹⁾, 198°C¹¹⁾)

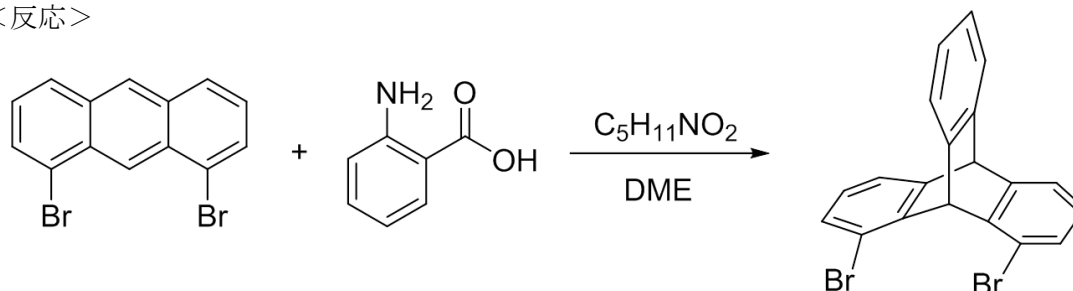
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ -0.12 (br, 6H), 0.91 (s, 9H), 1.10 (s, 9H), 7.60 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz)

[ref. ¹¹⁾ δ -0.11 (br, 6H), 0.91 (s, 9H), 1.10 (s, 9H), 7.26~7.30(d, 2H), 7.58~7.62 (d, 2H)]

4.5. 1,8-dibromotriptycene の合成¹³⁾

<反応>



<試薬>

a) 1,8-dibromoanthracene	Fw = 333.9	0.305 g (0.91 mmol)
b) anthranilic acid	Fw = 137.05	
c) pentyl nitrite	Fw = 117.08	
d) maleic anhydride	Fw = 98.06	0.320 g (3.3 mmol)

<実験操作>

- ① 使用する器具を焼き、a) を入れて窒素置換した。DME 15 mL を入れて攪拌した。
- ② c) 0.3 mL (2.3 mmol) を入れた。還流した。
- ③ b) を 0.285 g (2.1 mmol, in DME 3 mL) をゆっくり滴下した。15 min 攪拌した。
- ④ 室温に戻し、c) 0.3 mL (2.3 mmol) を入れた。再度還流した。
- ⑤ b) を 0.281 g (2.1 mmol, in DME 3 mL) をゆっくり滴下した。
- ⑥ 一晩室温で攪拌した。
- ⑦ TLC で原料が残っていたので c) 0.3 mL (2.3 mmol) を入れた。再度還流した。
- ⑧ b) を 0.285 g (2.1 mmol, in DME 3 mL) をゆっくり滴下した。
- ⑨ 1 h 後、TLC でまだ原料が見られた。
- ⑩ 室温に戻し、c) 0.3 mL (2.3 mmol) を入れた。再度還流した。
- ⑪ b) を 0.303 g (2.2 mmol, in DME 3 mL) をゆっくり滴下した。
- ⑫ 1 h 攪拌し反応を止めた。
- ⑬ NaOH 水溶液 (10%) を 10 mL、メタノール 3 mL を加えた。1 h 攪拌した。
- ⑭ 液体窒素で冷やしてろ過した。ろ物は冷やしたメタノール/水 = 4/1 の溶液で洗浄した。
- ⑮ ろ物と d) を二口フラスコに入れた。triglyme 10 mL を入れて攪拌した。
- ⑯ 15 min 還流した。
- ⑰ 室温に戻し、NaOH 水溶液 (10%) 10 mL を入れた。ろ物は冷やしたメタノール / 水 = 4/1 の溶液で洗浄した。無色固体を得た。

収量: 0.173 g (0.42 mmol) 収率: 46 %

Mp. 289°C (色が変化しただけ)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ 5.43 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 6.87 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 7.05 (m, 2H), 7.21 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.30 (d,

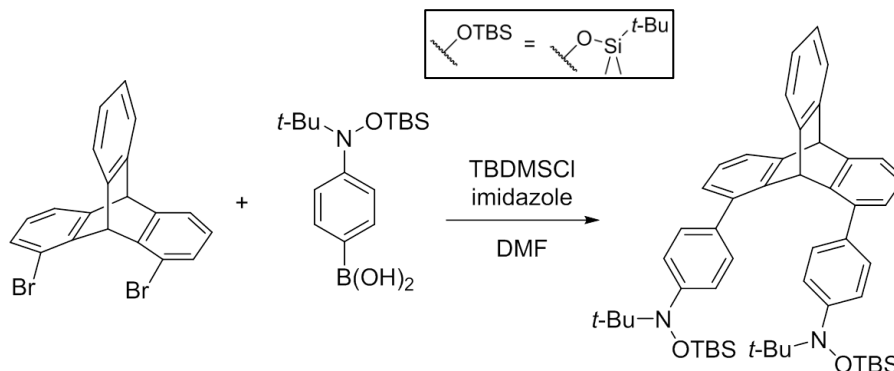
2H, $J = 8.1$ Hz), 7.40 (m, 1H), 7.52 (m, 1H)

[ref. ^{13}C δ 5.46 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 6.88 (t, 2H), 7.06~7.08 (m, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.43 (m, 1H), 7.55 (m, 1H)]

4.6. 1,8-bis{4-(*N-tert*-butyl-*N-tert*-butyldimethylsiloxyamino)phenyl}tritycene

[**pp-trityceneSi**]₂の合成

<反応>



<試薬>

a) 1,8-dibromotriptycene	Fw = 409.93	0.107 g (0.24 mmol)
b) 4BNOSi	Fw = 323.21	0.193 g (0.60 mmol)
c) Pd(PPh ₃) ₄	Fw = 1155.56	0.034 g (0.029 mmol)
d) K ₂ CO ₃	Fw = 138.21	0.131 g (0.95 mmol)
DMF		10 mL

<実験操作>

- ① a) ~ d) を三口フラスコに入れ窒素置換した。DMF を入れて 100°C で 3 日 攪拌 した。
- ② ジクロロメタンとヘキサン混合溶媒で抽出した。蒸留水で数回洗浄した。
- ③ MgSO₄ で脱水後濃縮した。橙色固体を得た。
- ④ ジクロロメタン-ヘキサンにて再結晶を行ない精製した。

粗収量: 0.143 g (0.18 mmol)、粗収率: 73%

Mp. 110°C (decomposed)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ -0.21 (br, 6H), 0.92 (s, 18H), 1.22 (s, 18H), 5.52 (s, 1H), 6.34 (s, 1H), 6.99 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.05 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.13~7.21 (br, 8H), 7.39 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.47 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.66~7.67 (m, 2H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃)

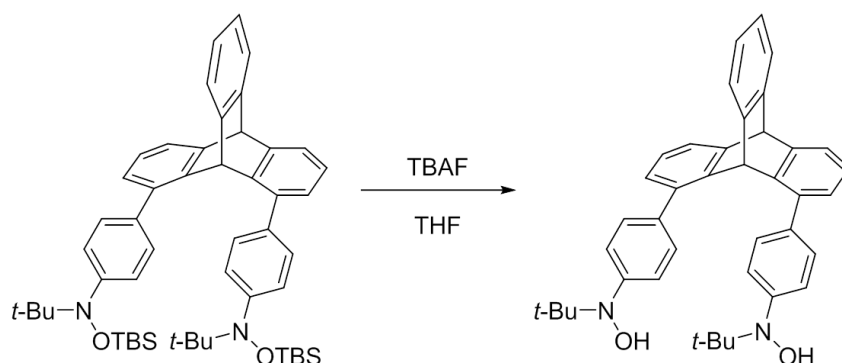
δ 29.97, 60.41, 122.72, 123.20, 123.99, 124.67, 124.76, 125.30, 125.43, 128.20, 128.35, 136.33, 137.60, 143.63, 144.79, 145.71, 147.00

ESI⁺ TOF MS M⁺ = 809.64 (Exact mass = 809.30)

IR 584, 758, 793, 1015, 1198, 1254, 1360, 1465, 2903, 2968, 3850 cm⁻¹

4.7. 1,8-bis{4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phenyl}tritycene [**pp-trityceneNOH**]の合成¹⁴⁾

<反応>



<試薬>

a) pp-trityceneNOSi	Fw = 809.30	0.143 g (0.177 mmol)
b) Bu ₄ N ⁺ F ⁻ (TBAF)	1 M	0.4 mL (0.4 mmol)
dry THF		10 mL

<実験操作>

- ① 器具を焼き、窒素置換した。a) を THF に溶かし加えた。
- ② 氷浴で b) を入れた。30 分攪拌後室温にし、一晩攪拌した。
- ③ 飽和 NH₄Cl 水溶液でクエンチした。重層水で中和しジエチルエーテルを加えて有機層を抽出した。
- ④ MgSO₄ で脱水後濃縮し、茶色オイルを得た。
- ⑤ ジクロロメタン、ヘキサンに溶かしてゆっくり濃縮すると茶色の粉末を得た。

収量: 0.074 g (0.13 mmol)、収率: 73%

Mp. 229°C (decomposed)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ 1.27 (s, 9H), 5.53 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 6.77 (br, 4H), 6.92 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.97 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.05~7.16 (m, 6H), 7.34 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.50 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 9.39 (s, 2H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃)

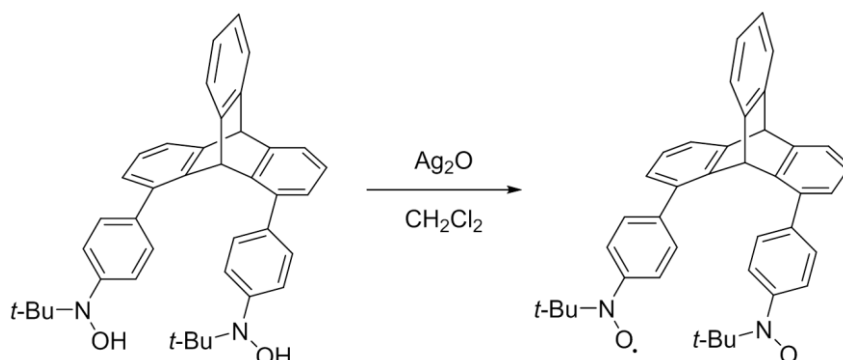
δ 29.97, 60.41, 122.72, 123.20, 123.99, 124.67, 124.76, 125.30, 125.43, 128.20, 128.35, 136.33, 137.60, 143.63, 144.79, 145.71, 147.00

ESI⁺ TOF MS (M+H)⁺ = 581.36 (Exact mass = 581.32)

IR 584, 758, 793, 1015, 1198, 1254, 1360, 1465, 2903, 2968, 3850 cm⁻¹

4.8. 1,8-bis{4-(*N-tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phenyl}tritycene-*N,N'*-dioxyl [pp-tritycene] の合成¹⁵⁾

<反応>



<試薬>

a) pp-trityceneNOH	Fw = 580.77	70 mg (0.12 mmol)
b) Ag ₂ O	Fw = 231.74	0.14 g (0.60 mmol)

<実験操作>

- ① a) を 10 mL のジクロロメタンに溶かし攪拌した。
- ② b) を入れた。1 h 攪拌した。
- ③ 綿濾過し、ジクロロメタン:メタノールで再結晶した。
- ④ 初めに薄橙色の固体を得た。ろ液をさらに冷やし、赤色固体を得た。

収量:14 mg (0.024 mmol)、収率: 20%

Mp. 190°C (decomposed)

ESI⁺ TOF MS (M+H)⁺ = 579.37 (Exact mass = 579.30)

IR 585, 758, 793, 1014, 1185, 1259, 1355, 1464, 2919, 2960 cm⁻¹

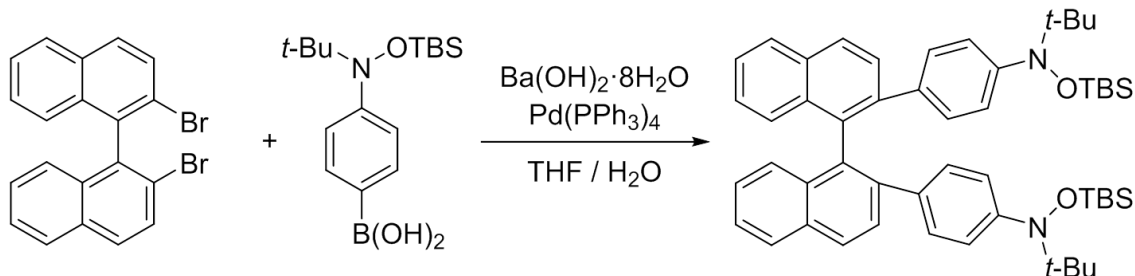
元素分析 実験値(%) C: 81.09, H: 6.39, N: 5.18,

計算値(%) C: 83.01, H:6.62, N: 4.84 (C₄₀H₃₈N₂O₂)

4.9. 2,2'-bis{4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-*tert*-butyldimethylsiloxylamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl

[**pp-binaphthylSi**]¹⁶⁾の合成

<反応>



<試薬>

a) 2,2'-dibromo-1,1'-binaphthyl	Fw = 412.12	0.208 g (0.50 mmol)
b) 4BNOSi	Fw = 323.21	0.635 g (1.96 mmol)
c) Pd(PPh ₃) ₄	Fw = 1155.54	0.059 g (5.98 mmol)
d) Ba(OH) ₂ ·8(H ₂ O)	Fw = 315.47	1.886 g (0.05 mmol)
THF		10 mL
蒸留水		10 mL

<実験操作>

- ① 器具を組み、a) ~ d) を入れて窒素置換した。THF, 蒸留水を入れて攪拌した。
- ② 3日間還流した。
- ③ d)を濾過して除き、ろ液からジクロロメタンで抽出した。
- ④ MgSO₄で脱水後濃縮した。薄黄色のオイルとなった
- ⑤ シリカゲルカラムカラム(展開, ヘキサン:AcOEt = 4:1)で R_f 値 0.2 の分画を分取した。

収量: 0.225 g (0.27 mmol)、収率: 54%

Mp. 100°C (decomposed)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ -0.19 (br, 12H), 0.84 (s, 18H), 0.98 (s, 18H), 6.37 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 6.72 (br, 4H), 7.30 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.39 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.43~7.47 (m, 4H), 7.86 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃)

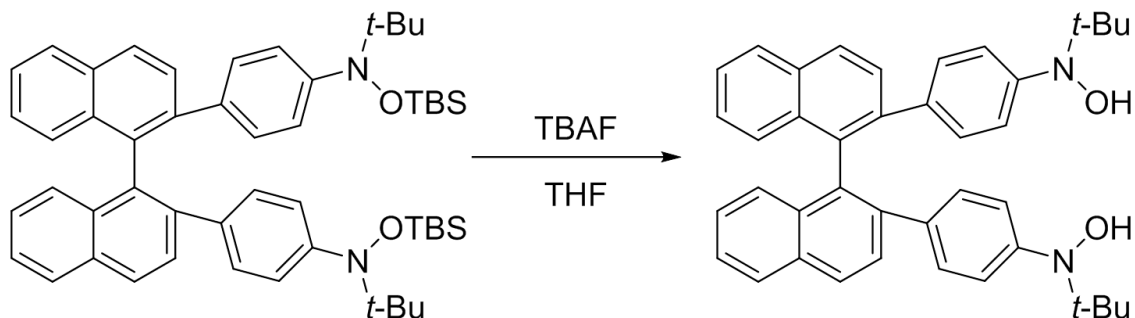
δ -4.53, 17.93, 26.12, 60.75, 123.77, 125.37, 126.41, 127.22, 127.30, 127.47, 127.87, 128.00, 128.10, 128.53, 128.81, 132.25, 134.32, 134.59, 137.78, 139.40, 149.16

ESI⁺ TOF MS M⁺ = 809.64 (Exact mass = 809.30)

IR 577, 778, 815, 832, 1197, 1247, 1460, 1499, 2854, 2927, 2956 cm⁻¹

4.10. 2,2'-bis{4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl [**pp-binaphthylNOH**]の合成¹⁴⁾

<反応>



<試薬>

a) pp-binaphthylSi	Fw = 809.30	0.225 g (0.28 mmol)
b) Bu ₄ N ⁺ F ⁻ (1 M)		1 mL (1 mmol)
dry THF		20 mL

<実験操作>

- ① 使用する器具を焼き窒素置換した。
- ② a) を THF に溶かして加え、攪拌した。
- ③ 氷浴で b) を滴下した。
- ④ 室温で一晩攪拌した。
- ⑤ 飽和 NH₄Cl 水溶液でクエンチし、重層水で中和した。THF で抽出した。
- ⑥ MgSO₄ で脱水後濃縮した。茶色のオイルとなった
- ⑦ ジクロロメタンを加えると薄桃色固体が析出した。

収量: 63 mg (0.108 mmol), 収率: 40%

Mp. 216°C (decomposed)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ 1.08 (s, 18H), 6.33 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 6.76 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 7.32 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 7.40 (m, 4H), 7.48 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 7.32 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.94 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz)

¹³C NMR (126 MHz, DMSO)

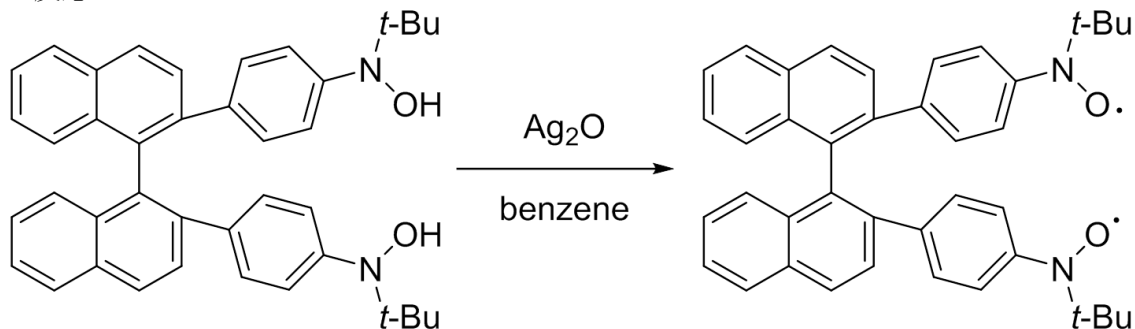
δ 26.33, 59.80, 120.29, 120.56, 123.31, 125.15, 127.74, 127.95, 128.55, 128.79, 128.84, 132.38, 132.97, 133.79, 136.90, 138.26, 138.99, 139.10

ESI⁺ TOF MS (M+H)⁺ = 581.36 (Exact mass = 581.32)

IR 575, 682, 753, 815, 1021, 1110, 1172, 1359, 1498, 1605, 2904, 2979, 3851 cm⁻¹

4.11. 2,2'-bis{4-(*N*-*tert*-butyl-*N*-hydroxylamino)phenyl}-1,1'-binaphthyl-*N,N'*-dioxyl
[pp-binaphthyl]の合成¹⁵⁾

<反応>



<試薬>

a) pp-binaphthylNOH	Fw = 580.77	33 mg (0.057 mmol)
b) AgNO ₃	Fw = 169.87	1.23 mg (7.2 mmol)

<実験操作>

- ① b) を水に溶かし NaOH を入れ Ag₂O を作った。
- ② a) を 5 mL のベンゼンに溶かして攪拌し、Ag₂O を入れた。
- ③ 3 h 攪拌した。
- ④ 綿濾過し濃縮して赤色オイルを得た。
- ⑤ ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶し、赤色結晶を得た。

収量: 15 mg (0.026 mmol), 収率: 46%

Mp. 211°C (decomposed)

ESI⁺ TOF MS (M+H)⁺ = 579.36 (Exact mass = 579.30)

IR 568, 698, 755, 817, 1020, 1103, 1188, 1354, 1495, 1608, 2923, 2960 cm⁻¹

元素分析 実験値(%) C: 75.01, H: 7.09, N: 4.33,

計算値(%) C: 75.92, H: 7.01, N: 4.43 (C₄₀H₃₈N₂O₂ + 3H₂O)

5. 参考文献

- 1) (a) N. Ishii, T. Ishida, T. Nogami, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3837; (b) R. Clèrac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12837; (c) H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6974; (d) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, *202*, 704; (e) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, *378*, 701.
- 2) (a) S.M.J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L. Brunel, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5329; (b) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694.
- 3) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *186*, 401.
- 4) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4227.
- 5) (a) Y. Homma, A. Okazawa, T. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 3120; (b) S. Osada, N. Hirokawa, T. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *68*, 6193.
- 6) (a) K. Koide, T. Ishida, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 194; (b) H. Nishimaki, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9598.
- 7) T. Konno, H. Kudo, T. Ishida, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 7813.
- 8) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- 9) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6190.
- 10) Y. Liao, C. Xie, P. M. Lahti, R. T. Weber, J. Jiang, and D. P. Barr, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5176. B. Borobia, P. Guionneau, H. Heise, F. H. Kçhler, L. Ducasse, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, S. -P. Golhen, L. Ouahab, and J. -P. Sutter, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1.
- 11) M. basket, A. P-Filho, N. F. Oliveira, Jr., A. Chandrasekaran, J. T. Mague, P. M. Lahti., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5060.
- 12) L. M. Field and P. M lahti, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 15.
- 13) N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866.
- 14) O. Grossman and D. Gelman, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 6.
- 15) A. R. Forrester, J. Henderson and P. Stuart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, Organic and Bio-Organic Chemistry*, **1981**, *4*, 1165.
- 16) M. Juricek, H. Brath, P. Kasak and M. Putala, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 5279.
- 17) (a) G. Kurosawa, T. Ishida and T. Nogami, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *392*, 74; (b) K. Inoue, N. Koga and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9803.
- 18) 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.

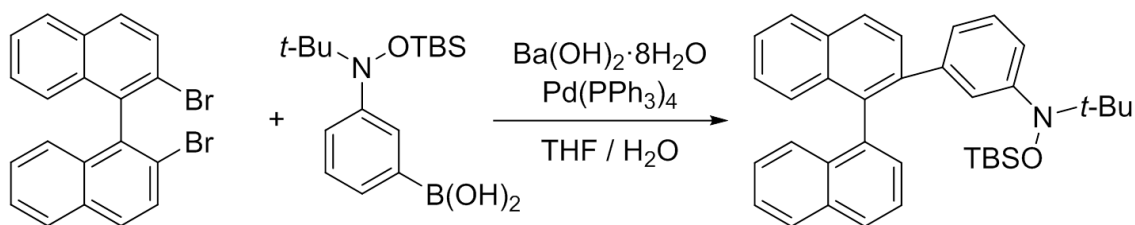
- 19) *Chem3D Ultra, version 8.0*, CambridgeSoft Corporation, MA 02140, USA, **1985**.
- 20) a) 小泉 直樹, 学士論文, 電気通信大学 **2016**. b) N. Koizumi and T. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 2804.
- 21) *WINEPR SimFonia, version 1.25*, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1994**.
- 22) 講談社 実用 ESR 入門-生命科学へのアプローチ 石津和彦編
- 23) B. Bleaney and D. K. Bowers, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A*, **1952**, 214, 451.
- 24) *Crystal Structure, Version 4.0*, Rigaku/MSK, The woodlands, TX 77381, USA, **2010**.
- 25) O. Grossman and D. Gelman, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 6.
- 26) S. M. Kilyanek, X. Fang, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **2009**, 28, 300.
- 27) Y. Uchimura, T. Takeda, R. Katoono, K. Fujiwara and T. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 4010.

