

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	曾田 周杜	学籍番号 1833080
論文題目	アルキル基置換ビスピラゾリルピリジン誘導体を配位子に用いた鉄(II)スピントスオーバー錯体の系統的研究	

要 旨

【背景】スピントスオーバー (SCO) 錯体は記憶材料やスイッチング材料などへの応用が期待されている。そのためには、SCO 温度 ($T_{1/2}$) を制御することが重要な研究課題の一つである。2,6-ビス(1-ピラゾリル)ピリジンは、 $[\text{FeL}_2]^{2+}$ 型錯塩となったときに SCO を示しやすい配位子として知られている。本研究では、(L)のピラゾール環 3,5-位に電子供与基のアルキル基(R = Me, Et, Pr, Bu)を導入し、カウンターアニオン(X)として ClO_4 や BF_4 を用いて、 $T_{1/2}$ を比較検討した。

【結果】錯体 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{X})_2$ (図 1a) を合成した¹⁾。固体状態の直流磁化率測定(図 1b)によると、R の導入により、すべての錯体で低スピン状態が安定化した。特に Me 基で顕著であった。しかし、立体反発が大きくなり、Fe-N 間距離が長くなると考えられる Et~Bu 基では、Me 基の場合に比べて逆に低スピン状態を不安定化した。これらは溶液状態の測定でも同様の傾向を示した。また X 線単結晶構造解析により、 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ はアルキル基が導入されると大きく歪みが解消され、理想的な正八面体に近く低スピン状態が安定化することが確認された(図 1c)²⁾。

【考察】本系においては、置換基を導入した際、N 原子の電子密度を高める電子効果・結晶に内部圧力を与える立体効果・正八面体からの歪みを解消する効果がみられた。電子効果および歪みを解消する効果で低スピン状態の安定化が進み、 $T_{1/2}$ は上昇した。一方で、立体効果によっては低スピン状態を不安定化し、 $T_{1/2}$ は下降した。すなわち、アルキル基の電子効果および歪みを解消する効果の $T_{1/2}$ シフトは、立体効果の $T_{1/2}$ シフトと相反する結果をもたらしているように見える。このような調査は、可溶化置換基のような化学修飾の影響の予測に役立つ。

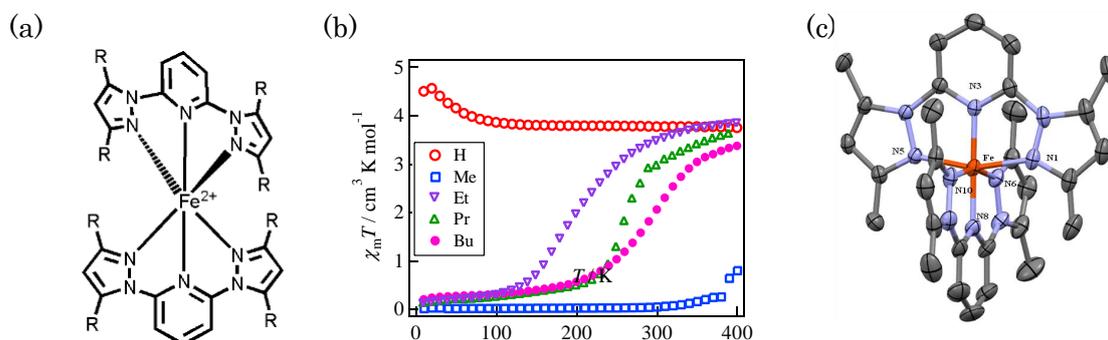


図 1.(a) $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2]^{2+}$ の構造。(b) 固体状態における $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁化率測定結果。(c) $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の X 線単結晶構造解析結果(錯イオン部分)。

1) S. Soda et al., IRAGO 2019, Nov.2019 (Chofu); 曾田ら, 第 100 回日化春季年会, 2020 年 3 月 (千葉).

2) 曾田ら, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月 (東京)

令和元年度修士論文

アルキル基置換ビスピラゾリルピリジン

誘導体を配位子に用いた

鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の系統的研究

学籍番号	1833080
氏名	曾田 周杜
基盤理工学専攻	
主任指導教員	石田 尚行 教授
指導教員	小林 義男 教授
提出日	令和 2 年 1 月 23 日

目次

1. 序論	1
1.1. スピントロスオーバー錯体	1
1.2. 直流磁化率測定	2
1.3. 歪みパラメータ	3
2. 1-bpp 誘導体を配位子に用いた Fe(II)錯体	4
2.1. 背景	4
2.2. 本研究の目的	6
2.3. 結果	7
2.3.1. 合成	7
2.3.2. 構造	9
2.3.2.2. [Fe(L ^{methyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の構造	10
2.3.2.3. [Fe(L ^{ethyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の構造	11
2.3.2.4. [Fe(1-bpp) ₂](BF ₄) ₂ の構造 ²²⁾	13
2.3.3. 磁性	15
2.3.3.2. [Fe(L ^{methyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の磁性	16
2.3.3.3. [Fe(L ^{ethyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の磁性	17
2.3.3.4. [Fe(L ^{propyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の磁性	18
2.3.3.5. [Fe(L ^{butyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の磁性	19
2.3.3.6. [Fe(1-bpp) ₂](BF ₄) ₂ の磁性 ²²⁾	20
2.3.3.7. [Fe(L ^{methyl}) ₂](BF ₄) ₂ の磁性	21
2.3.3.8. [Fe(L ^{ethyl}) ₂](BF ₄) ₂ の磁性	22
2.3.3.9. [Fe(L ^{propyl}) ₂](BF ₄) ₂ の磁性	23
2.3.3.10. [Fe(L ^{butyl}) ₂](BF ₄) ₂ の磁性	24
2.4. 結果のまとめと考察	25
2.4.1. 合成	25
2.4.1.1. 1-bpp 誘導体の合成	25
2.4.1.2. [Fe(L) ₂](X) ₂ 錯体の合成	27
2.4.2. 構造	28
2.4.3. 磁性	29
3. まとめ	39
4. 実験の部	40
4.1. 実験装置	40
4.2. 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (1-bpp) の合成 ¹⁰⁾	41

4.3.	2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{methyl})の合成 ¹⁷⁾	42
4.4.	2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{ethyl})の合成.....	43
4.4.1.	3,5-heptanedione の合成 ²⁵⁾	43
4.4.2.	3,5-diethylpyrazole の合成 ¹⁸⁾	44
4.4.3.	2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{ethyl})の合成.....	45
4.5.	2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{propyl})の合成.....	46
4.5.1.	4,6-nonanedione の合成 ²⁶⁾	46
4.5.2.	3,5-dipropylpyrazole の合成 ¹⁸⁾	47
4.5.3.	2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{propyl})の合成.....	48
4.6.	2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{butyl})の合成 ²⁷⁾	49
4.6.1.	5,