6. 付録

mm-誘導体の合成と、新規スペーサー骨格について

本論文では、pp-誘導体の合成と測定について報告した。卒業研究においては同時に mm-誘導体の合成を行っている。本論文で使用したスペーサーにおいても mm-誘導体の合成は理論上可能である。しかしながらこれまでに最終化合物まで至ってはいない。本付録ではその合成について報告する。また、ヒンジ型、蝶番型のスペーサーについては様々な可能性がある。考える新規スペーサー骨格についても本付録にて記載する。

mm-誘導体の合成には、4 節. 実験の部の 4.1.および 4.2.で報告した **3BNOSi** をカップリングに用いる方法が期待されていた。これまでに **binaphthyl** 骨格とのカップリングを試みたが、結果として、2つの **3BNOSi** をカップリングするには至らなかった。合成は以下の経路で行なった(スキーム 4)。



スキーム 6-1 **m-binaphthyl** の合成

図のように、片側の Br には鈴木カップリングが成功し、Ar 基がカップリングしたが、もう片側の Br は H に変化していた。これは ¹H-NMR と質量分析から明らかとなった。tritycene 骨格での合成においても、良い結果は得られていない。

これまでに反応時間を変化させる、濃度を変化させるといった方法や、触媒、塩基を変える、禁水条件にするといった方法もとってきたが、試行回数は未だ少なく、成功には至っていない。この経路での反応を成功させるためには、条件を吟味する必要がある。

別のアプローチとして、母骨格側をボロン酸にする方法 (xanthene 系経路²⁰) や、母骨格の Br を I に変え、プロモフェニルボロン酸とカップリングを行なう方法(naphthalene 経路²⁰) 等が考えられる。mm-誘導体の合成は xanthene 骨格ですでに成功しているため、前者の方法は非常に有効であると考えられる。m-誘導体は p-誘導体に比べフェニル基周りが嵩高くなるため、より単純な構造からカップリングしていくことが必要とされる可能性がある。

これまでの結果から、ヒンジ型スペーサーにおいては非常に精密な距離の調整が、蝶番型骨格についてはより多くの実験データが必要とされるといえる。ヒンジ型スペーサーにおいては、置換部位の距離が naphthalene 骨格のものよりも長く、tritycene 骨格のものよりも短いことが最低条件である。これを満たすことのできる分子としては、biphenylene 骨格²⁶⁾や、4,5-位をメチレン鎖で繋いだ naphthalene 骨格²⁷⁾などが挙げられる。特に biphenylene 骨格においては、低収率ながらビスヒドロキシシリアミン化合物の単離に成功している。

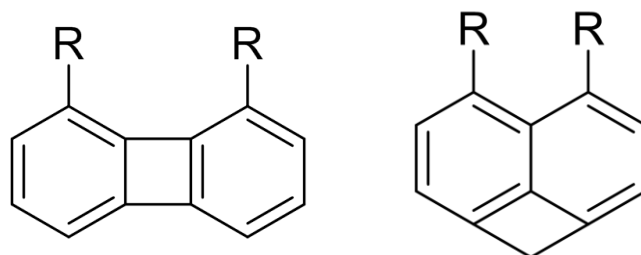


図 6-1 biphenylene 骨格(左)²⁶⁾と 4,5-位をメチレン鎖で繋いだメタノ naphthalene 骨格(右)²⁷⁾

蝶番型スペーサーについては、現在のところフェロセン骨格が考えられる。フェロセンの五員環は自由回転可能な柔軟性のある骨格であり、binaphthyl 同様に溶液相での物性変化に加え、固体における物性も期待される。フェロセンはビス(ピナコール)体 (1,1'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1',3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocene: TCI; B3501) が市販されているため、卒業研究における xanthene と同系統の合成経路で目的物を得られると期待される。

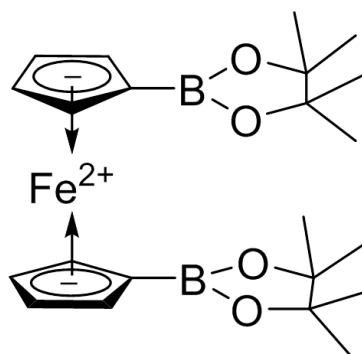


図 6-2 ビス(ピナコール)フェロセン

今後の展望を兼ね、この修士論文を後輩が参考にする際の標となることを期待し、付録としてここに記載した。

第二章

Ln-TEMPO 錯体の HF-EPR 測定による相互作用の定量

1. 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¹⁾。SMM は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、Mn12核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ により始まった²⁾。

SMMをはじめとする分子磁性体は、有機化合物を配位子として用いるためさまざまな分子設計により、機能的な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 $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^- \cdot \text{TBA}^+$ (Pc = dianion of phthalocyanine; $\text{TBA}^+ = \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$)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³⁾。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⁴⁾。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。この交換相互作用は二重井戸型のポテンシャルのアップスピンとダウンスピンの基底準位をずらし、量子トンネリングによる緩和を抑えることが期待される。しかしながら、2pスピンを加えることにより電子の存在可能な準位が増え、量子トンネリングを誘発するという可能性も指摘されている⁵⁾。

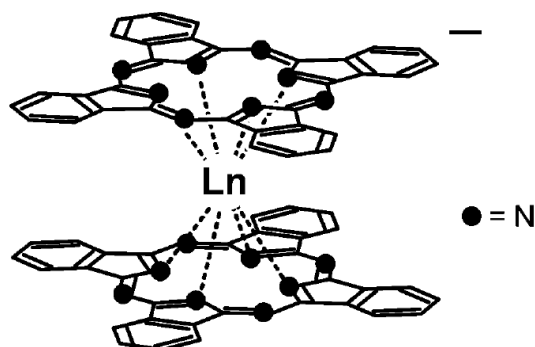


図 1-1 ダブルデッカー型錯体

1.2. 目的

これまでの研究で、希土類とニトロキシドを組み合わせた **SIM** が興味深い物性を示すと報告されている⁶⁾。中でも $\text{Ln} : \text{Rad} = 1:2$ の錯体が合成の簡易性から多く報告されてきた。3つのスピン源を持つ化合物は、磁気特性の解析が複雑になり困難であるということがデメリットであった。そこで、 $\text{Ln} : \text{Rad} = 1:1$ の錯体を合成することで、 Ln-Rad 間の相互作用について定量し、より複雑な化合物の解析の足掛かりとすることが考えられた。

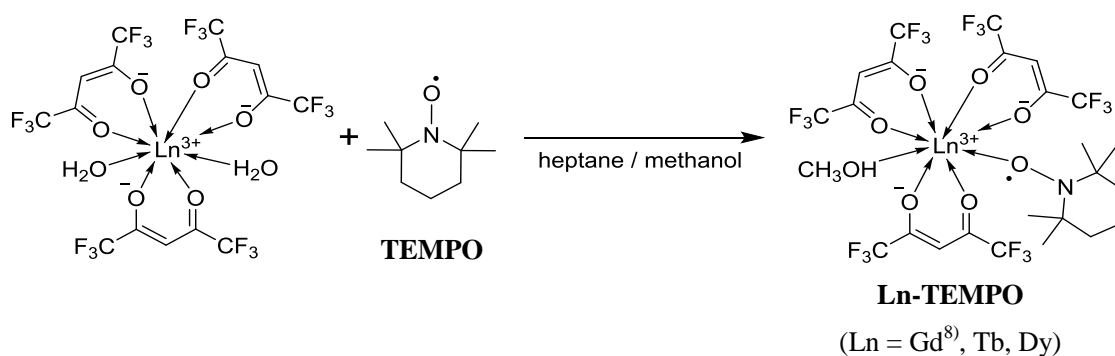
本論文では $\text{Ln}(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy})$ と TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl)を用いて錯体を合成し、その物性測定とその解析について議論する。合成は古くから知られる $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ⁷⁾ と市販されている TEMPO を用いる。単純な組み合わせではあるが未知の化合物であり、本分野において新たな知見を得られることが期待される。Tb, Dy の錯体においては東北大学金属材料研究所の野尻教授の協力のもと、HF-EPR 測定を行ない、その交換相互作用の定量を試みた。

2 節において、合成の部と測定結果を示した。3 節において化合物の考察を行なった。4 節には詳細な実験操作を記した。

2. 結果

2.1. 合成

Ln の hfac (hexafluoroacetylacetonate) 塩をヘプタン/メタノール溶媒中で共沸脱水させたのち、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl)を1等量加えることで、目的とする Ln-TEMPO 錯体を合成した。Gd 錯体については既知化合物である⁸⁾。



スキーム 2-1 Ln-TEMPO の合成経路

本研究では、メタノールとの共沸脱水を行なうことにより配位している水を除き、代わりにメタノールを配位させている。この背景としては、Ln-TEMPO-H₂O 錯体が非常に細かな結晶になることや Ln:TEMPO = 1:2 の化合物が多量に合成されてしまうという点から、構造の解析や高純度の固体を得ることが困難であったことが挙げられる。共沸脱水法は中村氏が考案した合成法⁹⁾であるが、これに従うことによって効率よく Ln:TEMPO = 1:1 の錯体が合成できた。

2.2. 測定

2.2.1. X線構造解析

100 KにおいてX線構造解析を行なった。**Gd-TEMPO**は中村氏の修論にて報告されている⁹⁾。結晶学的に独立な一分子であった。LnにhfacとメタノールとTEMPOが配位しており、組成中の成分の比は1:3:1:1であった。

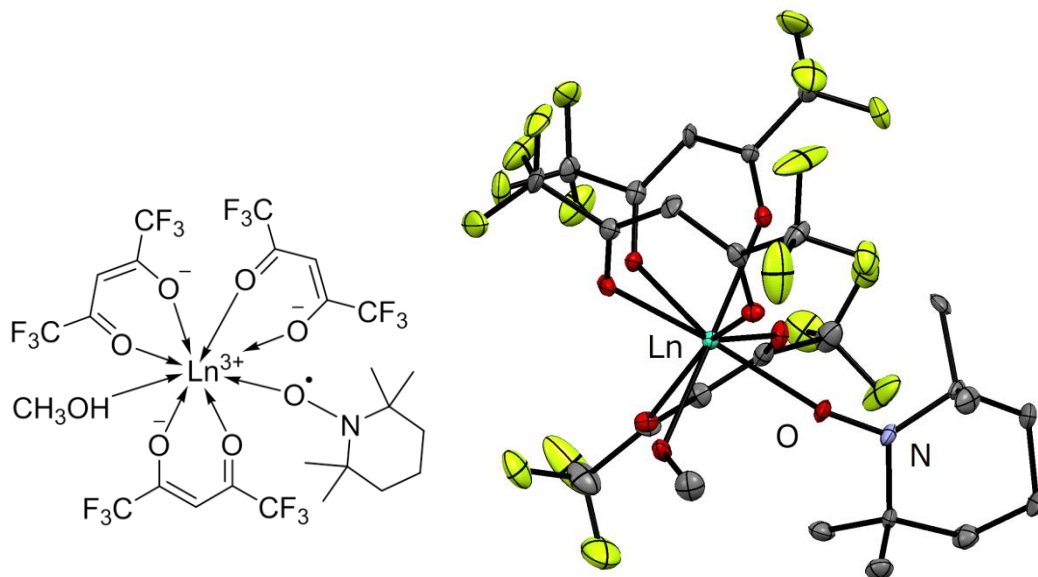


図 2-1 Ln-TEMPO の構造式(左)および X 線構造(右)、本図は Ln = Tb の ORTEP。
水色: Ln, 黄色: F, 赤: O, 青: N, 灰色: C, 楕円 50%, 水素原子を省略した。

表 2-1 Ln-TEMPO のセルパラメータ

Compounds	Gd-TEMPO ⁸⁾	Tb-TEMPO	Dy-TEMPO
Formula	$C_{25}H_{25}LnF_{18}NO_8$		
Crystal system	monoclinic		
Space group	$C2/c$		
$a/\text{\AA}$	18.070(4)	18.069(8)	18.038(8)
$b/\text{\AA}$	17.067(4)	17.101(6)	17.069(6)
$c/\text{\AA}$	23.476(5)	23.487(18)	23.477(15)
$\beta/^\circ$	110.149(10)	110.079(4)	110.060(4)
$V/\text{\AA}^3$	6797(3)	6816(7)	6790(6)
Z	8		
$R(F)$ (all data)	0.0625	0.0515	0.0576
T/K	100		

2.2.2. 磁気測定

Tb および Dy-TEMPO 錯体について、1.8 K で磁化測定を行なった(図 2-2)。飽和磁化の理論値は以下の式 1 によって計算される。飽和値を概算することで J^Z を予想することができる。Tb の飽和磁化を $8 N_A \mu_B$ 、Dy の飽和磁化も $8 N_A \mu_B$ と概算すると、Tb の J^Z は最大の 6 と見積もられたが、Dy の J^Z は 11/2 と予想される。

$$M/N_A \mu_B = g_{Ln} \cdot J_{Ln}^Z \pm g_{Rad} \cdot S_{Rad} \quad (\text{式 1})$$

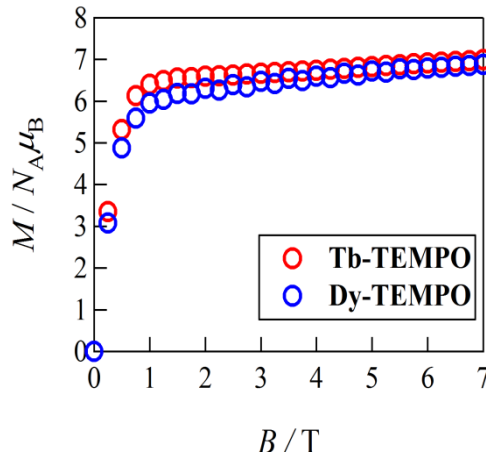


図 2-2 Ln-TEMPO の磁化測定

また、中村氏の修士論文⁹⁾より、Gd-TEMPO 錯体の直流磁化率測定の結果を示す(図 2-3)。

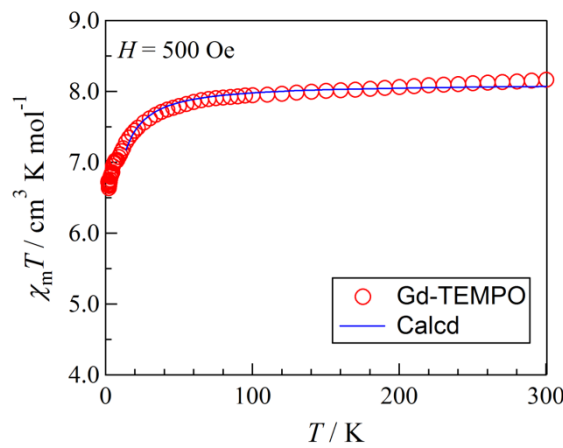


図 2-3 Gd-TEMPO の磁化率測定⁹⁾

以下のハミルトニアンから式 2 を導出して相互作用を定量したところ、 $J/k_B = -1.8 (1) \text{ K}$, $g = 1.983 (4)$ となった。

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

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

2.2.3. HF-EPR 測定

東北大学金属材料研究所にて、HF-EPR(High-Field Electron Paramagnetic Resonance)測定を行なった。試料はテフロン製の капсуルに詰めた。測定は 4.2 ~ 50 K、磁場は最大で約 30 T までの範囲で行なった。

2.2.3.1. Tb-TEMPO

各周波数において、4.2 K から 50 K にかけて温度変化を観測した(図 2-4)。磁場の増加と減少の両方で観測された吸収をピークとみなした。各ピーク(*)が温度の上昇とともに小さくなっていることが観測された。したがってこれらのピークは基底状態に帰属されると考えられる。

5 T 未満の領域には複雑な吸収が観測されたこれは $\Delta m_s = 1/2$ とみなしたときの g 値とすると非常に大きなものとなるため、($g \geq 3$) 希土類イオンに帰属される。温度変化と周波数変化に伴う吸収の変化が複雑であるため、今回の解析では考慮しないこととした。

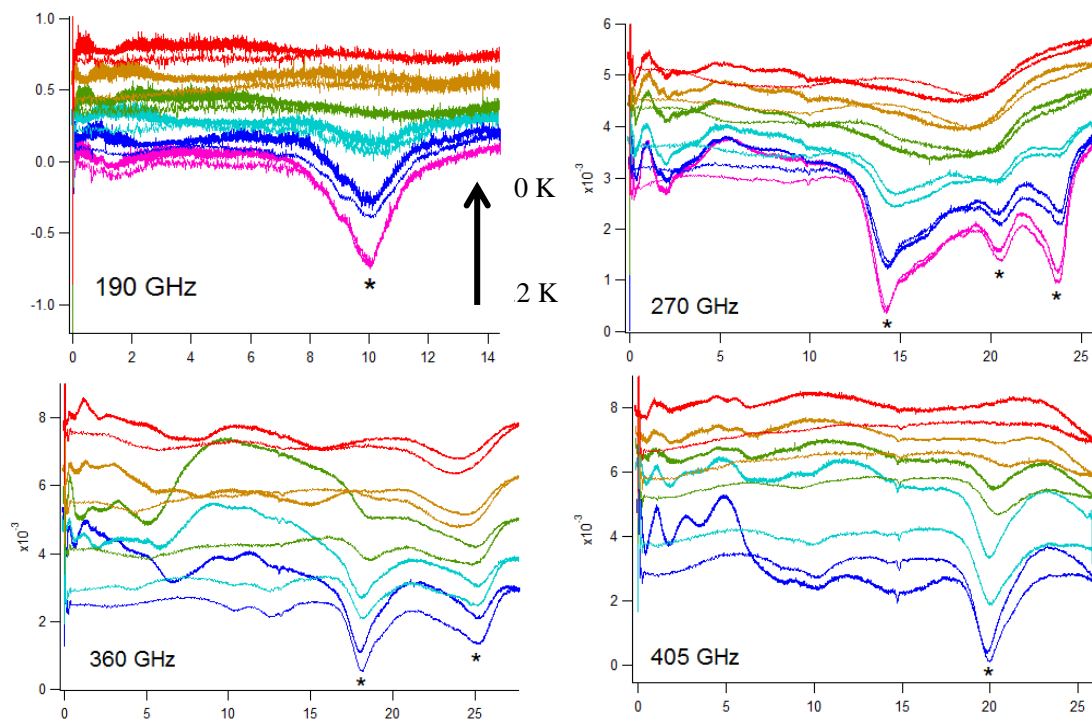


図 2-4 Tb-TEMPO の HF-EPR 測定温度変化

各スペクトルは縦軸にオフセットした

各周波数を縦軸にとり、周波数 vs 磁場ダイアグラムを示した(図 2-5)。簡略のため磁場の増加過程のみとした。ピークを直線近似し、その傾きと切片から g 値と相互作用定数を求めた。 $g = 2$ のラインは緑の点線で示した。

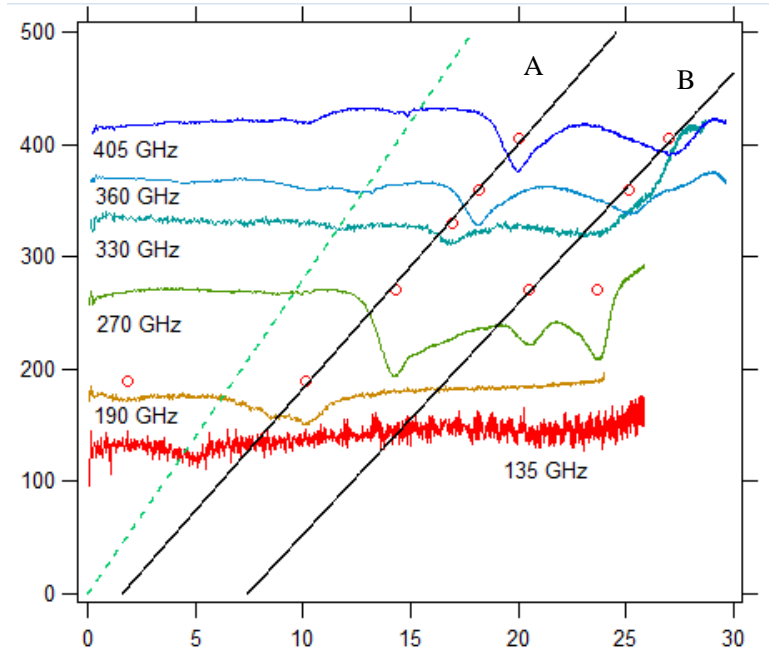


図 2-5 Tb-TEMPO の HF-EPR 測定周波数ダイアグラム
各周波数で測定されたスペクトルを重ね書きした

g および交差磁場は A: $g = 1.55(5)$, $H_C = 1.6(5)$ T, B: $g = 1.47(8)$, $H_C = 7(1)$ T となった。Tb の J^z は一般に 6 とされるが、エネルギー的にやや大きな準位が基底に混ざることがある¹⁰⁾。そのため今回の系でも 2 本の直線が引けたと考えられる。磁化測定の結果から Tb の基底 J^z は 6 であると仮定し、最大の交差磁場である B の直線から相互作用を定量すると $2J/k_B = -1.219$ K となった。計算は式 3 に従った。

$$\hat{H} = -J(\hat{J}_{Ln}^z \cdot \hat{S}_{Cu}) + \mu_B H (g_{Ln} \cdot \hat{J}_{Ln}^z + g_{Cu} \cdot \hat{S}_{Cu})$$

$$H = H_C \text{ において } E_{\text{Ferro}} = E_{\text{Antiferro}}$$

$$-J \left(J_{Ln}^z \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H_C \left(g_{Ln} \cdot J_{Ln}^z + g_{Cu} \cdot \frac{1}{2} \right) = -J \left(J_{Ln}^z \cdot -\frac{1}{2} \right) + \mu_B H_C (g_{Ln} \cdot J_{Ln}^z + g_{Cu} \cdot -\frac{1}{2})$$

$$J/k_B = \frac{H_C \cdot g_{Cu} \cdot \mu_B}{J_{Ln}^z \cdot k_B} \quad (\text{式 3})$$

270 GHz の高磁場において、強い吸収が観測された。また 360 GHz の 30 T 付近に吸収と考えられるピークが存在した。このピークは温度変化の観測からも基底からの遷移と帰属される。今回はピークトップが観測されなかったため、解析には至らなかったが、さらに他の準位が混ざっている可能性が示唆される。

2.2.3.2. Dy-TEMPO

各周波数において、4.2 K から 50 K にかけて温度変化を観測した(図 2-6)。磁場の増加と減少の両方で観測された吸収をピークとみなした。各ピーク(*)が温度の上昇とともに小さくなっていることが観測された。したがってこれらのピークは基底状態に帰属されると考えられる。

2 T 付近や、20 T 付近に細かな吸収ピークが観測された。Tb-TEMPO と同様、低磁場側のピークは希土類イオンに帰属される。温度変化と周波数変化に伴う吸収の変化が複雑であるため、今回の解析では考慮しないこととした。高磁場側のピークは強度が他と比べて非常に小さいことと、傾きが緩やかで g 値が大きく異なるため解析には至らなかった。

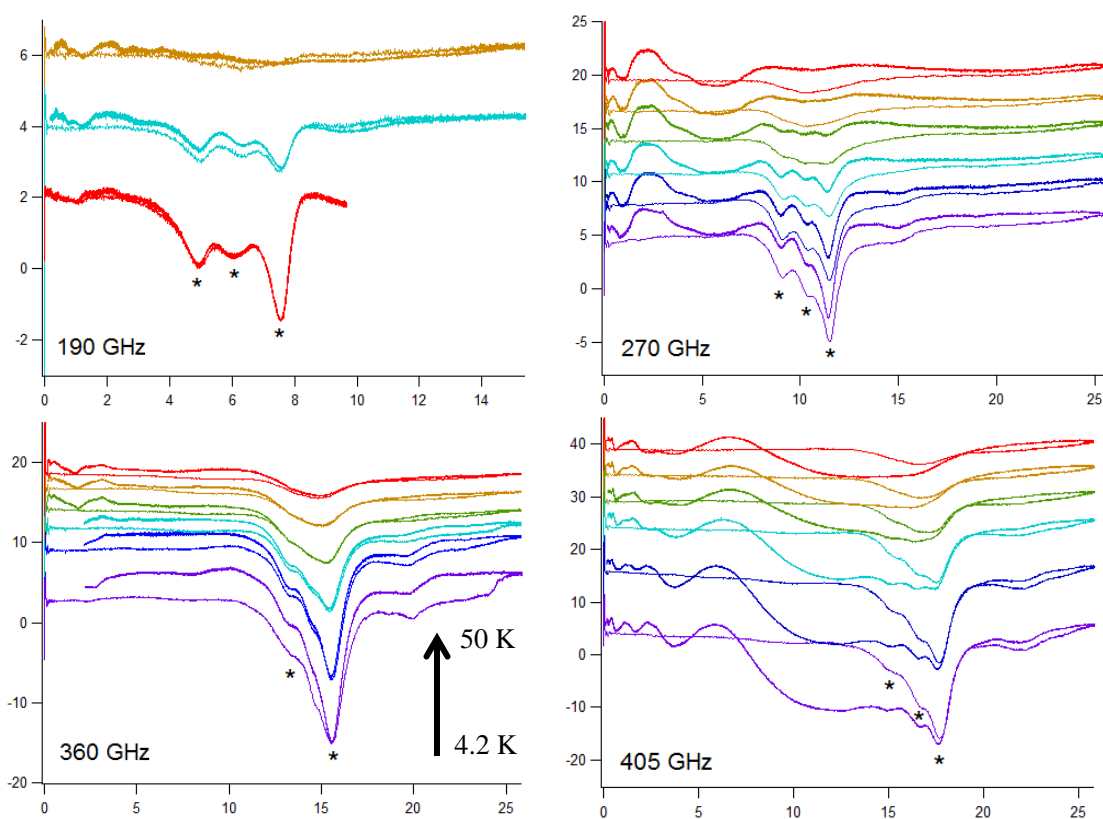


図 2-6 Dy-TEMPO の HF-EPR 測定温度変化
各スペクトルは縦軸にオフセットした

各周波数を縦軸にとり、周波数 vs 磁場ダイアグラムを示した(図 2-7)。簡略のため磁場の増加過程のみとした。ピークを直線近似し、その傾きと切片から g 値と相互作用定数を求めた。 $g=2$ のラインは緑の点線で示した。

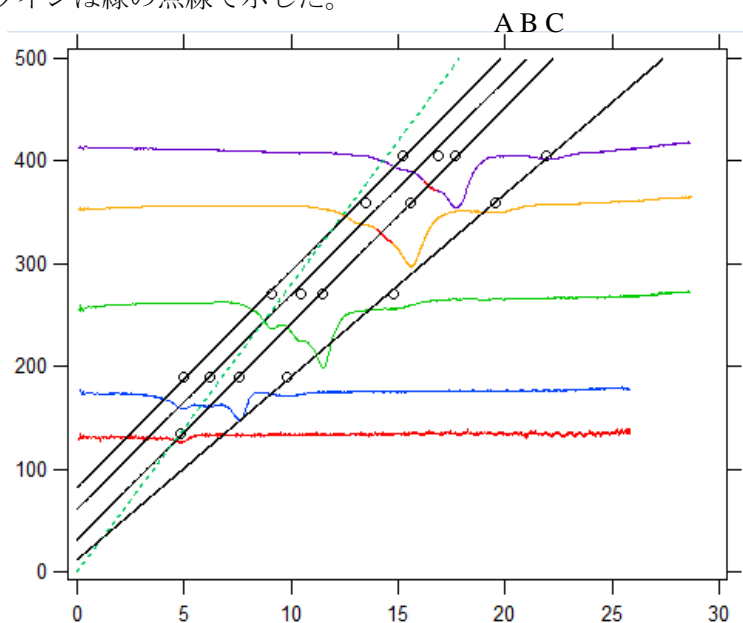


図 2-7 Dy-TEMPO の HF-EPR 測定周波数ダイアグラム
各周波数で測定されたスペクトルを重ね書きした

g および交差磁場は A: $g = 1.51(6)$, $H = -3.9(5)$ T、B: $g = 1.5(1)$, $H = -3(1)$ T、C: $g = 1.50(1)$, $H = -1.5(1)$ T であった。Dy も Tb と同様に基底 $15/2$ 以外の準位が混ざることがあり¹¹⁾、このような平行な直線が並んだと考えられる。磁化測定の結果から、 $11/2$ の準位を含む可能性が考えられる。

交差周波数 f_c の比から J^z を求める解析法を利用し、A~C の J^z の見積もりを試みた。

A と B の交差周波数の比は A と B に帰属される J^z の比に等しくなる。したがって、交差周波数の比と J^z の比を比較することによって J^z を見積もることができる。

以上の原理に従って相互作用を計算し、以下の表 2-2 にまとめた。計算は式 3 に従った。

表 2-2 Dy-TEMPO の相互作用定数の定量

	f_c (GHz)	f_c / f_c'	J^z	$J^z / J^{z'}$	J/k_B (K)
A	82	1.3	15/2	1.4	0.70
B	61		11/2		
C	31	2.0	5/2	2.2	0.81

3. 考察

中村氏の修士論文⁹⁾と照らし合わせ、**Ln-TEMPO** の磁氣的相互作用について以下にまとめた (表 3-1, 図 3-1)。Gd、Tb 錯体においては反強磁性的相互作用を示したが、Dy 錯体においては強磁性的相互作用を示した。一般的に原子番号の増加とともに相互作用が小さくなる傾向にある。しかしながら今回の錯体においては Dy 錯体において相互作用の符号の反転が観測された。

表 3-1 Ln-TEMPO の相互作用定数と J^Z

Ln	$J k_B^{-1} / K$	J^Z
Gd	-1.8(1)	-
Tb	-1.2	6 (max)
Dy	+0.73	11/2

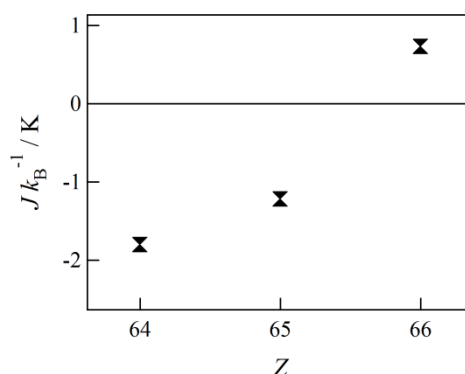


図 3-1 Ln-TEMPO の相互作用定数と原子番号の相関

これまでも原子番号の増加とともに相互作用の符号が反転する挙動が報告されている¹¹⁾。その中で Ln 周りの結合長や結合角の変化に起因しているものがあつた。そのため **Ln-TEMPO** についてもそれらの情報を調査し、以下にまとめた(図 3-2)。

原子番号の増加とともに、Ln-O の結合長は短くなっていた。TEMPO, メタノール、hfac すべての配位結合について同様の挙動を示した。これは原子核が大きくなり、結合が強くなっていることに起因するものと考えられる。一方で原子番号の増加とともに \angle Ln-O-N の大きさは増加していった。

過去の Ln-Ni 錯体¹²⁾では符号の反転した Dy 錯体において、結合長に特異な変化が見られたが、今回の錯体ではそのような挙動は見られなかった。本論文で報告した以外の Ln(Ho, Er, Sm etc.)を用いた錯体についても今後比較を行なう必要がある。

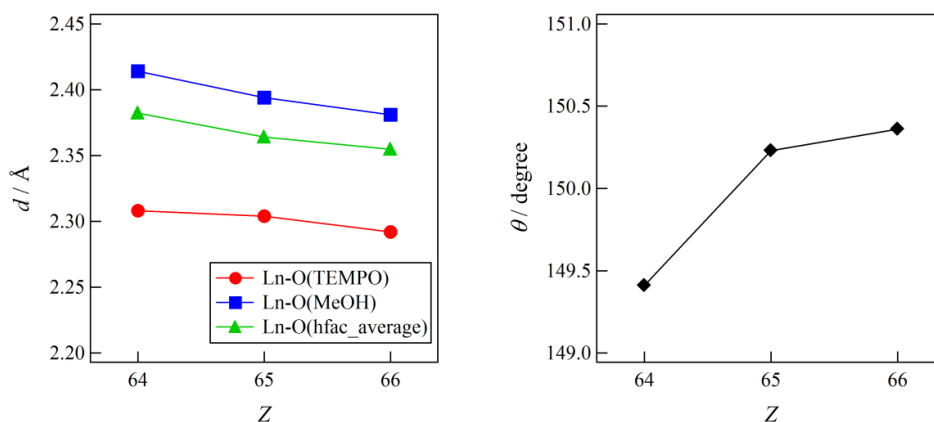


図 3-2 Ln-TEMPO の Ln-O 結合長(左)および \angle Ln-O-N 結合角(右)と原子番号の相関

結晶構造とは別の要因として、Ln の基底準位による電子状態の差が考えられる。図 3-3 はフタロシアニン錯体の Ln のエネルギー準位と、各 J における 4f 電子の波動関数を可視化したものである¹³⁾。フタロシアニン錯体においては Dy の基底 J は最大の 15/2 ではなく 13/2 であった。Ln-TEMPO においては、Tb の J は最大の 6、Dy の J は 11/2 と推察された。また、これらのローブの形を比較してみると、Tb では z 軸方向につぶれた球体のような形であるが、Dy はつぶれているのではなく z 軸方向にとがっているような形になっている。このように電子の状態が、わずかとはいえ異なるため、ラジカルとの相互作用にも影響が出る可能性がある。特に今回は結晶構造が同型のため、同じ配位の仕方であると言えることから、中心金属の電子状態の差は顕著に現れたとも考えられる。

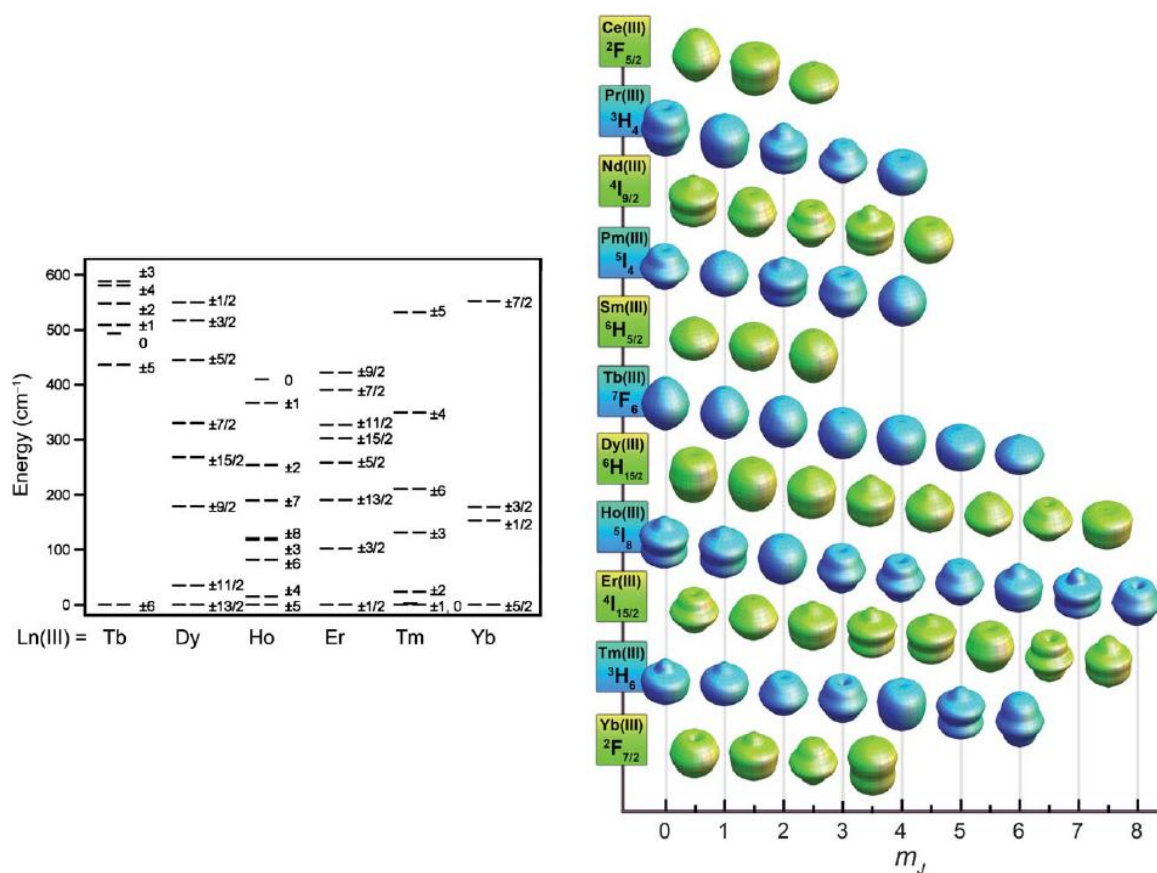
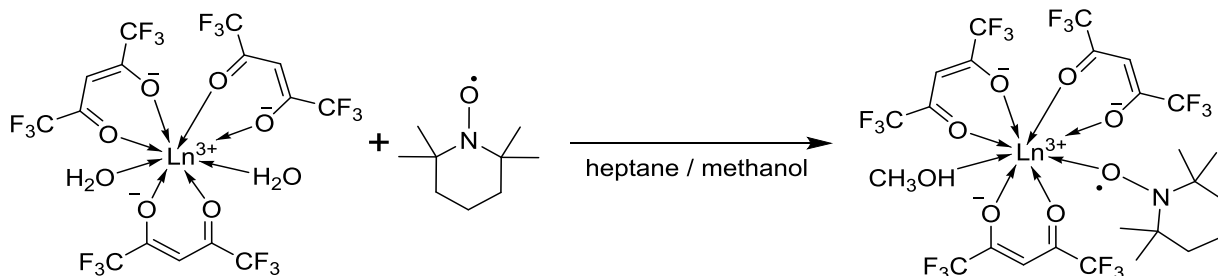


図 3-3 Ln-フタロシアニン錯体のエネルギー準位図(左)¹³⁾と 4f 電子のスピン密度分布図(右)¹³⁾

4. 実験の部

<反応>



<試薬>

Ln = Tb	a) [Tb(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂]	Fw = 816.1	162 mg (0.20 mmol)
	b) TEMPO	Fw = 156.3	34 mg (0.22 mmol)
Ln = Dy	a) [Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂]	Fw = 819.7	173 mg (0.21 mmol)
	b) TEMPO	Fw = 156.3	37 mg (0.24 mmol)

<実験操作>

- ① a)を 20 mL のメタノールに溶かし、これに *n*-ヘプタン 30 mL を加え、共沸した。
- ② b)を 2 mL のジクロロメタンに溶かし、①の溶液が 10 mL 程度になったところで加えた。
- ③ 溶液が 2~3 mL になったところで、加熱を止め、綿濾過して冷蔵庫に静置した。
- ④ 黄色結晶を得た。

収量:	Tb: 63 mg (0.065 mmol), 33%	mp. 83 ~ 86°C
	Dy: 45 mg (0.046 mmol), 22%	mp. 80 ~ 85°C

セルパラメータが中村氏の修論の **Gd-TEMPO** と一致したため、目的物と判断した。

5. 参考文献

- 1) J. D. Rinehart, M. Famg, W. J. Evans and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14236.
- 2) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, **1993**, *365*, 141.
- 3) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694.
- 4) R. Murakami, T. Ishida, S. Yoshii and H. Nojiri, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13968.
- 5) (a) T. Fukuda, K. Matsumura and N. Ishikawa, *Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 10447.; (b) E. M. Pineda, N. F. Chilton, F. Tuna, R. E. P. Winpenny and E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5930.
- 6) T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri and T. Ishida, *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 860.
- 7) M. F. Richardson, W. F. Wagner and D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, *30*, 1275.
- 8) T. Nakamura and T. Ishida, *AIP, Conf. Proc.*, **2015**, *1709*, 020016.
- 9) 中村 健志, 修士論文, 電気通信大学 **2014**.
- 10) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii and H. Nojiri, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13609.
- 11) R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri and T. Ishida, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2110.
- 12) A. Okazawa, T. Shimada, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 13351.
- 13) J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 2078.

第三章

サレン型シッフ塩基をメタロリガンドとして用いた
希土類(III)-銅(II)錯体の磁氣的性質と構造磁性相関の研究

1. 導入

1.1. 序論

二核以上の複数の金属を含む錯体の中には興味深い磁気特性を示すものが報告されており¹⁾、その錯体の合成に際してメタロリガンドが戦略的に使用されてきた²⁾。特に、対称的に二重結合したサレン型シッフ塩基由来の単核キレート錯体は、分子磁性体において異種金属錯体のメタロリガンドとして多く報告されている³⁾。例えば、ジフェノキシド架橋 $\text{Gd}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ 錯体においては強磁性的相互作用を報告しており、そのほかのランタノイドイオン(Ln: Tb, Dy, Ho, Er)においては、強い異方性と組み合わせることで大きな基底スピンを有するために注目されている⁴⁾。Ln をベースにした錯体は単分子磁石(SMMs)や磁気冷凍材料の生成においても興味深い⁵⁾。このような分野においては高いブロッキング温度や、高い磁化反転のエネルギー障壁を達成することを目標としており、錯体の対称性、配位子場、配位構造、異方性交換カップリングを変化させるといった多くのアプローチが展開されている。

1.2. 目的

本研究においては、二重結合したサレン型 N_2O_2 供与シッフ塩基をメタロリガンドとして使用した。これまでの対称的なものと異なり、非対称型のリガンドにすることによって Cu の歪みを促し異方性を持たせることで、SMM 性能の変化や改良が期待される。本論文の Cu は 5 配位構造をとっており、異方性を持つことが考えられる。また、異方性を持つ 3d 金属と Gd からなる SMMs について前例⁶⁾がある。しかし、Cu との組み合わせによる SMMs は調べた限りでは報告されていない。本研究においては先に述べた理由から等方的な Gd イオンを用いた錯体においても、磁気測定を行なう価値があり、Gd-Cu による SMM として期待される。さらに、これまでの研究においては、Ln-O-Cu の二面角に依存して相互作用が変化することが報告されており⁷⁾、本論文でもその定量を行なった。加えて、HF-EPR 測定によって異方性の大きい Ln 錯体の相互作用についても定量を試みた。

2 節において、化合物の紹介を行なった。本論文の化合物はインドのカルカッタ大学で合成されたものである。合成及び X 線構造解析は先方で行われたものを報告した。3 節において、本大学で行なった磁気測定および、東北大学金属材料研究所、野尻教授の協力のもと行なった HF-EPR 測定・パルス磁化測定の測定結果を示した。4 節においてこれらの考察を行なった。

2. 化合物の準備について

本研究で測定・解析を行なった化合物はすべてインドのカルカッタ大学で合成されたものである。X線構造解析はインドで行われたものであるため、本節に示す。金属イオンとしてランタノイド(Ln^{3+} : Gd, Tb, Dy, Ho, Er)および Cu^{2+} を用い、配位子は4種である。 L^1 の場合、化合物の 4f:3d 比が $\text{Ln}:\text{Cu} = 1:2$, L^2 , L^3 , L^4 の場合には $\text{Ln}:\text{Cu} = 1:1$ であった。以下に配位子および錯体の構造式、X線構造、および構造パラメータをまとめた。

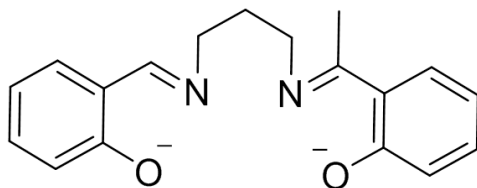


図 2-1 L^1 の構造式

(中性分子 H_2L^1 としての名称: *N*- α -methylsalicylidene-*N'*-salicylidene-1,3-propanediamine)

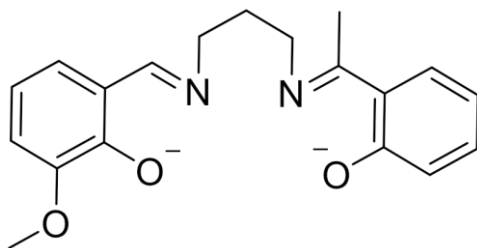


図 2-2 L^2 の構造式

(中性分子 H_2L^2 としての名称:

N- α -methylsalicylidene-*N'*-*m*-methoxysalicylidene-1,3-propanediamine)

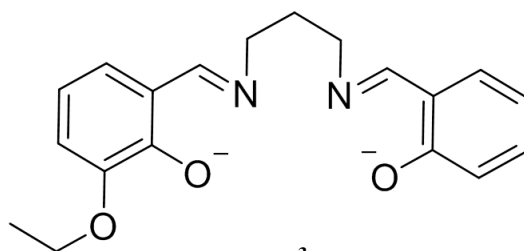


図 2-3 L^3 の構造式

(中性分子 H_2L^3 としての名称: *N*-salicylidene-*N'*-*m*-ethoxysalicylidene-1,3-propanediamine)

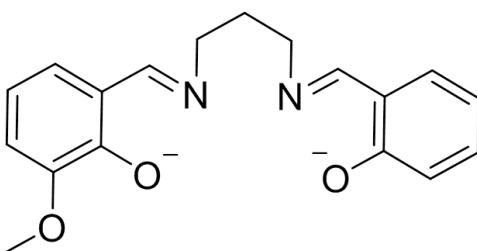


図 2-4 L^4 の構造式

(中性分子 H_2L^4 としての名称: *N*-salicylidene-*N'*-*m*-methoxysalicylidene-1,3-propanediamine)

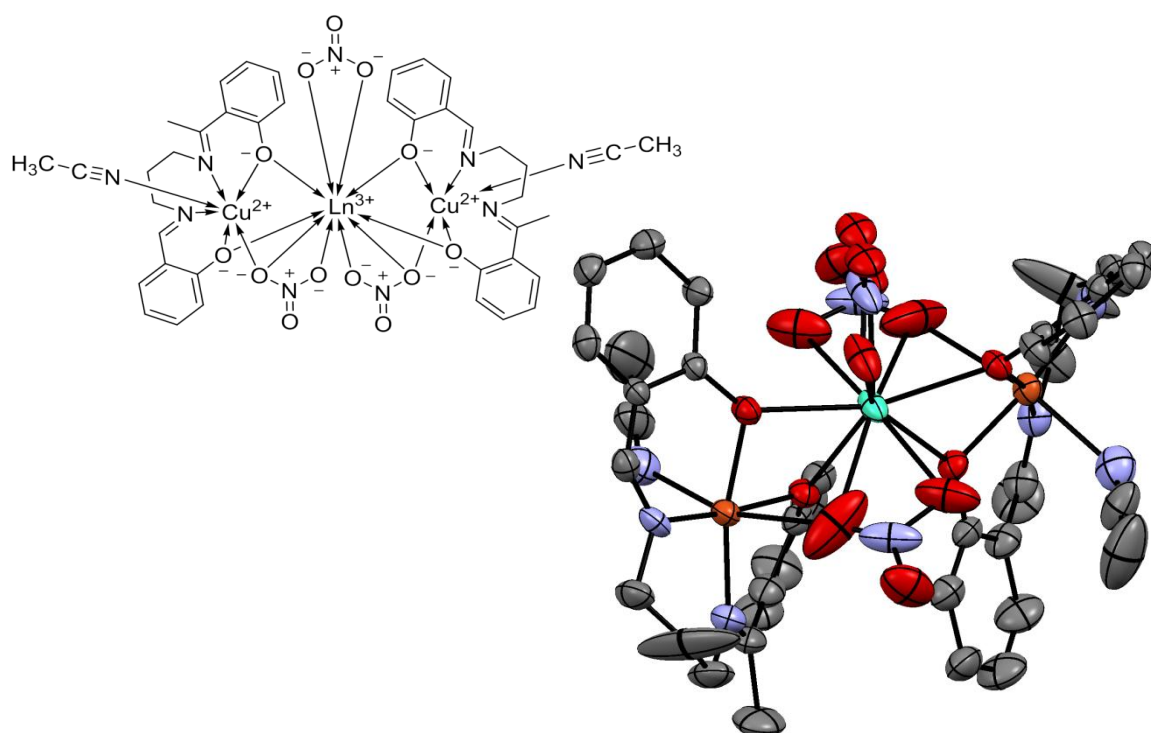


図 2-5 $[\text{LnCu}_2\text{L}^1_2]$ の構造式(左)および X 線構造(右)

水色: Ln, オレンジ: Cu, 赤: O, 青: N, 灰色: C, 楕円 30%, 水素原子省略

Ho 錯体はディスオーダー解析がなされていた。Er 錯体は独立な二分子が存在した。

表 2-1 $[\text{LnCu}_2\text{L}^1_2]$ のセルパラメータ

Compound	$[\text{GdCu}_2\text{L}^1_2]$	$[\text{TbCu}_2\text{L}^1_2]$	$[\text{DyCu}_2\text{L}^1_2]$	$[\text{HoCu}_2\text{L}^1_2]$	$[\text{ErCu}_2\text{L}^1_2]$
Chemical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{GdN}_9\text{O}_{13}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_{13}\text{Tb}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{DyN}_9\text{O}_{13}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{HoN}_8\text{O}_{10.70}$	$2(\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{Cu}_2\text{ErN}_8\text{O}_{13}), \text{C}_2\text{H}_3\text{N}, \text{O}$
Formula weight	1141.18	1142.86	1146.43	1098.05	2277.32
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$C2/c$	Cc
$a(\text{\AA})$	17.341(3)	17.351(17)	17.317(5)	20.342(5)	10.212(5)
$b(\text{\AA})$	17.341(3)	17.351(17)	17.317(5)	10.374(5)	20.369(5)
$c(\text{\AA})$	30.703(13)	30.46(2)	30.722(5)	19.448(5)	23.068(5)
$\alpha(\square)$	90	90	90	90	90
$\beta(\square)$	90	90	90	100.891(5)	100.324(5)
$\gamma(\square)$	90	90	90	90	90
$V(\text{\AA}^3)$	9233(5)	9170(19)	9213(6)	4030(2)	4721(3)
Z	8	8	8	4	2
$R(\text{int})$	0.091	0.061	0.094	0.033	0.074
$T(\text{K})$	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)

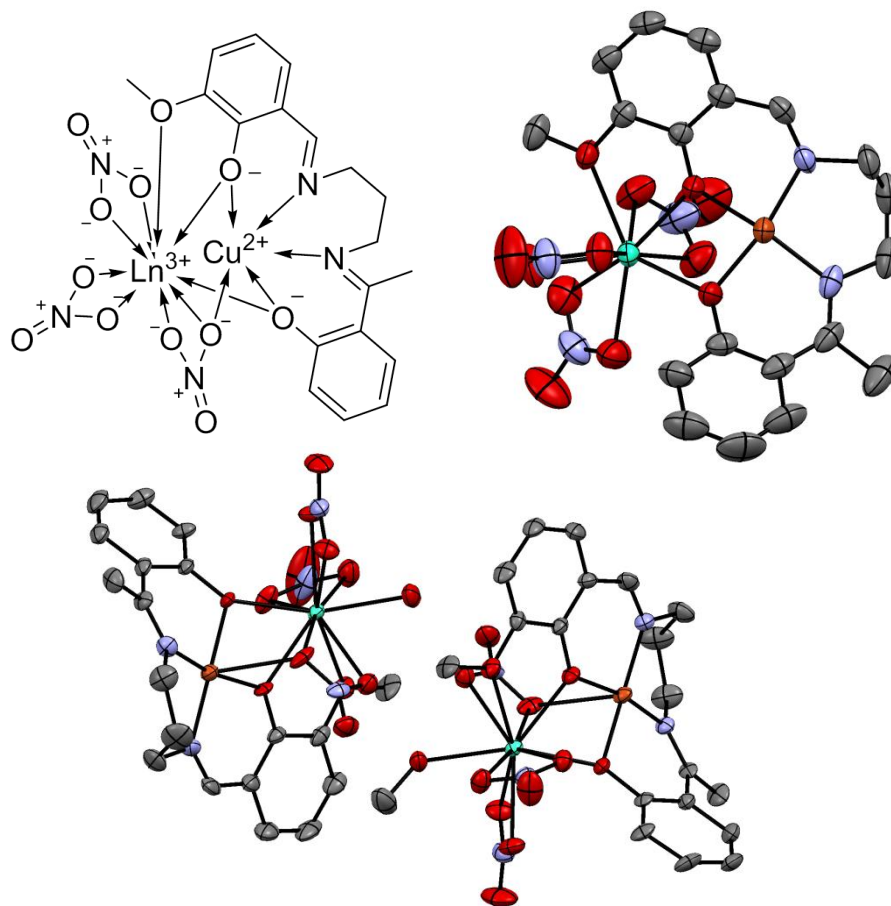


図 2-6 $[\text{LnCuL}^2]$ の構造式(左上)および X 線構造(右上)
 水色: Ln, オレンジ: Cu, 赤: O, 青: N, 灰色: C, 楕円 50%, 水素原子省略
 Gd 錯体は独立な二分子が存在した(下)。

表 2-2 $[\text{LnCuL}^2]$ のセルパラメータ

Compound	$[\text{GdCuL}^2]$	$[\text{TbCuL}^2]$	$[\text{DyCuL}^2]$	$[\text{HoCuL}^2]$	$[\text{ErCuL}^2]$
Formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{Cu}_2\text{Gd}_2\text{N}_{10}\text{O}_{26}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CuLnN}_5\text{O}_{12}$			
Crystal system	Monoclinic				
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{n}$			
$a/\text{\AA}$	19.534(5)	11.212(5)	11.168(5)	11.090(5)	11.073(5)
$b/\text{\AA}$	13.614(5)	14.240(5)	14.259(5)	14.296(5)	14.257(5)
$c/\text{\AA}$	20.635(5)	16.074(5)	16.198(5)	16.040(5)	16.022(5)
$\beta/^\circ$	105.970(5)	108.293(5)	108.516(5)	108.252(5)	108.285(5)
$V/\text{\AA}^3$	5276(3)	2416.9(16)	2445.9(16)	2415.1(16)	2401.6(16)
Z	4				
$R(F)$ (all data)	0.0747	0.0427	0.0291	0.0233	0.0389
T/K	293				

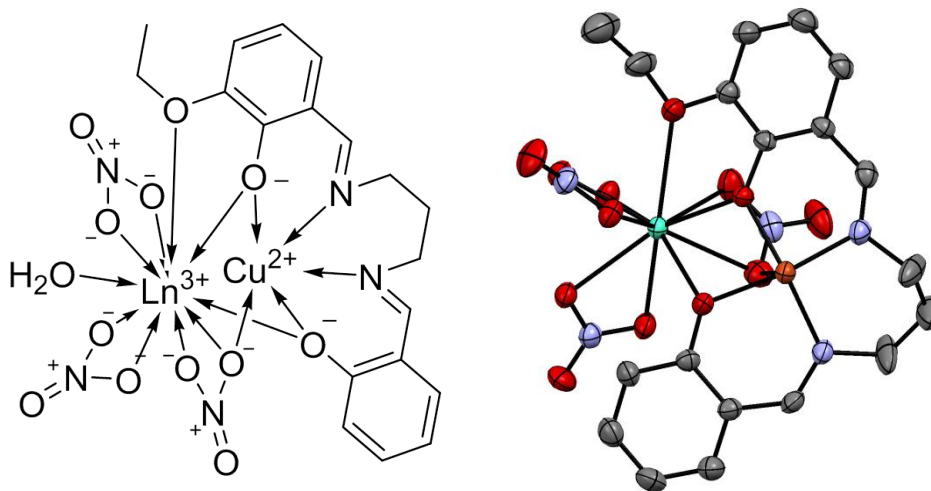


図 2-7 $[\text{LnCuL}^3]$ の構造式(左)および X 線構造(右)

水色: Ln, オレンジ: Cu, 赤: O, 青: N, 灰色: C, 楕円 50%, 水素原子、結晶溶媒省略

表 2-3 $[\text{LnCuL}^3]$ のセルパラメータ

Ln	$[\text{GdCuL}^3]$	$[\text{TbCuL}^3]$	$[\text{DyCuL}^3]$
Formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{CuLnN}_6\text{O}_{13}$		
Crystal system	triclinic		
Space group	P-1		
$a/\text{\AA}$	9.732(2)	9.7142(7)	9.7273(15)
$b/\text{\AA}$	11.609(4)	11.5894(9)	11.5880(17)
$c/\text{\AA}$	13.665(4)	13.6626(11)	13.6573(19)
$\alpha/^\circ$	69.191(3)	68.974(3)	69.076(6)
$\beta/^\circ$	77.895(4)	77.628(3)	77.392(7)
$\gamma/^\circ$	80.366(4)	80.197(3)	80.101(7)
$V/\text{\AA}^3$	1403.8(7)	1395.03(19)	1395.8(4)
Z	2		
$R(F)$ (all data)	0.0361	0.0351	0.0754
T/K	296		

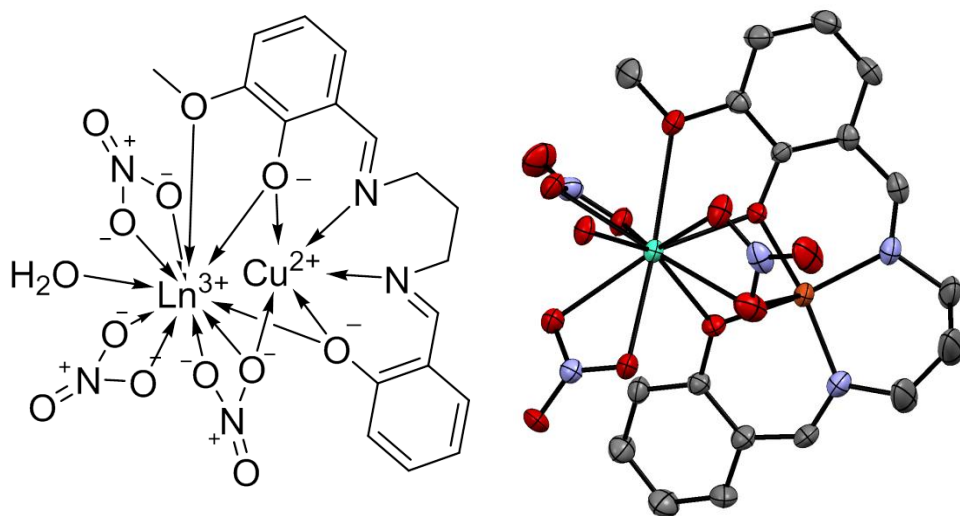


図 2-8 [GdCuL⁴]の構造式(左)および X 線構造(右)

水色: Gd, オレンジ: Cu, 赤: O, 青: N, 灰色: C, 楕円 50%, 水素原子、結晶溶媒省略

表 2-4 [GdCuL⁴]のセルパラメータ

Compound	[GdCuL ⁴]
Formula	C ₂₁ H ₂₅ CuLnN ₆ O ₁₃
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
<i>a</i> /Å	9.923(3)
<i>b</i> /Å	11.160(4)
<i>c</i> /Å	13.222(4)
<i>α</i> °	69.292(4)
<i>β</i> '°	78.510(4)
<i>γ</i> '°	79.364(4)
<i>V</i> /Å ³	1331.7(7)
<i>Z</i>	2
<i>R</i> (<i>F</i>) (all data)	0.0555
<i>T</i> /K	296

3. 結果

すべての錯体について、SQUID による磁化測定、直流磁化率測定、PPMS による交流磁化率測定を行なった。また、 $[\text{GdCuL}^2]$ 、 $[\text{LnCuL}^3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)、 $[\text{GdCuL}^4]$ について東北大学金属材料研究所の野尻教授の協力のもと、HF-EPR 測定およびパルス磁化測定を行なった。

3.1. 磁化・直流磁化率・交流磁化率測定

3.1.1. $[\text{GdCu}_2\text{L}^1_2]$

・DC 測定

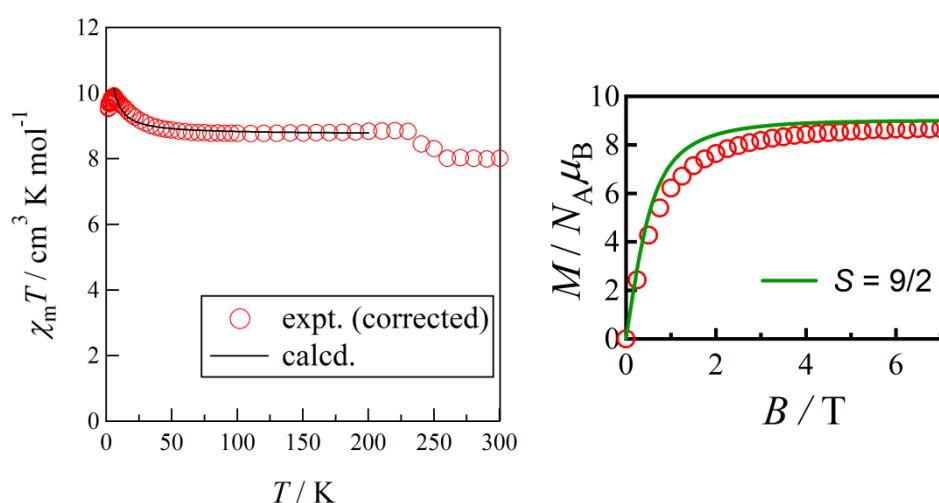


図 3-1 外部磁場 500 Oe における $[\text{GdCu}_2\text{L}^1_2]$ の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-1 左)。試料はミネラルオイルで固定した。そのため、ミネラルオイルの融点である 240 K 付近から上の温度ではデータに乱れが生じた。230 K における $\chi_m T$ 値は $9.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($8.625 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Gd^{3+} : $7.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) よりわずかに大きい。温度を下げると、6 K で $10.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $9.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。スピンハミルトニアン $H = -2J(S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu1}} + S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu2}})$ より導出される van Vleck 式 (式 1) を用いて解析を行った⁸⁾。

$$\chi_m T = \frac{N\mu_B^2 g^2}{4k} \cdot \frac{165 + 84 \exp\left(-\frac{9J}{k_B T}\right) + 35 \exp\left(-\frac{16J}{k_B T}\right) + 84 \exp\left(-\frac{7J}{k_B T}\right)}{5 + 4 \exp\left(-\frac{9J}{k_B T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{16J}{k_B T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{7J}{k_B T}\right)} \quad (\text{式 1})$$

低温における磁化率の低下を分子間のものとし、12 K から 230 K までの範囲で解析を行なったところ、 $g = 2.047(1)$, $2J/k_B = 0.67(3) \text{ K}$ と見積もられた

磁化測定の結果を図 3-1 の右に示す。7 T で磁化はほぼ飽和しており、 $8.67 \mu_B$ を示した。この値は 1 つの Gd^{3+} イオンと 2 つの Cu^{2+} イオンの強磁性的相互作用を仮定した場合の理論値である $9 \mu_B$ に近い。図中の実線は Brillouin 関数を示している。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定(交流周波数 10-10000 Hz)を行なった(図 3-2)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。 $[GdCu_2L^{12}]$ では、測定した温度の範囲内において周波数依存性は見られなかった。

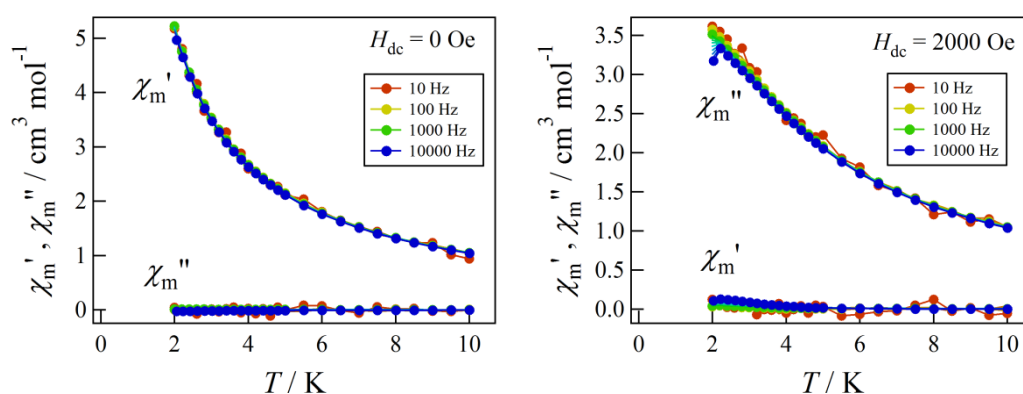


図 3-2 $[GdCu_2L^{12}]$ の交流磁化率測定

a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe

3.1.2. [TbCu₂L₂]

・ DC 測定

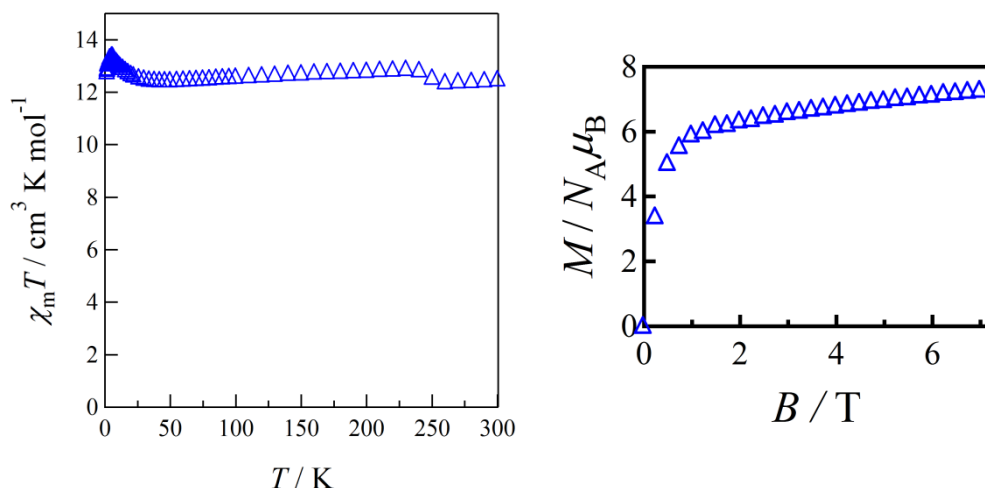


図 3-3 外部磁場 500 Oe における[TbCu₂L₂]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-3 左)。試料はミネラルオイルで固定した。そのため、ミネラルオイルの融点である 240 K 付近から上の温度ではデータに乱れが生じた。230 K における $\chi_m T$ 値は $12.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($12.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Tb^{3+} : $11.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) にほぼ一致した。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。38 K あたりから $\chi_m T$ 値が増加する挙動となり、5.5 K で $13.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示した。[GdCu₂L₂]の結果より、はじめの減少する挙動は Tb^{3+} イオンの軌道角運動量の凍結に、38 K から $\chi_m T$ 値が増加する挙動は分子内 Tb-Cu 間の強磁性的相互作用に帰属できる。さらに温度を下げると、1.8 K で $12.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[TbCu₂L₂]の磁化測定の結果を図 3-3 の右に示す。7 T では磁化は未だ飽和しておらず、 $7.28 N_A \mu_B$ を示した。 J^z を最大の 6 とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $11 N_A \mu_B$ である。回転磁化過程により、磁化が飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-4)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe において、低温においてわずかに out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe ではより顕著に現れ、2 つのピークが観測された。2000 Oe のデータから [TbCu₂L₂] の単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-4d)において Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、低温側のピーク(白抜き赤丸)からは $U_{\text{eff}}/k_B = 36(3) \text{ K}$ および $\tau_0 = 2(3) \times 10^{-12} \text{ s}$ 、高温側のピーク(丸赤抜き)からは $U_{\text{eff}}/k_B = 32.2(6) \text{ K}$ および $\tau_0 = 2.8(4) \times 10^{-8} \text{ s}$ と求められた。

$$\ln\left(\frac{1}{2\pi\nu}\right) = \ln(\tau_0) + \frac{U_{\text{eff}}}{k_B T} \quad (\text{式 2})$$

さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-4c)。Cole-Cole プロットは磁化率の実部を横軸に、虚部を縦軸にプロットしたグラフであり、このグラフによって緩和経路が複雑かどうかを評価することができる⁹⁾。解析は以下の式 3、4 を用いて行なった。

$$\chi'(\nu_{\text{ac}}) = \frac{(\chi_0' - \chi_\infty')[1 + (2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{1+\alpha} \sin(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{式 3})$$

$$\chi''(\nu_{\text{ac}}) = \frac{(\chi_0' - \chi_\infty')(2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (2\pi\nu_{\text{ac}}\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{式 4})$$

χ_∞' は周波数が無限大である時の磁化率、 χ_0' は周波数が 0 である時の磁化率(静磁化率)である。式中有る α の値が 0 に近いほどこのプロットが真円に近い半円を描き、緩和経路が単一であることを意味する。図 3-4c の丸印は実測値を、実線がフィット曲線を示す。フィットにより $\alpha = 0.33(2)$ (3.0 K)、 $0.253(8)$ (4.0 K)、 $0.14(3)$ (5.0 K) と見積もられた。8 K では半円が描かれず、フィットに至らなかった。3 K においては、半円から逸脱していた。これは低温側に 2 つ以上の緩和過程が存在していることを示唆している。図 3-4b からピークが 2 つ存在している様子が観測されている。この原因として、この化合物は対称要素が $I4_1/a$ であり(図 2-5、表 2-1)、結晶格子内に 4 つの容易軸を持つことが考えられる。

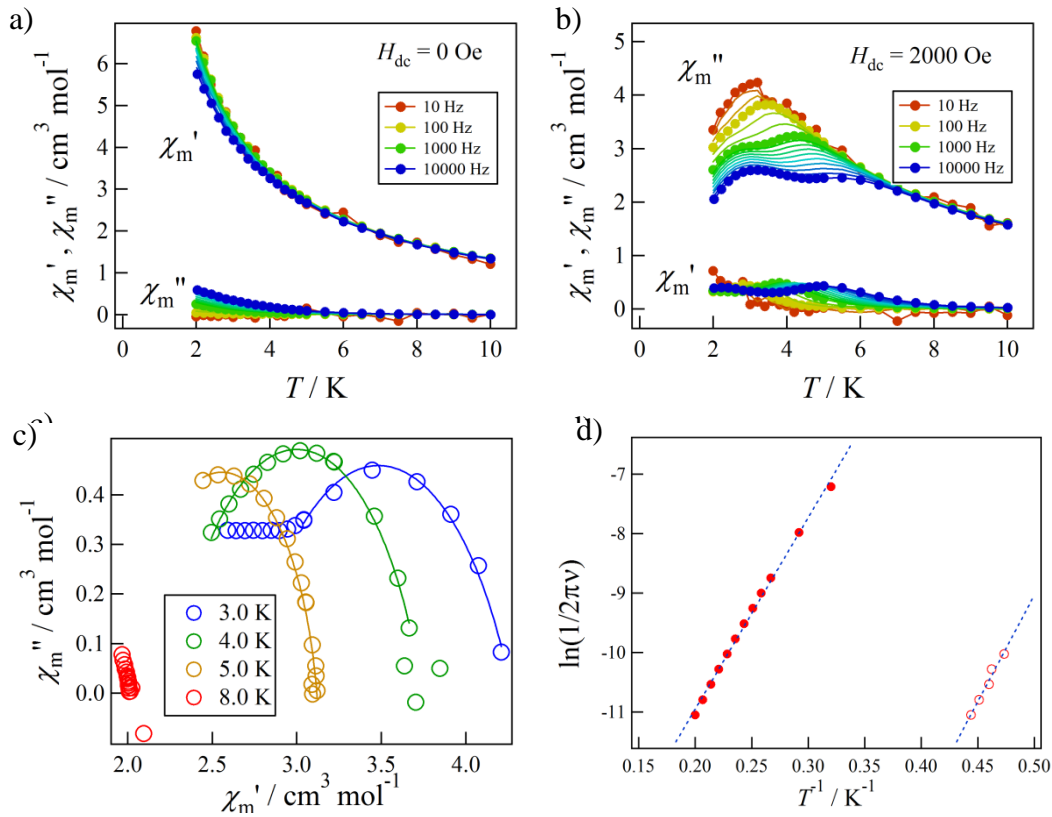


図 3-4 [TbCu₂L₁₂]の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.3. [DyCu₂L₂]

・ DC 測定

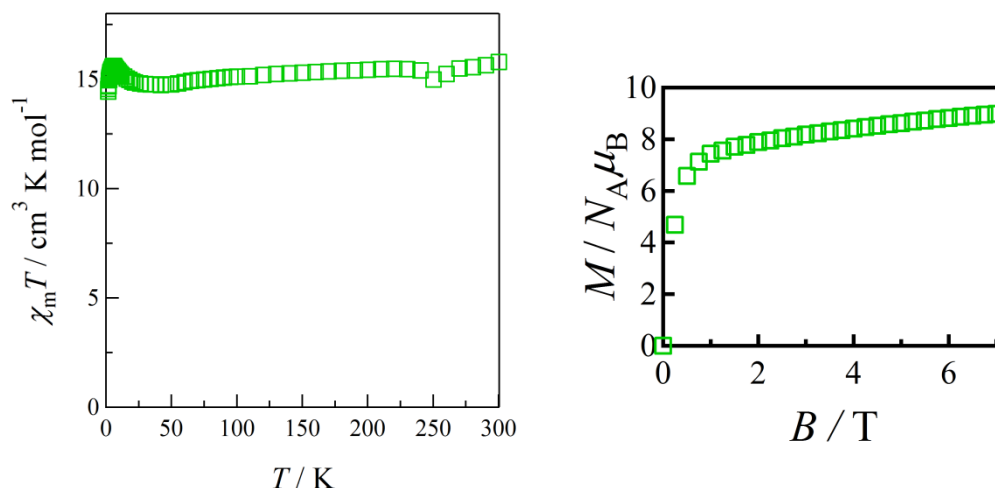


図 3-5 外部磁場 500 Oe における[DyCu₂L₂]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-5 左)。試料はミネラルオイルで固定した。そのため、ミネラルオイルの融点である 240 K 付近から上の温度ではデータに乱れが生じた。230 K における $\chi_m T$ 値は $15.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($14.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Dy³⁺: $14.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu²⁺: $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) よりわずかに大きい。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。30 K あたりから $\chi_m T$ 値が増加する挙動となり、5.5 K で $15.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示した。[GdCu₂L₂]の結果より、はじめの減少する挙動は Dy³⁺イオンの軌道角運動量の凍結に、30 K から $\chi_m T$ 値が増加する挙動は分子内 Dy-Cu 間の強磁性的相互作用に帰属できる。さらに温度を下げると、1.8 K で $14.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[DyCu₂L₂]の磁化測定の結果を図 3-5 の右に示す。7 T では磁化は未だ飽和しておらず、 $8.98 N_A \mu_B$ を示した。 J^Z を最大の 15/2 とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $12 N_A \mu_B$ である。回転磁化過程により、磁化が飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-6)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe ではより顕著に現れ、2つのピークが観測された。2000 Oe のデータから[DyCu₂L₂]の単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-6d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、低温側のピーク(白抜き赤丸)からは $U_{\text{eff}}/k_B = 21.6(4) \text{ K}$ および $\tau_0 = 3.2(4) \times 10^{-8} \text{ s}$ 、高温側のピーク(丸赤抜き)からは $U_{\text{eff}}/k_B = 26.0(5) \text{ K}$ および $\tau_0 = 2.3(2) \times 10^{-7} \text{ s}$ と求められた。

さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-6c)。フィットにより $\alpha = 0.35(4)$ (3.0 K)、 $0.22(2)$ (4.0 K)、 $0.12(2)$ (5.0 K)、 $0.29(9)$ (8.0 K)と見積もられた。3 K と 4 K において、フィッティングから実測値が小さく上へ逸脱した。これは低温側では 2 つ以上の緩和過程が存在していることを示唆している。図 3-6b からも 2 つのピークが存在している様子が観測されている。この原因として、この化合物は対称要素が $I4_1/a$ であり(図 2-5、表 2-1)、結晶格子内に 4 つの容易軸を持つことが考えられる。

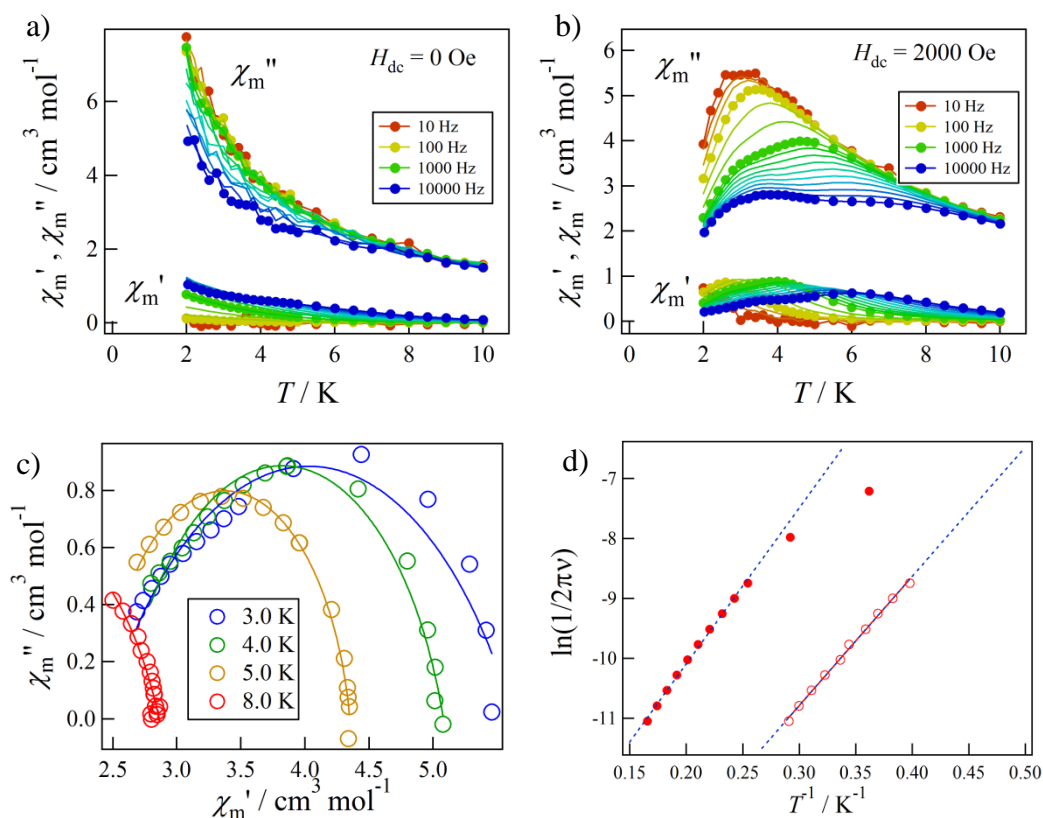


図 3-6 $[\text{DyCu}_2\text{L}_2]$ の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.4. [HoCu₂L₂]

・ DC 測定

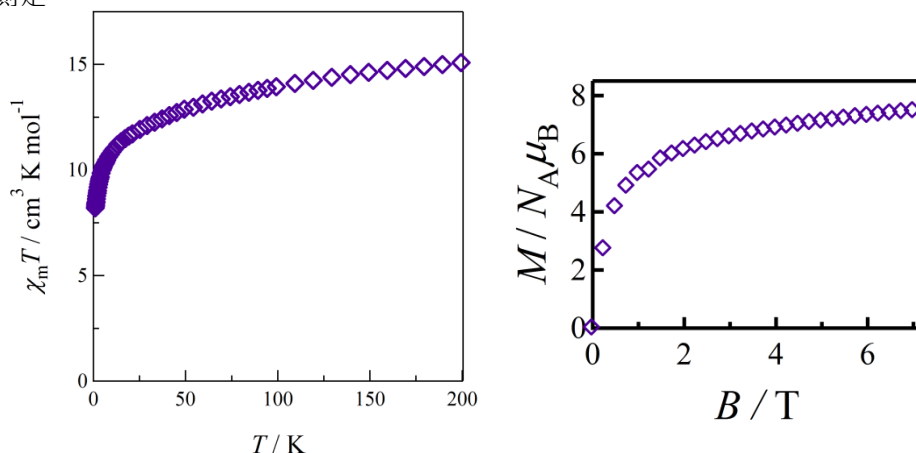


図 3-7 外部磁場 500 Oe における[HoCu₂L₂]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-7 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $15.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($14.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Ho^{3+} : $14.0625 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) にほぼ一致した。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。1.8 K で $\chi_m T$ 値は $8.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。Gd-Dy 錯体のような顕著な強磁性的相互作用の挙動は観測されなかった。

[HoCu₂L₂]の磁化測定の結果を図 3-7 の右に示す。7 T では磁化は飽和しておらず、 $7.47 N_A \mu_B$ を示した。 J^Z を最大の 8 とした時、反強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $8 N_A \mu_B$ である。これまでの測定では強磁性的、反強磁性的どちらの相互作用が働いているかは断言できない。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-8)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。2000 Oe において、2-4 K 付近で out-of-phase にわずかな立ち上がりを見せたが、周波数依存性が乏しいため、Arrhenius プロットなどによる解析はできなかった。

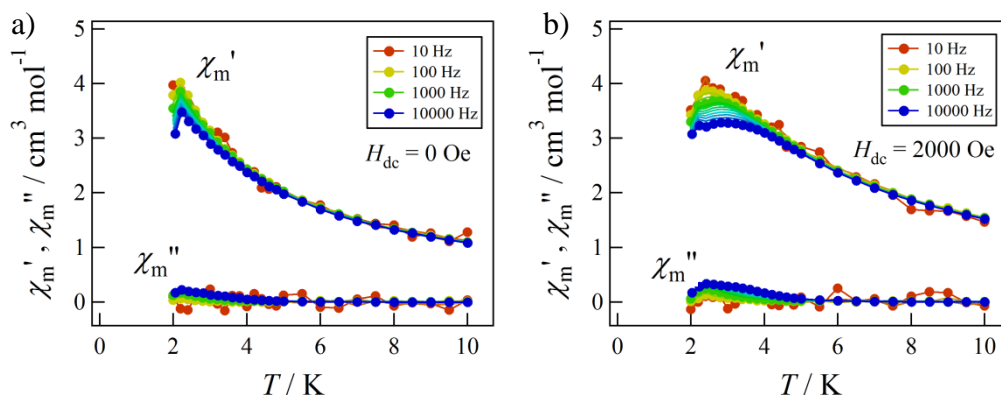


図 3-8 [HoCu₂L₂]の交流磁化率測定 a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe

3.1.5. [ErCu₂L₂]

・ DC 測定

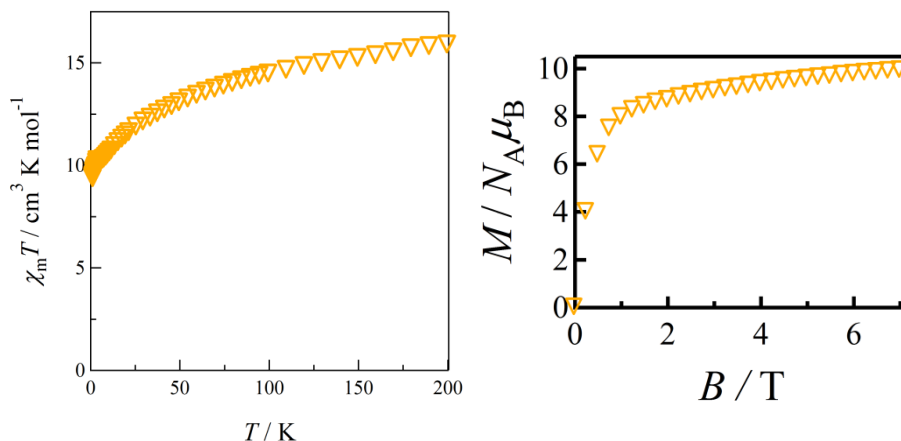


図 3-9 外部磁場 500 Oe における[ErCu₂L₂]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-9 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $15.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($12.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Er^{3+} : $11.475 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) よりも大きい。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。1.8 K で $\chi_m T$ 値は $9.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。Gd-Dy 錯体のような顕著な強磁性的相互作用の挙動は観測されなかった。

[ErCu₂L₂]₂の磁化測定の結果を図 3-10 の右に示す。7 T で磁化はおおよそ飽和しており、 $9.92 N_A \mu_B$ を示した。 J^2 を最大の $6/5$ とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $11 N_A \mu_B$ である。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-10)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。2000 Oe において、2 K 付近で out-of-phase にわずかな立ち上がりを見せたが、周波数依存性が乏しいため、Arrhenius プロットなどによる解析はできなかった。

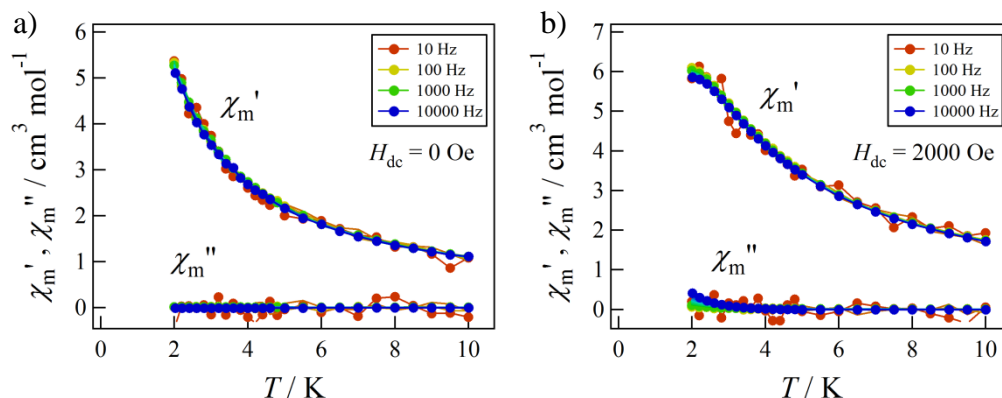


図 3-10 [ErCu₂L₂]₂の交流磁化率測定 a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe

3.1.6. [GdCuL²]

・ DC 測定

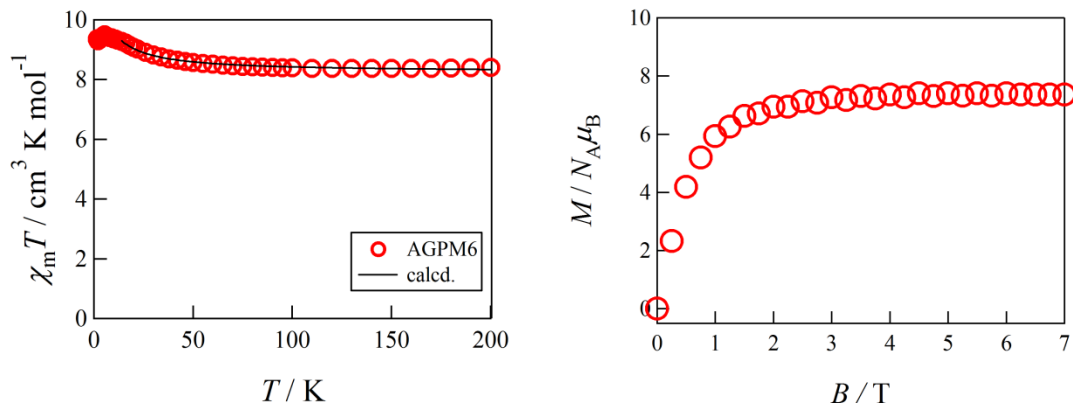


図 3-11 外部磁場 500 Oe における[GdCuL²]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-11 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $8.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($8.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Gd^{3+} : $7.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、5.5 K で $9.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $9.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。スピンハミルトニアン $H = -2J(S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu}})$ より導出される van Vleck 式 (式 5) を用いて解析を行った⁷⁾。

$$\chi_m T = \frac{4N\mu_B^2 g^2}{k} \cdot \frac{15 + 7 \exp\left(-\frac{8J}{k_B T}\right)}{9 + 7 \exp\left(-\frac{8J}{k_B T}\right)} \quad (\text{式 5})$$

$g = 2$ と固定し、低温領域における振る舞いが分子間の相互作用やトンネリングによる効果である可能性を踏まえ、14 K から 200 K にて解析を行ったところ、 $2J/k_B = 2.25(3) \text{ K}$ と見積もられた (黒実線)。

磁化測定の結果を図 3-11 の右に示す。7 T で磁化はほぼ飽和しており、 $7.36 \mu_B$ を示した。この値は Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンが強磁性的相互作用である場合の理論値である $8 \mu_B$ に近い。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-12)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe においてはサイレントであったが、2000 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-12d)において、

Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 39(1) \text{ K}$ および $\tau_0 = 7(3) \times 10^{-9} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-12c)。フィットにより $\alpha = 0.45(2)$ (3.0 K)、 $0.41(3)$ (4.0 K)、 $0.25(3)$ (5.0 K)、 $0.22(3)$ (8.0 K) と見積もられた。これらの値は単一の緩和過程とみなせる大きさである。

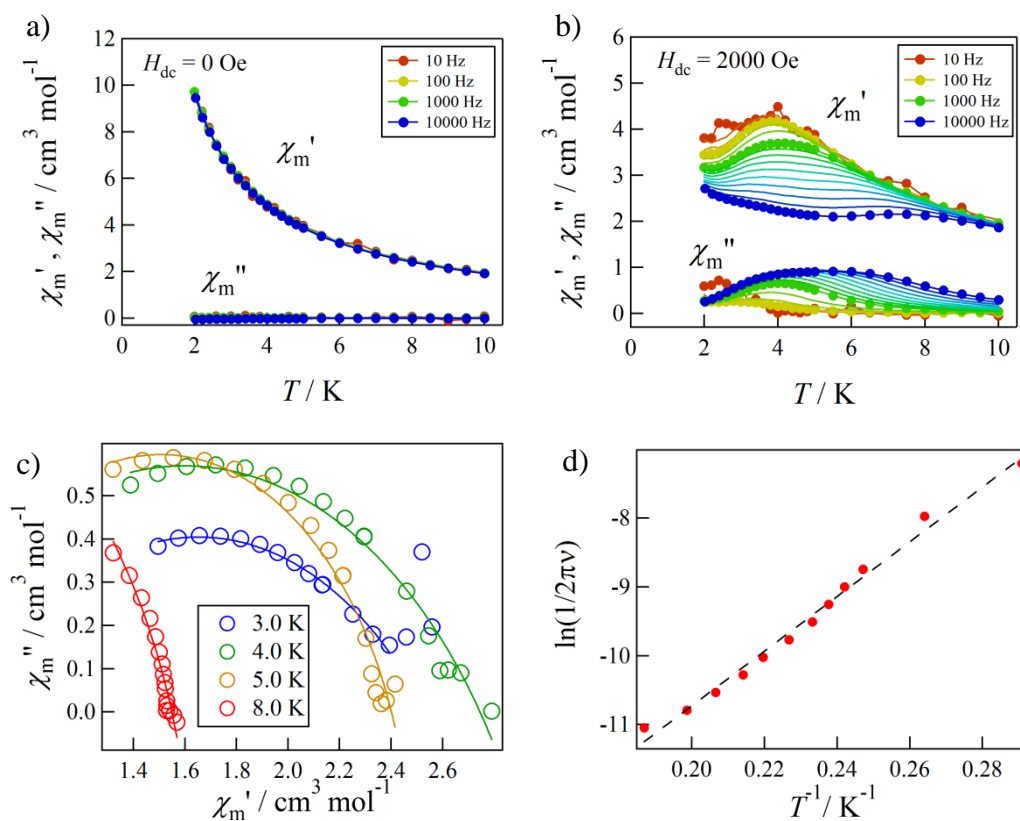


図 3-12 [GdCuL²]の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.7. [TbCuL²]

・ DC 測定

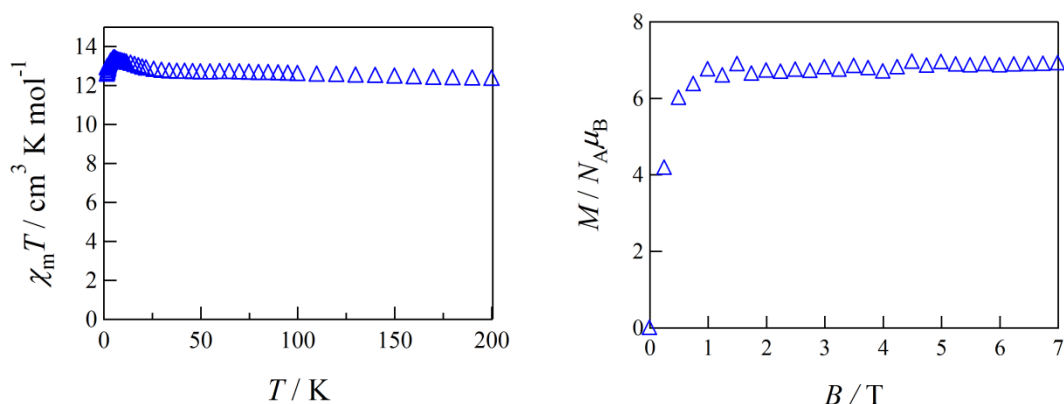


図 3-13 外部磁場 500 Oe における[TbCuL²]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-13 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $12.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($12.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Tb^{3+} : $11.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、5.5 K で $13.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Tb^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $12.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[TbCuL²]の磁化測定の結果を図 3-13 の右に示す。7 T で磁化は $6.91 N_A \mu_B$ を示した。 J^z を最大の 6 とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $10 N_A \mu_B$ である。強い磁気異方性により飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-14)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-14d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 39(1) \text{ K}$ および $\tau_0 = 7(3) \times 10^{-9} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-14c)。フィットにより $\alpha = -0.47(2)$ (2.0 K)、 $0.27(2)$ (3.0 K)、 $0.25(2)$ (4.0 K)、と見積もられた。これらの値は単一の緩和過程とみなせる大きさである。

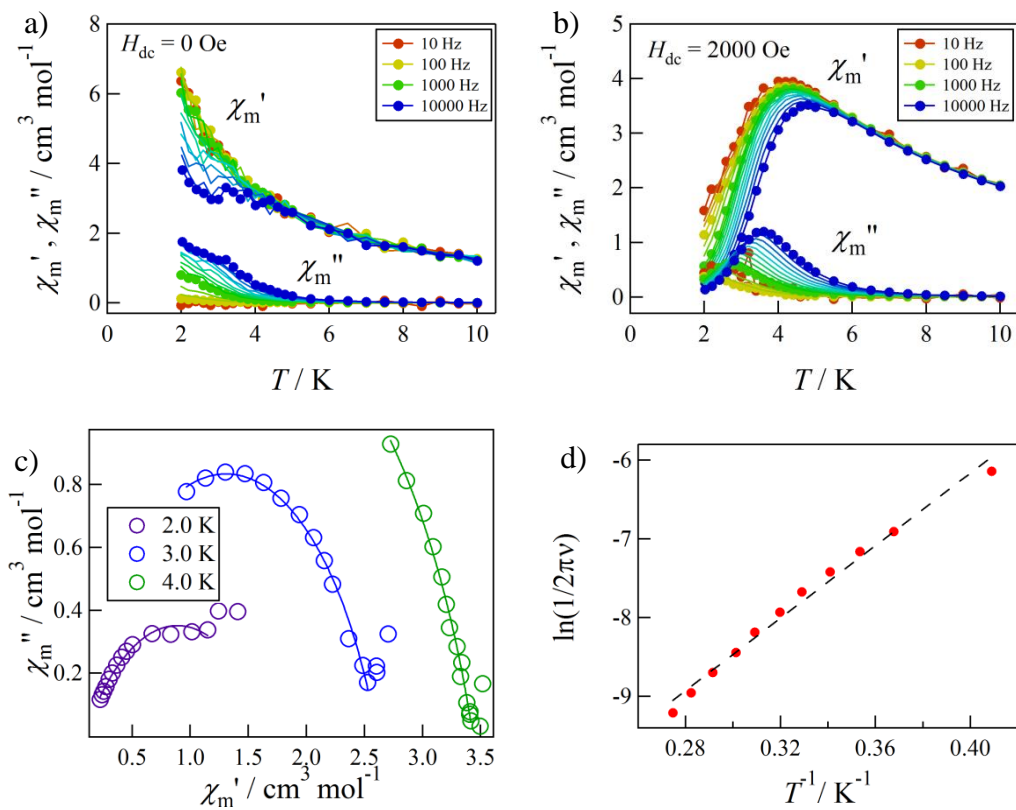


図 3-14 $[\text{TbCuL}_2]$ の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.8. [DyCuL²]

・ DC 測定

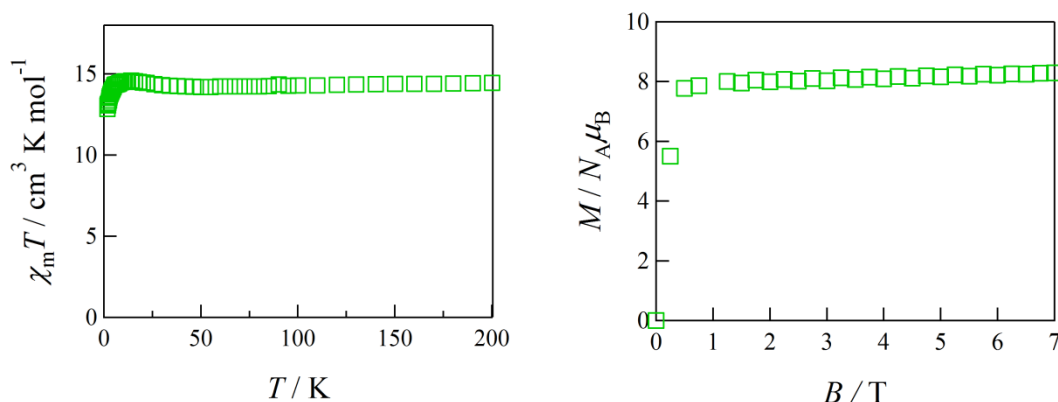


図 3-15 外部磁場 500 Oe における[DyCuL²]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-15 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $14.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($14.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Dy^{3+} : $14.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、14 K で $14.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Dy^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $12.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[DyCuL²]の磁化測定の結果を図 3-15 の右に示す。7 T で磁化は $8.29 N_A \mu_B$ を示した。 J^z を最大の $15/2$ とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $11 N_A \mu_B$ である。強い磁気異方性により飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-16)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。2000 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-16d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 53(2) \text{ K}$ および $\tau_0 = 6(7) \times 10^{-9} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-16c)。フィットにより $\alpha = 0.49(4)$ (2.0 K)、 $0.20(1)$ (3.0 K)、 $0.15(2)$ (4.0 K)、と見積もられた。これらの値は単一の緩和過程とみなせる大きさである。

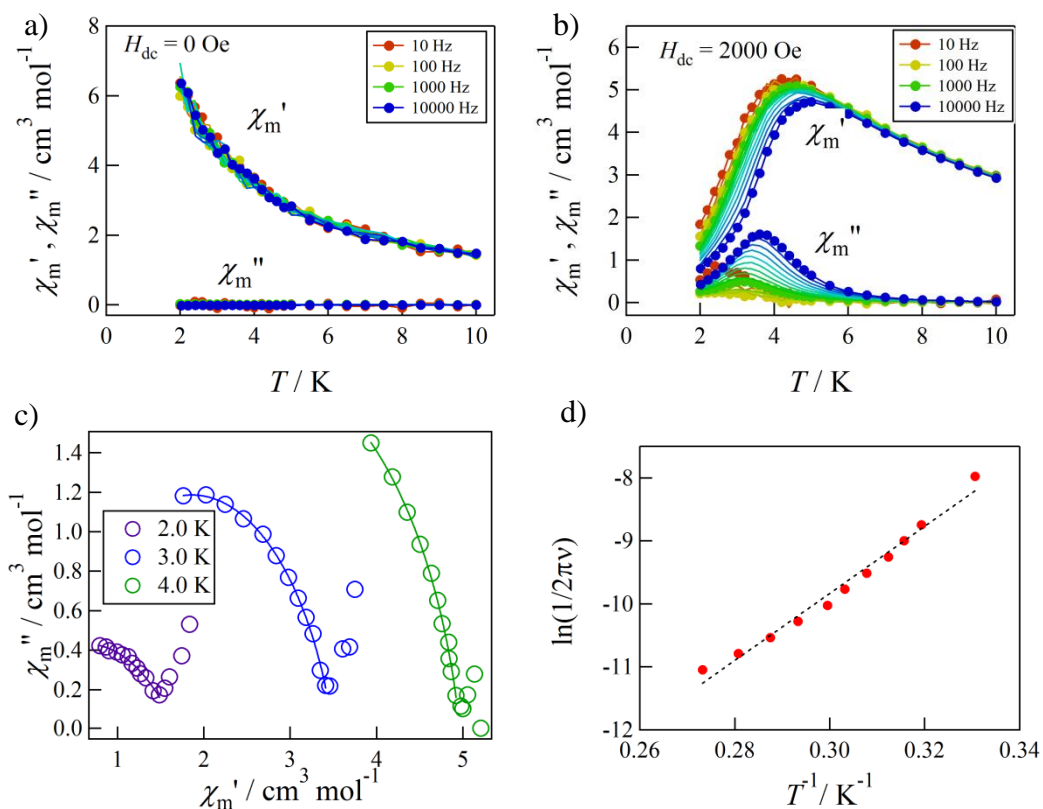


図 3-16 $[\text{DyCuL}_2]$ の交流磁化率測定

a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.9. [HoCuL²]

・ DC 測定

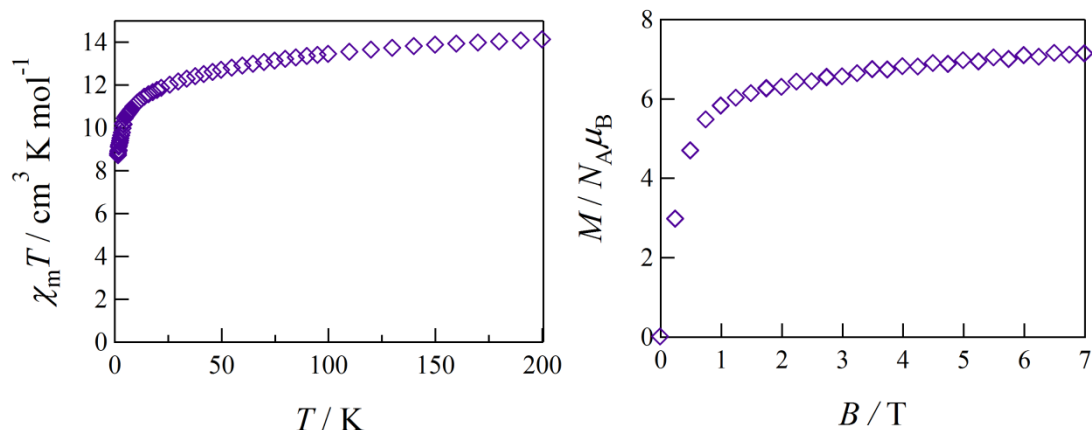


図 3-17 外部磁場 500 Oe における[HoCuL²]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-17 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $14.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($14.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Ho^{3+} : $14.0625 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) に近い値であった。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。1.8 K で $\chi_m T$ 値は $8.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。Gd-Dy 錯体のような顕著な強磁性的相互作用の挙動は観測されなかった。

[HoCuL²]の磁化測定の結果を図 3-17 の右に示す。7 T では磁化は飽和しておらず、7.14 $N_A \mu_B$ を示した。 J^Z を最大の 8 とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $11 N_A \mu_B$ である。異方性によって磁化が飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-18)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。2 K 付近で out-of-phase にわずかな立ち上がりを見せたが、周波数依存性が乏しいため、Arrhenius プロットなどによる解析はできなかった。

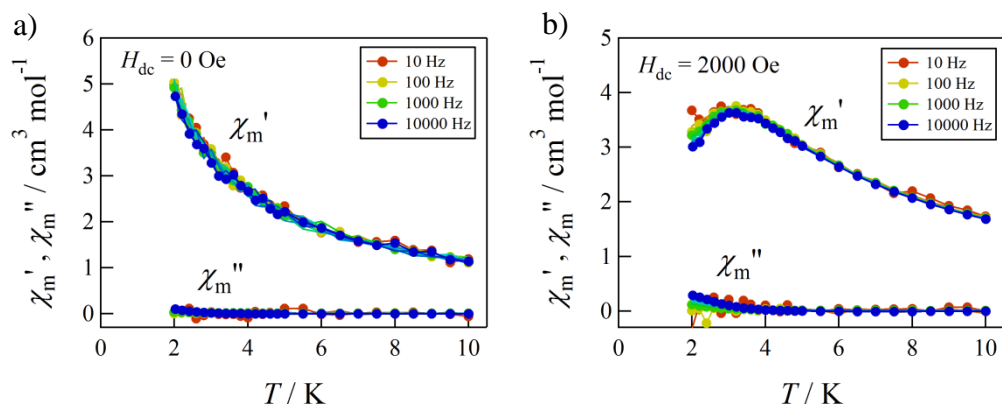


図 3-18 [HoCuL²]の交流磁化率測定 a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe

3.1.10. [ErCuL²]

・ DC 測定

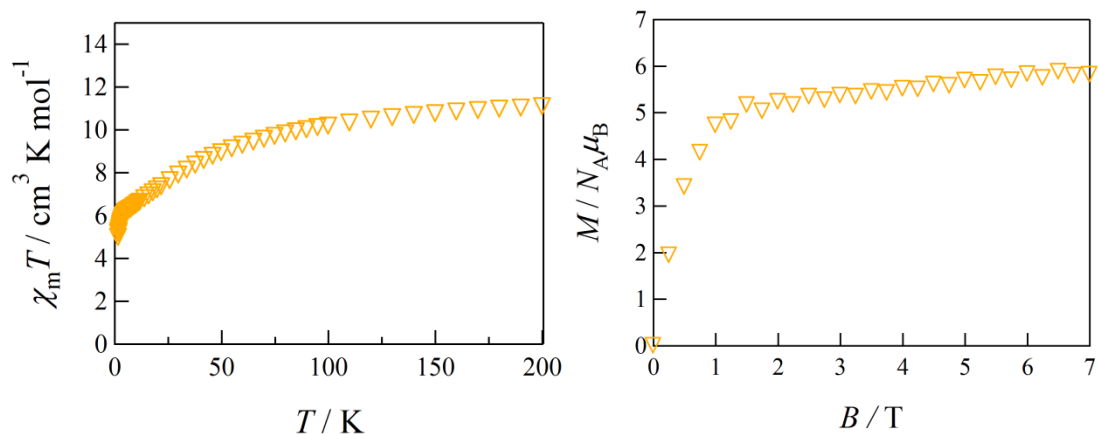


図 3-19 外部磁場 500 Oe における[ErCuL²]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-19 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $11.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($11.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; $\text{Er}^{3+}: 11.475 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\text{Cu}^{2+}: 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) に近い値であった。温度を下げると、 $\chi_m T$ 値が緩やかに減少する挙動が観測された。1.8 K で $\chi_m T$ 値は $4.98 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。Gd-Dy 錯体のような顕著な強磁性的相互作用の挙動は観測されなかった。

[ErCuL²]の磁化測定の結果を図 3-19 の右に示す。7 T では磁化は飽和しておらず、 $5.82 N_A \mu_B$ を示した。 J^2 を最大の $15/2$ とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $10 N_A \mu_B$ である。異方性によって磁化が飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-20)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。周波数依存性は観測されなかった。

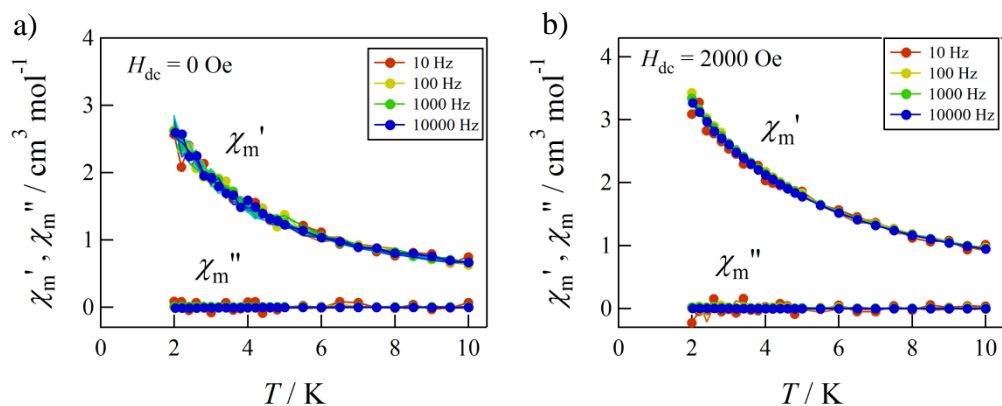


図 3-20 [ErCuL²]の交流磁化率測定 a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe

3.1.11. [GdCuL³]

・ DC 測定

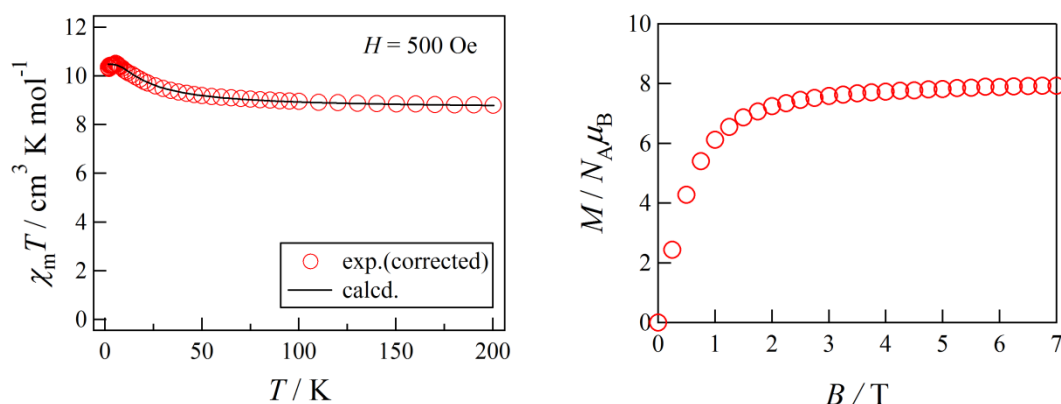


図 3-21 外部磁場 500 Oe における[GdCuL³]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-21 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $8.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($8.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Gd^{3+} : $7.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、5.5 K で $10.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $10.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。スピンのハミルトニアン $H = -2J(S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu}})$ より導出される van Vleck 式 (式 5) を用いて解析を行った⁷⁾。

解析の結果、 $g = 2.052(1)$, $2J/k_B = 6.4(3) \text{ K}$ と見積もられた (黒実線)。

磁化測定の結果を図 3-21 の右に示す。7 T で磁化はほぼ飽和しており、 $7.93 \mu_B$ を示した。この値は Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンが強磁性的相互作用である場合の理論値である $8 \mu_B$ に近い。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-22)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe においてはサイレントであったが、2000 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-22d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 24.7(6) \text{ K}$ および $\tau_0 = 4.8(9) \times 10^{-8} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-22c)。フィットにより $\alpha = 0.72(1)$ (2.0 K)、 $0.215(7)$ (3.0 K)、 $0.0626(3)$ (4.0 K)、 $0.090(1)$ (5.0 K) と見積もられた。2.0 K においては半円から逸脱した形であったが、他の温度の解析からは単一の緩和過程であるとみなされる。

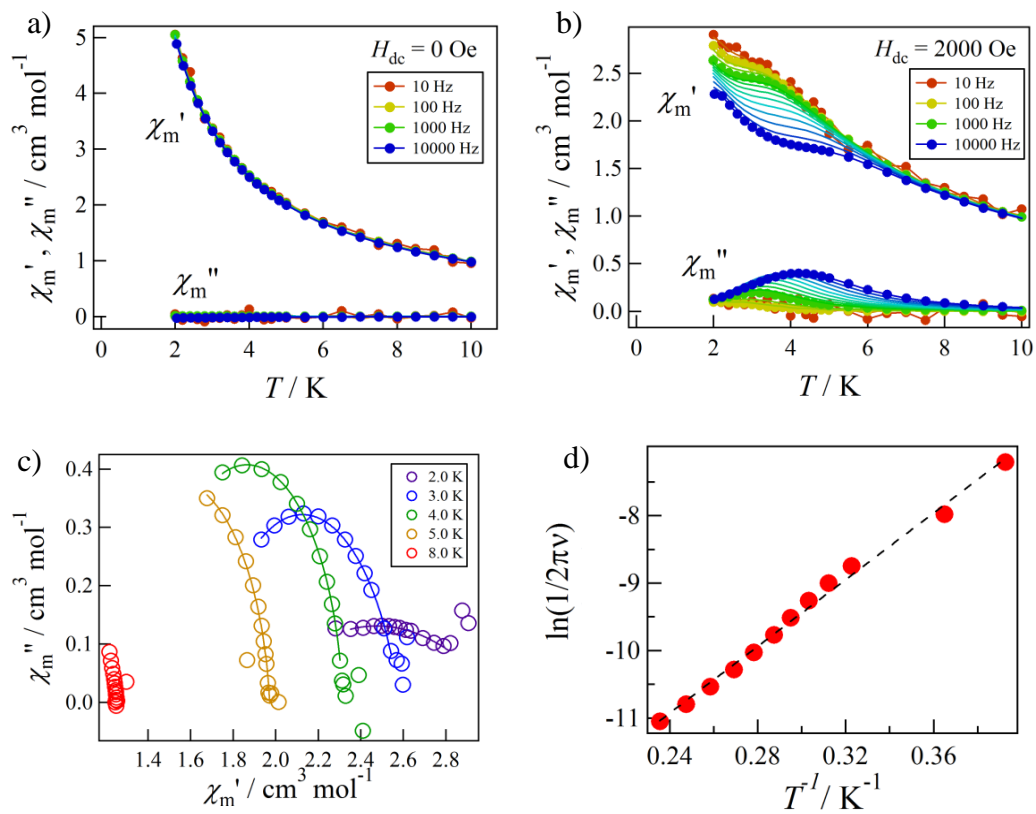


図 3-22 $[\text{GdCuL}_3]$ の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.12. [TbCuL³]

・ DC 測定

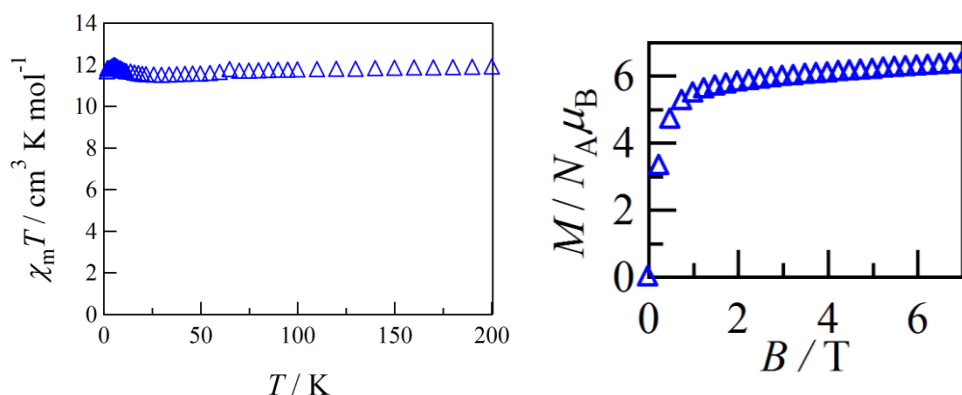


図 3-23 外部磁場 500 Oe における[TbCuL³]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-23 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $11.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($12.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Tb^{3+} : $11.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、55 K からわずかに $\chi_m T$ 値が減少したのち、5.5 K で $11.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。はじめの減少する挙動は Tb^{3+} イオンの軌道角運動量の凍結に、 $\chi_m T$ 値が増加する挙動は分子内 Tb-Cu 間の強磁性的相互作用に帰属できる。さらに温度を下げると、1.8 K で $11.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[TbCuL³]の磁化測定の結果を図 3-23 の右に示す。7 T で磁化は $6.38 N_A \mu_B$ を示した。 J^z を最大の 6 とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $10 N_A \mu_B$ である。強い磁気異方性により飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-24)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-24d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 19.3(8) \text{ K}$ および $\tau_0 = 8(2) \times 10^{-8} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-24c)。フィットにより $\alpha = 0.31(3)$ (2.0 K)、 $0.396(6)$ (3.0 K)、 $0.29(2)$ (4.0 K)、 $0.24(1)$ (5.0 K) と見積もられた。2.0 K においては半円から逸脱した形であったが、その他の温度の値から単一の緩和過程とみなされた。

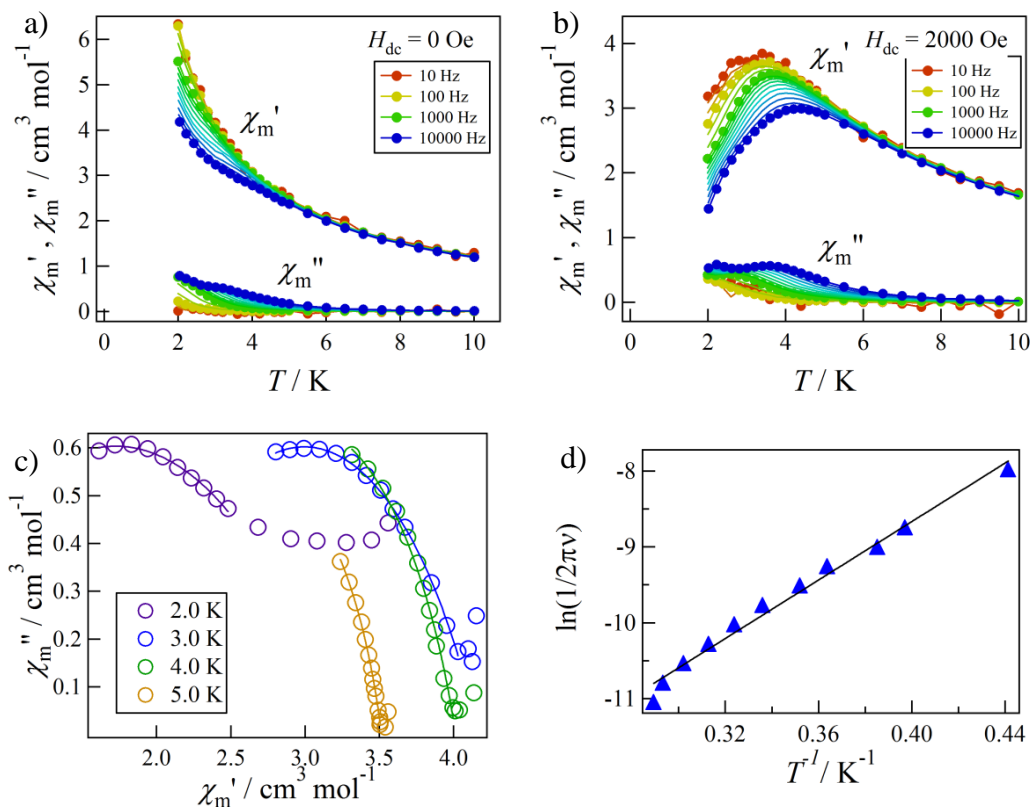


図 3-24 [TbCuL³]の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
 d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.13. [DyCuL³]

・ DC 測定

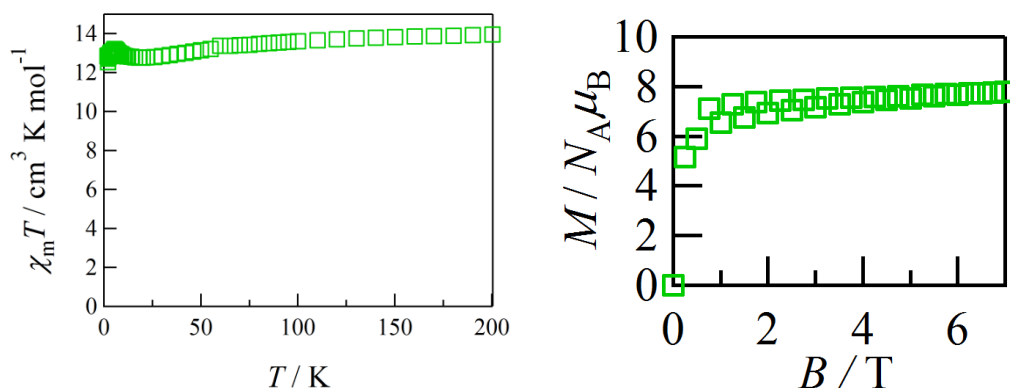


図 3-25 外部磁場 500 Oe における[DyCuL³]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-25 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $14.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($14.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Dy^{3+} : $14.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、100 K 付近から $\chi_m T$ 値が減少したのち、5.5 K で $13.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。はじめの減少する挙動は Dy^{3+} イオンの軌道角運動量の凍結に、 $\chi_m T$ 値が増加する挙動は分子内 Dy-Cu 間の強磁性的相互作用に帰属できる。さらに温度を下げると、1.8 K で $12.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。

[DyCuL³]の磁化測定の結果を図 3-25 の右に示す。7 T で磁化は $7.77 N_A \mu_B$ を示した。 J^z を最大の $15/2$ とした時、強磁性的相互作用を仮定した場合の飽和磁化の理論値は $11 N_A \mu_B$ である。強い磁気異方性により飽和していないと考えられる。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-26)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。2000 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-26d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 26(1) \text{ K}$ および $\tau_0 = 1.6(5) \times 10^{-8} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-26c)。フィットにより $\alpha = 0.07(3)$ (2.0 K)、 $0.22(3)$ (3.0 K)、 $0.16(2)$ (4.0 K)、 $0.14(2)$ (5.0 K) と見積もられた。これらの値から単一の緩和過程であるとみなされる。

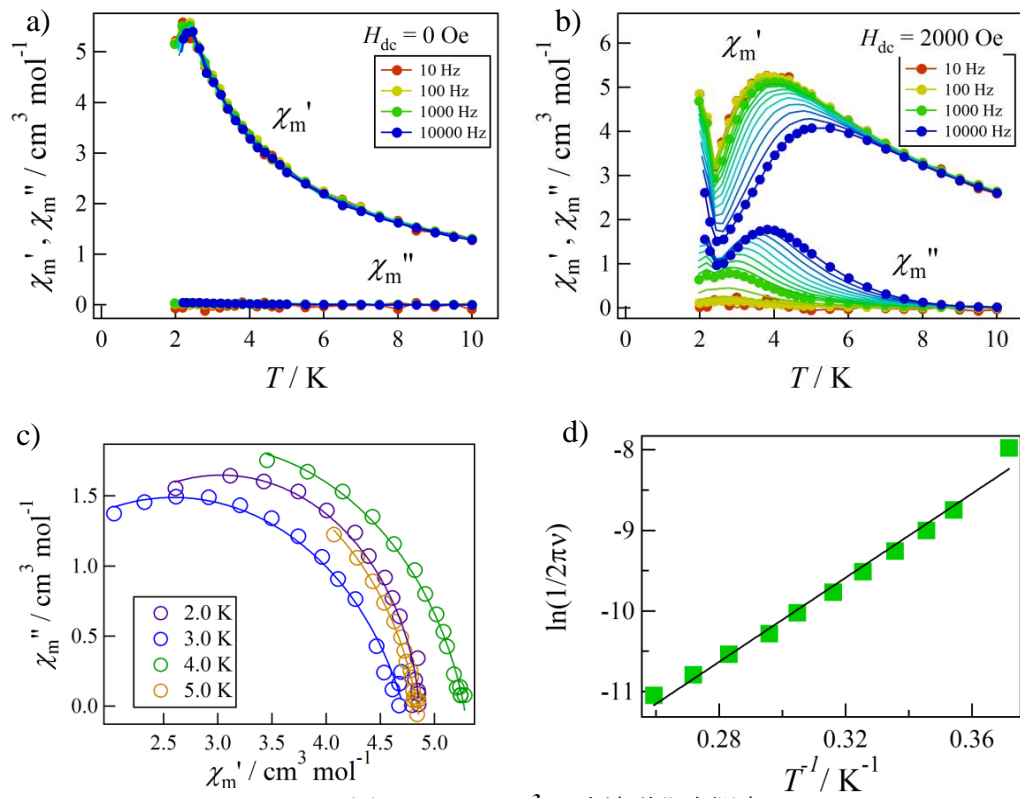


図 3-26 $[\text{DyCuL}^3]$ の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
 d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.1.14. [GdCuL⁴]

・ DC 測定

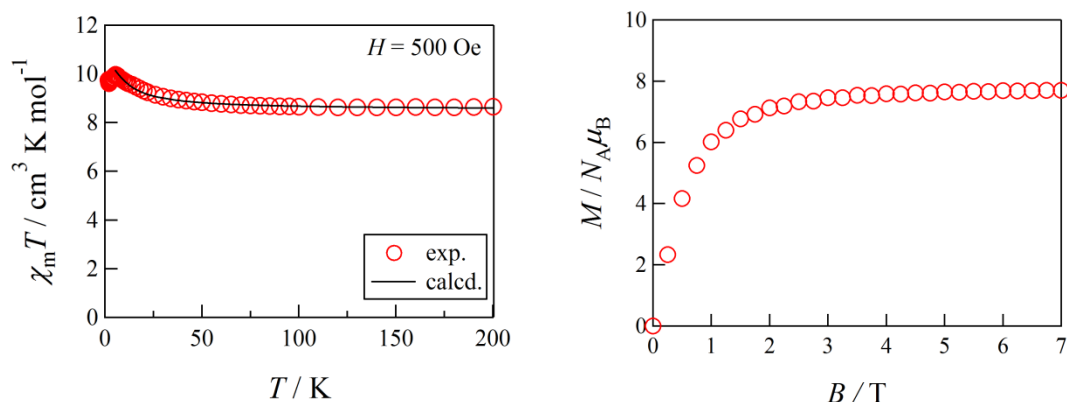


図 3-27 外部磁場 500 Oe における[GdCuL⁴]の直流磁化率測定 (左) と 1.8 K における磁化測定 (右)

外部磁場 500 Oe で直流磁化率測定を行なった(図 3-27 左)。試料はミネラルオイルで固定した。200 K における $\chi_m T$ 値は $8.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は理論値 ($8.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Gd^{3+} : $7.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Cu^{2+} : $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と近い値であった。温度を下げると、5.5 K で $9.97 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示すまで $\chi_m T$ 値が増加する挙動を示した。これは Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンの間に強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。さらに温度を下げると、1.8 K で $9.69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となるまで減少する挙動を示した。これは分子間の反強磁性的相互作用だと考えられる。スピンのハミルトニアン $H = -2J(S_{\text{Gd}} \cdot S_{\text{Cu}})$ より導出される van Vleck 式 (式 5) を用いて解析を行った⁷⁾。

解析の結果、 $g = 2.032(2)$, $2J/k_B = 3.7(2) \text{ K}$ と見積もられた (黒実線)。

磁化測定の結果を図 3-27 の右に示す。7 T で磁化はほぼ飽和しており、 $7.70 \mu_B$ を示した。この値は Gd^{3+} イオンと Cu^{2+} イオンが強磁性的相互作用である場合の理論値である $8 \mu_B$ に近い。

・ AC 測定

2-10 K において、交流磁化率測定 (交流周波数 10-10000 Hz) を行なった (図 3-28)。外部磁場は 0 Oe と 2000 Oe で行なった。0 Oe においてはサイレントであったが、2000 Oe において out-of-phase に周波数依存性が見られた。2000 Oe のデータから単分子性能を評価すべく、Cole-Cole プロットと Arrhenius プロットを作製した。Arrhenius プロット(図 3-28d)において、Arrhenius の式(式 2)を用いた解析の結果、 $U_{\text{eff}}/k_B = 22(1) \text{ K}$ および $\tau_0 = 7(3) \times 10^{-8} \text{ s}$ と求められた。さらに、Cole-Cole プロットの理論曲線近似を行なった(図 3-28c)。フィットにより $\alpha = 0.494(2)$ (2.0 K)、 $0.346(8)$ (3.0 K)、 $0.119(6)$ (4.0 K)、 $0.055(5)$ (5.0 K)、 $0.090(8)$ (8.0 K) と見積もられた。2.0 K においては半円から逸脱した形であったが、他の温度の解析からは単一の緩和過程であるとみなされる。

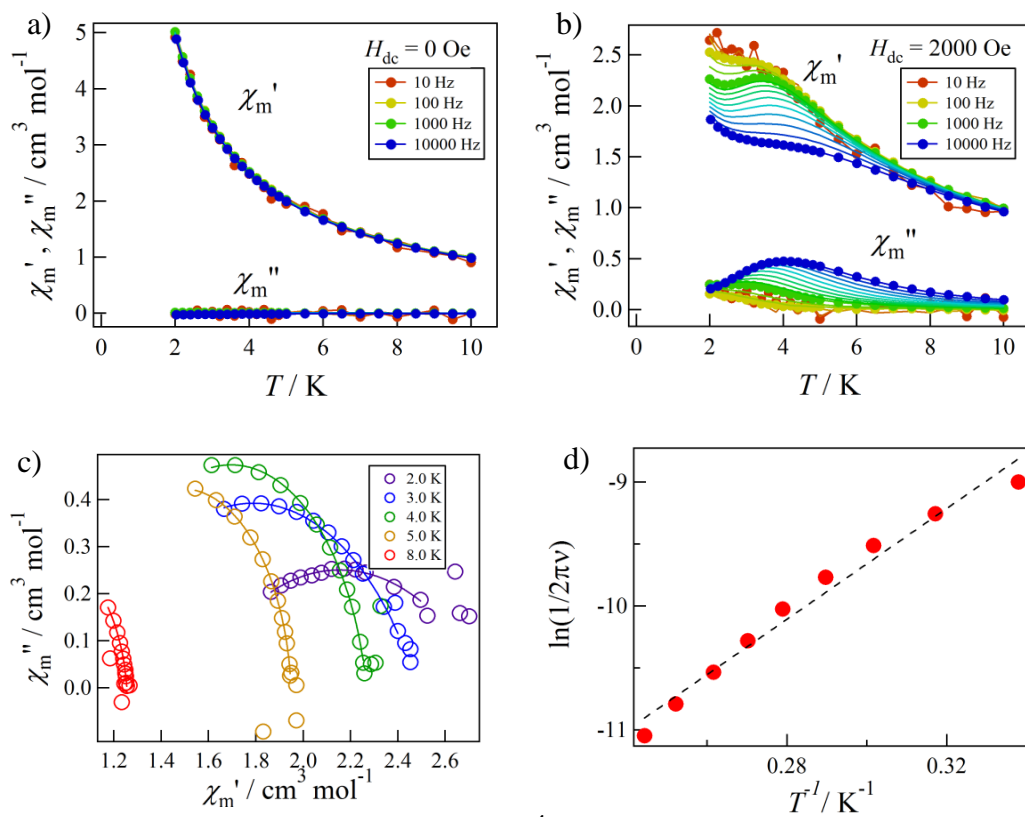


図 3-28 [GdCuL⁴]の交流磁化率測定

- a) 外部磁場 0 Oe, b) 2000 Oe, c) 2000 Oe のデータによる Cole-Cole プロット,
 d) 2000 Oe のデータによる Arrhenius プロット

3.2. HF-EPR 測定

3.2.1. $[\text{GdCuL}^2]$, $[\text{GdCuL}^3]$, $[\text{GdCuL}^4]$

3種のGdの錯体についてHF-EPR測定を行なった。g=2の直線上に吸収のピークが観測された(図3-29)。

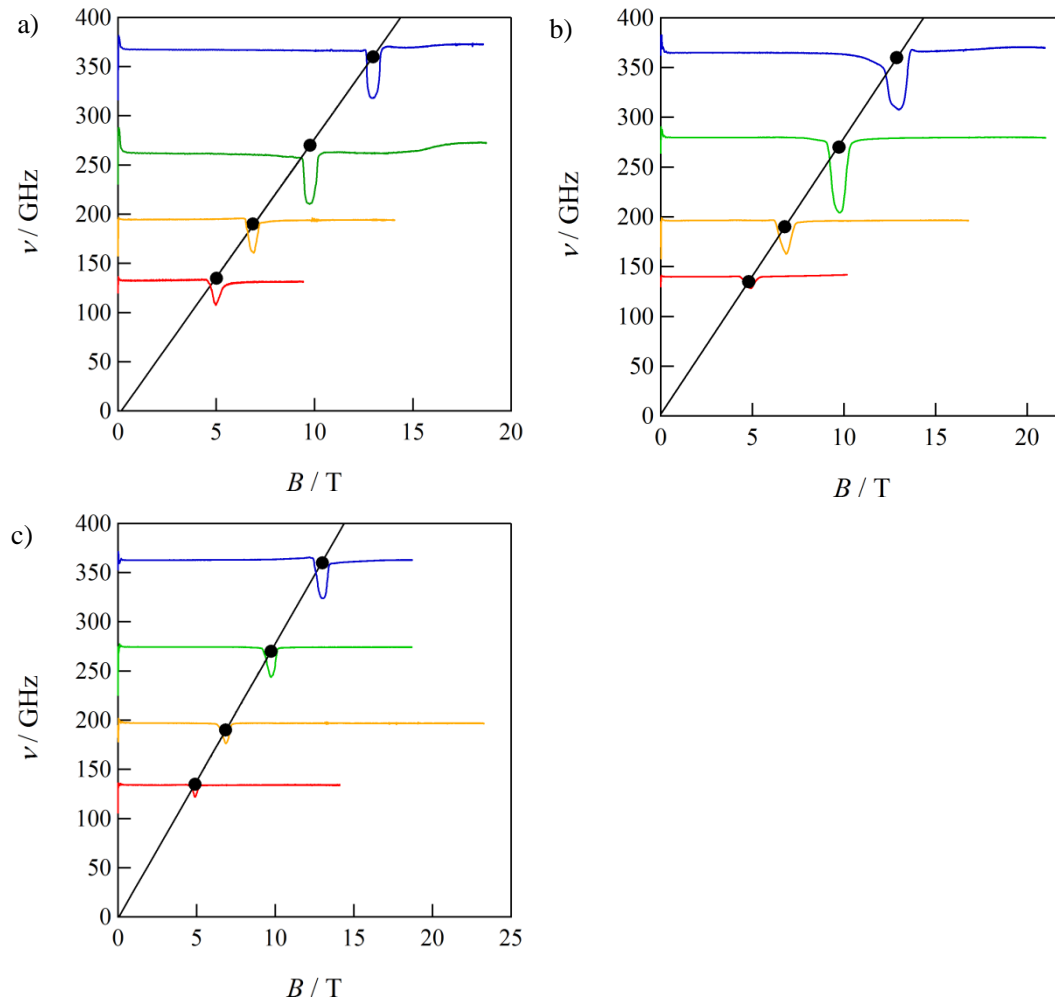


図3-29 Gd 錯体の HF-EPR 測定結果

a) $[\text{GdCuL}^2]$, b) $[\text{GdCuL}^3]$, c) $[\text{GdCuL}^4]$

各周波数で測定されたスペクトルを重ね書きした

3.2.2. [TbCuL³]

HF-EPR 測定の結果、Tb 錯体では 405 GHz と 450 GHz に、Dy 錯体では 360 GHz, 405 GHz, 450 GHz に吸収のピークが観測された(図 3-30, 3-31)。これらのピークを結ぶ直線の傾きと切片から Tb 錯体では $g = 2.3$ 、交差磁場 $H_c = -12.4$ T、Dy 錯体では $g = 2.2(1)$ 、交差磁場 $H_c = -11.2(7)$ T と求められた。本系では Cu の g 値が 1.8~2.2 を推移することを考慮し、Ln-Cu 間の相互作用を定量した。計算は式 6 に従った。

$$\hat{H} = -J(\hat{J}_{\text{Ln}}^z \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + \mu_B H (g_{\text{Ln}} \cdot \hat{J}_{\text{Ln}}^z + g_{\text{Cu}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}})$$

$$H = H_c \text{ において } E_{\text{Ferro}} = E_{\text{Antiferro}}$$

$$-J \left(J_{\text{Ln}}^z \cdot \frac{1}{2} \right) + \mu_B H_c \left(g_{\text{Ln}} \cdot J_{\text{Ln}}^z + g_{\text{Cu}} \cdot \frac{1}{2} \right) = -J \left(J_{\text{Ln}}^z \cdot -\frac{1}{2} \right) + \mu_B H_c \left(g_{\text{Ln}} \cdot J_{\text{Ln}}^z + g_{\text{Cu}} \cdot -\frac{1}{2} \right)$$

$$J/k_B = \frac{H_c \cdot g_{\text{Cu}} \cdot \mu_B}{J_{\text{Ln}}^z \cdot k_B} \quad (\text{式 6})$$

計算の結果、Tb 錯体では $J/k_B = 3.0(2)$ K、Dy 錯体では $J/k_B = 2.0(2)$ K となった。

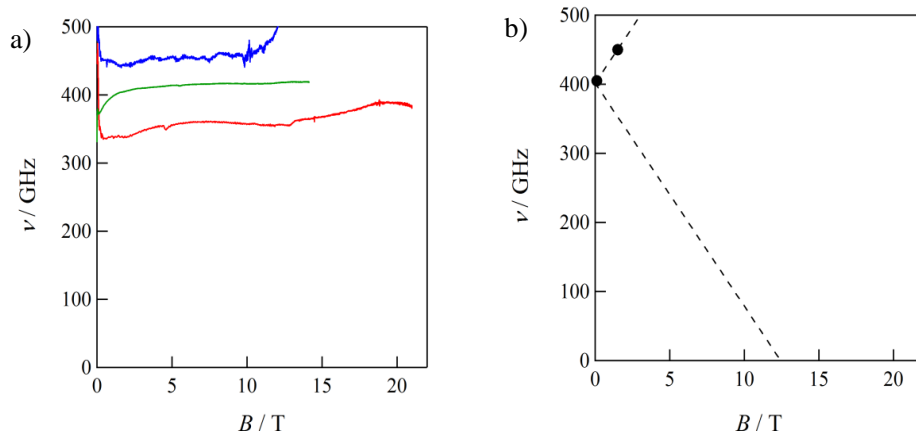


図 3-30 [TbCuL³]の HF-EPR 測定結果

a) スペクトルの重ね書き, b) 抽出したピークとそのフィット直線

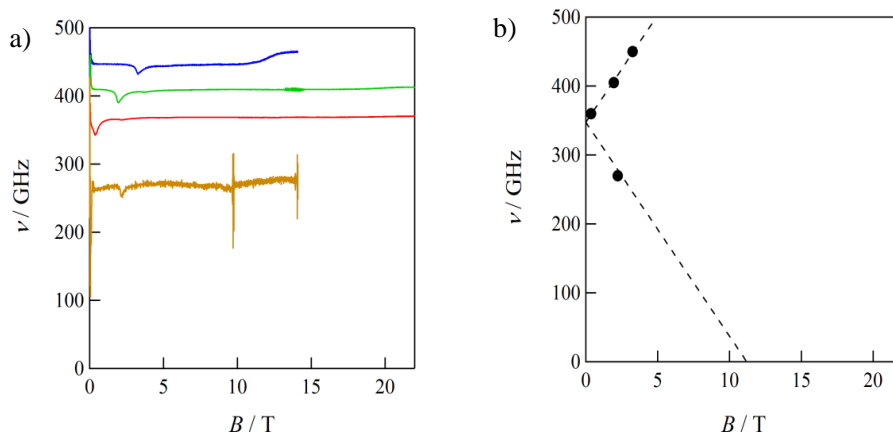


図 3-31 [DyCuL³]の HF-EPR 測定結果

a) スペクトルの重ね書き, b) 抽出したピークとそのフィット直線

3.3. パルス磁化測定

パルス磁化測定を行なった(図 3-32)。蝶々型のヒステリシスが観測された。

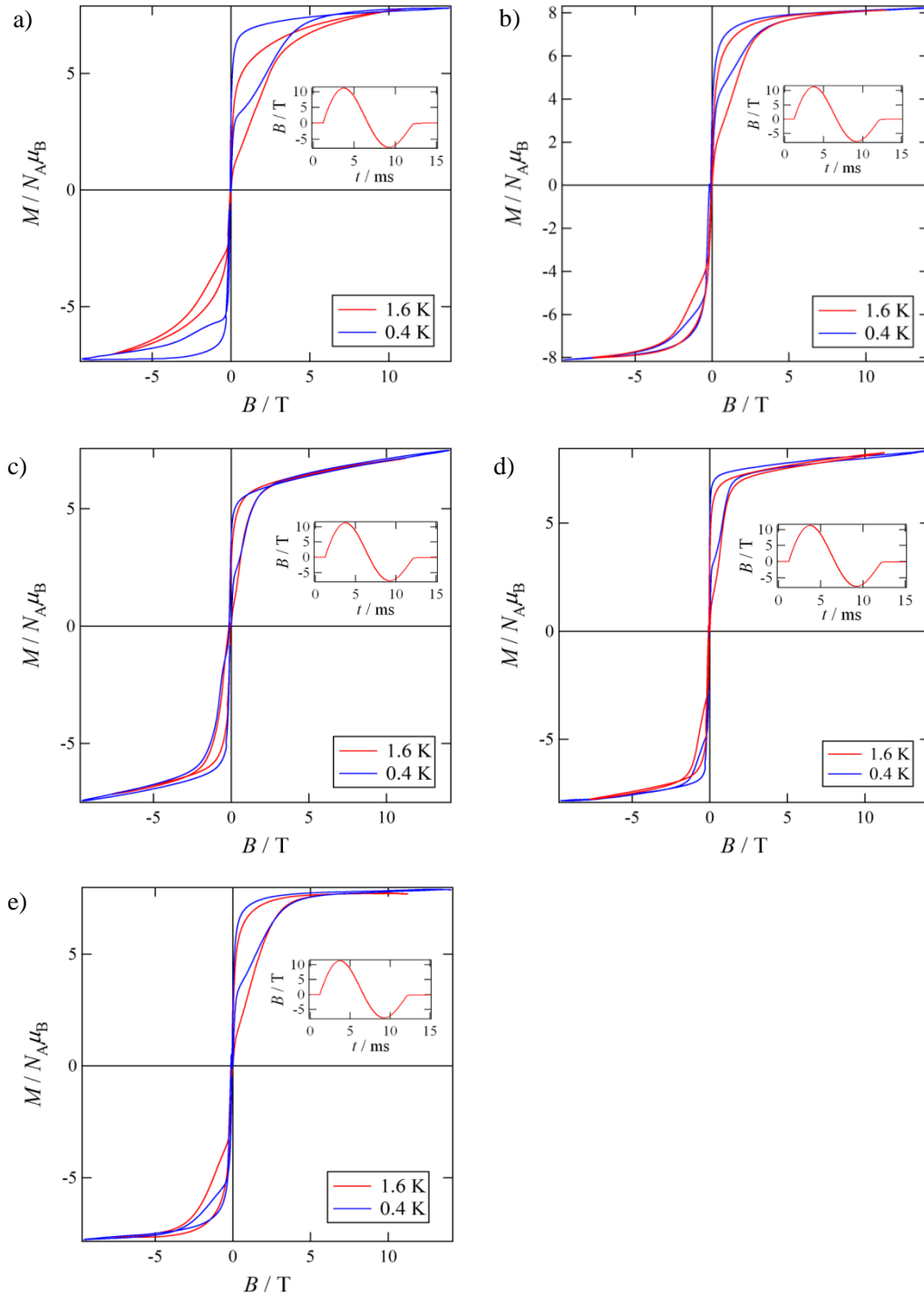


図 3-32 パルス磁化測定の結果

a) $[\text{GdCuL}^2]$, b) $[\text{GdCuL}^3]$, c) $[\text{TbCuL}^3]$, d) $[\text{DyCuL}^3]$, e) $[\text{GdCuL}^4]$

縦軸は SQUID で測定した磁化曲線で規格化した。

4. 考察

4.1. [LnCu₂L₂]

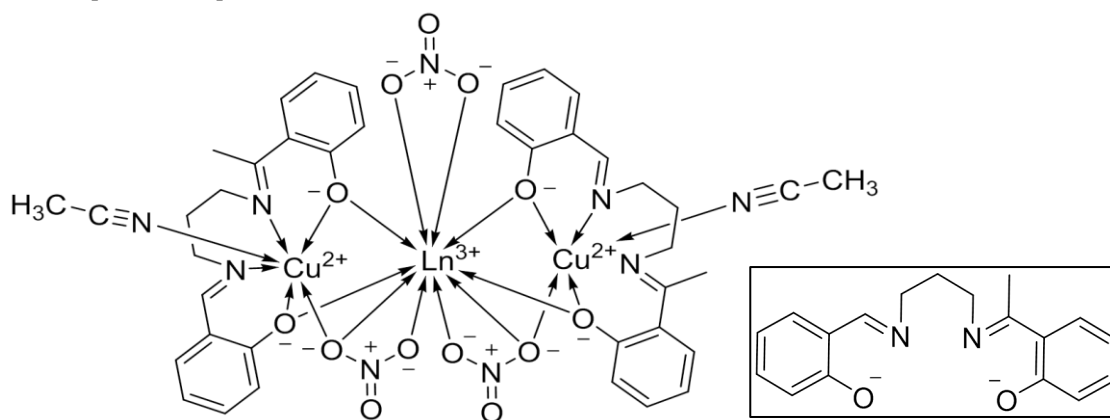


図 4-1 [LnCu₂L₂](左)と L¹(右)

5つの化合物について、磁気測定を行なった。各化合物の磁化率の高温極限の実験値と理論値、および磁化の飽和値(最大値)の実験値と Ln-Cu 間が強磁性的相互作用を予想した際の理論値を表にまとめた(表 4-1)。

表 4-1 [LnCu₂L₂]¹の磁化率の高温極限と磁化の飽和値の実験値と理論値

磁化の理論値は括弧内の J^Z で計算した。

Ln	$\chi_m T$ (実験値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$\chi_m T$ (理論値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$M/N_A \mu_B$ (実験値)	$M/N_A \mu_B$ (Ferro 理論値)
Gd	9.14	8.63	8.67	9
Tb	12.9	12.6	7.28	11 ($J^Z = 6$)
Dy	15.5	15.0	8.98	12 ($J^Z = 15/2$)
Ho	15.0	14.4	7.47	12 ($J^Z = 8$)
Er	15.8	12.2	9.92	11 ($J^Z = 6/5$)

$\chi_m T$ の実験値はおおむね理論値に一致した。また、低温における $\chi_m T$ の増加や、磁化の飽和値から、Ho 以外の錯体は、Ln-Cu 間に強磁性的相互作用が存在することが示唆された。Gd の錯体の磁化率の結果から、相互作用は $J/k_B = 0.67(3)$ K と導かれた。Gd, Tb, Dy 錯体は結晶学的に同型であったが、Ho, Er の 2 錯体はそうでないため、磁氣的挙動が異なることが考えられた。特に磁化率に挙動について、前者と後者では顕著な差が観測されている(図 3-1, 3-3, 3-5, 3-7, 3-9)。

交流磁化率測定において、Tb, Dy の錯体で周波数依存性が観測され、単分子磁石であることが示唆された。Dy においては外部磁場 0 Oe で周波数依存性が観測されたことから、磁気材料として興味深い。

4.2. [LnCuL²]

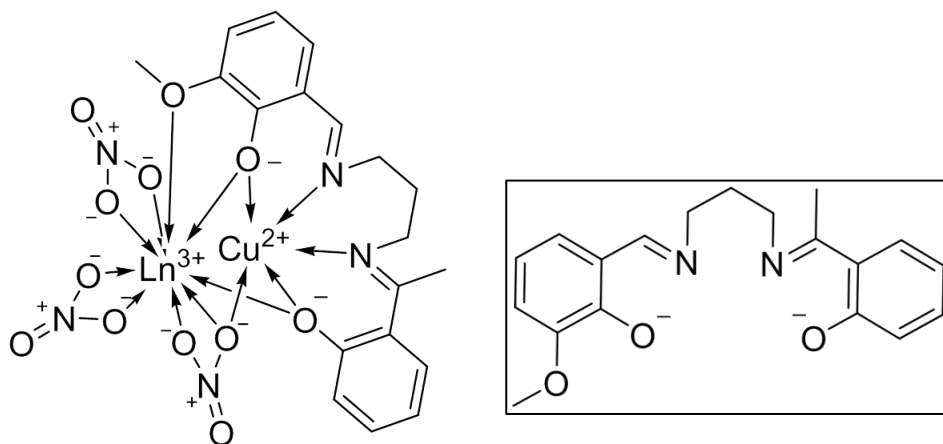


図 4-2 [LnCuL²](左)と L²(右)

5つの化合物について、磁気測定を行なった。各化合物の磁化率の高温極限の実験値と理論値、および磁化の飽和値(最大値)の実験値と Ln-Cu 間が強磁性的相互作用を予想した際の理論値を表にまとめた(表 4-2)。

表 4-2 [LnCuL²]の磁化率の高温極限と磁化の飽和値の実験値と理論値
磁化の理論値は括弧内の J^Z で計算した。

Ln	$\chi_m T$ (実験値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$\chi_m T$ (理論値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$M/N_A \mu_B$ (実験値)	$M/N_A \mu_B$ (Ferro 理論値)
Gd	8.40	8.25	7.36	8
Tb	12.4	12.2	6.91	10 ($J^Z = 6$)
Dy	14.4	14.5	8.29	11 ($J^Z = 15/2$)
Ho	14.1	14.4	7.14	11 ($J^Z = 8$)
Er	11.1	11.9	5.82	10 ($J^Z = 6/5$)

$\chi_m T$ の実験値はおおむね理論値に一致した。また、低温における $\chi_m T$ の増加や、磁化の飽和値から、Gd, Tb, Dy 錯体は、Ln-Cu 間に強磁性的相互作用が存在することが示唆された。Gd の錯体の磁化率の結果から、交換相互作用パラメータは $J/k_B = 2.25(3)$ K と導かれた。Ho と Er 錯体はその異方性によって磁氣的性質が複雑になっていることが考えられる。

交流磁化率測定においては、Gd, Tb, Dy において、周波数依存性が観測され、単分子磁石の可能性が示唆された。Tb においては 0 Oe で周波数依存性が観測され、磁気材料としての応用が期待される。また、等方的な Gd イオンの錯体で周波数依存性が観測されたのは非常に興味深い。Gd 錯体においてはパルス磁化測定にて、蝶々型のヒステリシスが観測されたことから、潜在的な単分子性能が見出された。

4.3. [LnCuL³]

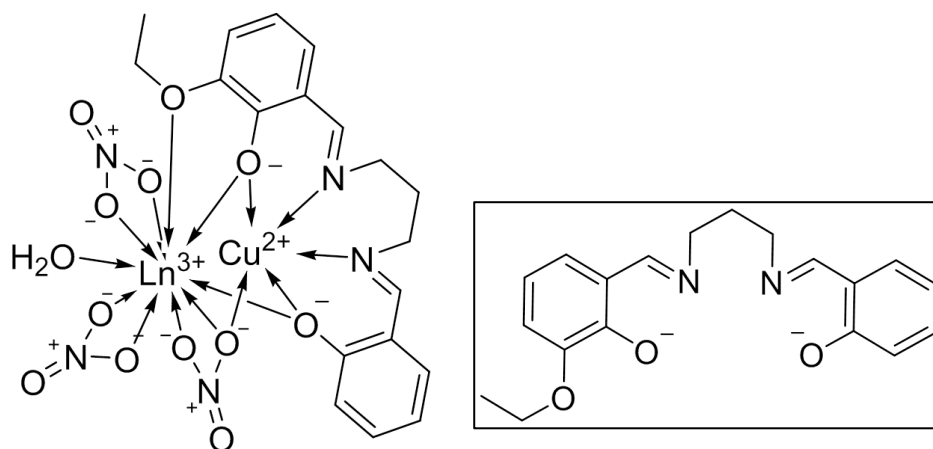


図 4-3 [LnCuL³](左)と L³(右)

3つの化合物について、磁気測定を行なった。各化合物の磁化率の高温極限の実験値と理論値、および磁化の飽和値(最大値)の実験値と Ln-Cu 間が強磁性的相互作用を予想した際の理論値を表にまとめた(表 4-3)。

表 4-3 [LnCuL³]の磁化率の高温極限と磁化の飽和値の実験値と理論値
磁化の理論値は括弧内の J^Z で計算した。

Ln	$\chi_m T$ (実験値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$\chi_m T$ (理論値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$M/N_A \mu_B$ (実験値)	$M/N_A \mu_B$ (Ferro 理論値)
Gd	8.80	8.25	7.93	8
Tb	11.9	12.2	6.38	10 ($J^Z = 6$)
Dy	14.0	14.5	7.77	11 ($J^Z = 15/2$)

$\chi_m T$ の実験値はおおむね理論値に一致した。また、低温における $\chi_m T$ の増加や、磁化の飽和値から、3つの化合物は Ln-Cu 間に強磁性的相互作用が存在することが示唆された。Gd 錯体の磁化率の結果から、交換相互作用パラメータは $J/k_B = 6.4(3)$ K と導かれた。また、HF-EPR 測定により、Tb, Dy の交換相互作用パラメータはそれぞれ 3.0(2) K, 2.0(2) K と求められた。各結果を表 4-4、図 4-4 にまとめた。これまでの研究において、原子番号の増加とともに交換相互作用パラメータは減少の傾向にあった¹⁰⁾。今回の結果からもこれに矛盾はなかった。

交流磁化率測定においては3つの化合物で周波数依存性が観測され、単分子磁石の可能性が示唆された。パルス磁化測定において、蝶々型のヒステリシスが観測されたことから、潜在的な単分子磁石性能が見出された。Tbにおいては0 Oeで周波数依存性が観測され、磁気材料としての応用が期待される。また、等方的な Gd イオンの錯体で周波数依存性が観測されたのは非常に興味深い。

表 4-4 $[\text{LnCuL}^3]$ の交換相互作用パラメータ $J k_B^{-1}$

	$[\text{GdCuL}^3]$	$[\text{TbCuL}^3]$	$[\text{DyCuL}^3]$
$J k_B^{-1} / \text{K}$	6.83(9)	3.0(2)	2.0(2)

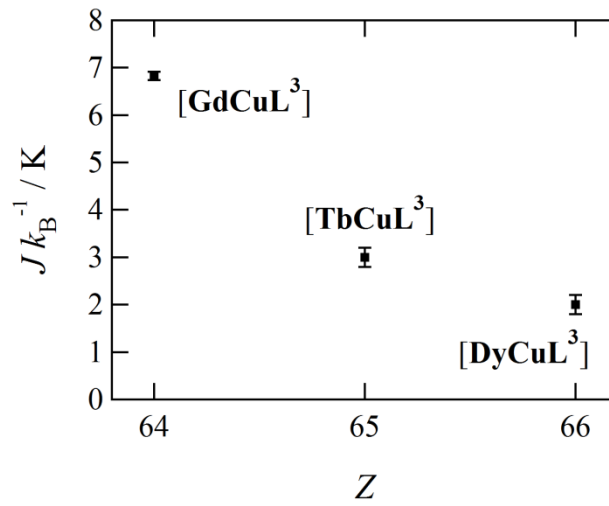


図 4-4 $[\text{LnCuL}^3]$ の交換相互作用パラメータと原子番号の相関

4.4. [GdCuL⁴]

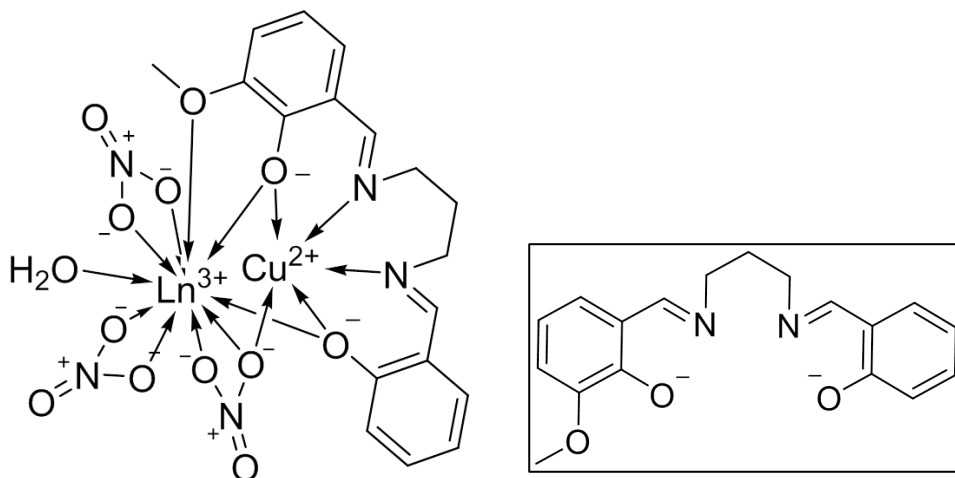


図 4-5 [LnCuL⁴](左)と L⁴(右)

3つの化合物について、磁気測定を行なった。各化合物の磁化率の高温極限の実験値と理論値、および磁化の飽和値(最大値)の実験値と Ln-Cu 間が強磁性的相互作用を予想した際の理論値を表にまとめた(表 4-5)。

表 4-5 [LnCuL⁴]の磁化率の高温極限と磁化の飽和値の実験値と理論値
磁化の理論値は括弧内の J^2 で計算した。

Ln	$\chi_m T$ (実験値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$\chi_m T$ (理論値) /cm ³ Kmol ⁻¹	$M/N_A \mu_B$ (実験値)	$M/N_A \mu_B$ (Ferro 理論値)
Gd	8.65	8.25	7.70	8

$\chi_m T$ の実験値はおおむね理論値に一致した。また、低温における $\chi_m T$ の増加や、磁化の飽和値から、Gd-Cu 間が強磁性的相互作用が存在することが示唆された。Gd 錯体の磁化率の結果から、交換相互作用パラメータは $J/k_B = 3.7(2)$ K と導かれた。

交流磁化率測定においては周波数依存性が観測され、単分子磁石の可能性が示唆された。パルス磁化測定において、蝶々型のヒステリシスが観測されたことから、潜在的な単分子磁石性能が見出された。等方的な Gd イオンの錯体で周波数依存性が観測されたのは非常に興味深い。

4.5. 構造磁性相関

4種のGd-Cu錯体の構造と磁性の関係についてO-Gd-Oの作る面とO-Cu-Oの作る面がなす二面角 $\phi(\text{Gd-O}\cdots\text{O-Cu})$ に注目し、以下に示した(図4-6、表4-6)。比較のため、相互作用の大きい化合物と、小さな化合物をともに記載した⁷⁾。結晶構造の対称性が異なるため、わずかなばらつきが生じたと考えられる。相互作用が大きいほど二面角が大きくなる傾向が見られ、これまでの報告とも矛盾がないことが示された。

表4-6 Gd-Cu 錯体の交換相互作用パラメータと二面角 $\phi(\text{Gd-O}\cdots\text{O-Cu})$
 $[\text{GdCuL}^2]$ は独立に分子が存在したため、異なる2つの二面角が存在した。

化合物	$J k_B^{-1} / \text{K}$	$\phi(\text{Gd-O}\cdots\text{O-Cu}) / ^\circ$	Ref.
$[\text{GdCu}_2\text{L}^1_2]$	0.67(3)	144.54	
$[\text{GdCuL}^2]$	2.25(3)	147.37, 148.32	
$[\text{GdCuL}^3]$	6.4(3)	147.26	
$[\text{GdCuL}^4]$	3.7(2)	147.02	
A	10.1	178.3(2)	7)
B	7.2	167.1(2)	
C	1.42	140.4	

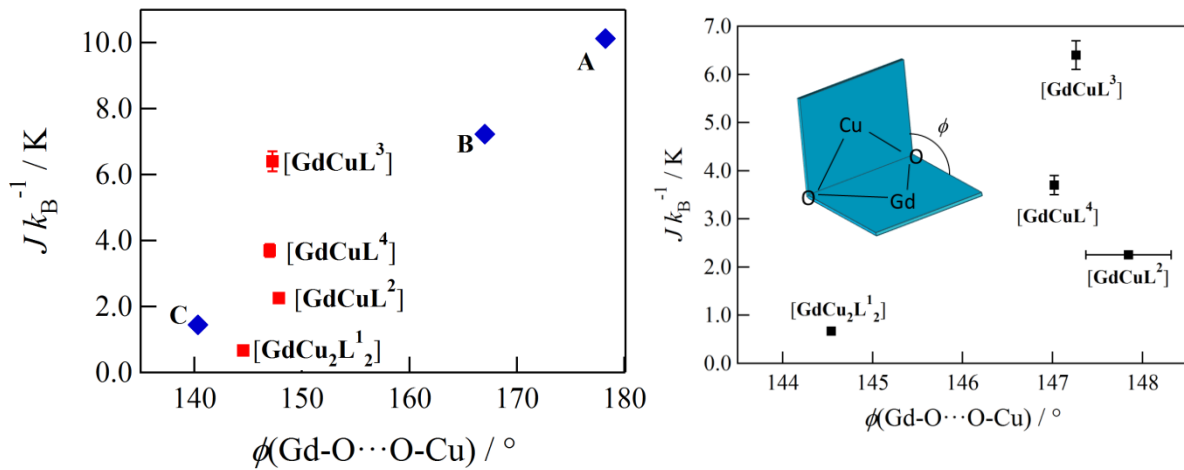


図4-6 Gd-Cu 錯体の交換相互作用パラメータと二面角 $\phi(\text{Gd-O}\cdots\text{O-Cu})$ の相関図
 左は参考のため、先行研究の化合物を載せた⁷⁾(赤: 本研究, 青: 先行研究)。
 右は本論文の化合物だけを載せ、拡大した。

4.6. まとめ

インドのカルカッタ大学で合成された 14 種の試料について磁気測定を行ない、解析した。Gd の錯体においては直流磁化率測定の結果から Gd-Cu 間の磁氣的相互作用を定量し、構造との相関関係を調べた。Gd-O...O-Cu の二面角との関係はこれまでに報告されてきた錯体と比べて矛盾がないことを明らかにした。また、いくつかの Gd 錯体において、交流磁化率測定の結果から単分子磁石性能が示唆された。これまでも、Co と Gd を組み合わせた SMM は報告されている⁶⁾。非対称の配位子を用いることにより、Cu の配位構造に歪みを持たせることで、SMM としての挙動が観測されたと考えられる。

Tb や Dy 錯体の交流磁化率測定からは、顕著な周波数依存性が見られた。今回用いられているサレン型 Schiff 塩基ベースのメタロリガンドを用いた Ln-Cu 錯体が SMM 挙動を示しやすく、磁性材料として応用が期待されることが示唆された。

配位子 L³ の錯体については、HF-EPR 測定により、Tb, Dy 錯体の交換相互作用の定量を行なった。強磁性的相互作用のシグナルを観測することに成功した。また、パルス磁化測定により蝶々型のヒステリシスを観測し、SMM が示唆された。

5. 参考文献

- 1) K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson and A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7550.
- 2) S. Ghosh, S. Biswas, A. Bauza, M. B.-Oliver, A. Frontera and A. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 7508.
- 3) A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, A. Dei and D. Gatteschi, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 572.
- 4) A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, A. Dei and D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8218.
- 5) S. Osa, T. Kodo, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba and J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 420.
- 6) (a) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal and R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5140; (b) T. Yamaguchi, J.-P. Costers, Y. Kishima, M. Kohima, Y. Sunatsuki, N. Brefuel, J.-P. Tuchagues, L. Yendier and W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9125; (c) R. Modak, Y. Sikdar, A. E. Thuijs, G. Christou and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 10192.
- 7) J.-P. Costes, F. Dahan and A. Dupuis, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 165.
- 8) I. Ramade et al., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 930.
- 9) Y. B. Dong et al., *Solid State Sciences* **2000**, *2*, 335.
- 10) R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii H. Nojiri and T. Ishida, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2110.
- 11) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal and R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5140.

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下さり、また実験の技術や知識、測定理論・解析などのご指導ご鞭撻、そして社会人としての心得・常識等の御教授といった多岐に渡る指導をして下さった石田 尚行教授に心より厚く御礼申し上げます。また、主にNMR・MS・IR等の装置に関する疑問やトラブルの際お世話になりました平野 誉教授、桑原 大介准教授に厚く御礼申し上げます。

パルス磁化測定および高周波 EPR 測定に際しては、東北大学金属材料研究所の野尻 浩之教授に大変お世話になりましたことを、厚くお礼申し上げます。

研究室においては実験技術や測定・解析などを大いにご指導いただきました先輩である金友拓哉氏に感謝申し上げます。また 3 年間共に過ごし、特に勉強や装置の管理などを共に行ってきた同期の木村 陽文氏、音頭 暁洋氏に感謝申し上げます。そして、1~2 年間の間苦楽を共にし、研究室運営、実験など様々な場面で協力し、多くの場を盛り上げてくれた後輩たち、市橋 佳奈氏、嘉代 敦氏、近藤 茂氏、関根 弘泰氏、荒井 麻里奈氏、京田 幸也氏、後閑 優里氏、曾田 周杜氏、山口 竜晴氏に感謝いたします。

皆様への無上の感謝とお礼を申しあげたく、これをもって謝辞とさせていただきます
最後に、これまで私を育て支えて下さった家族に感謝いたします。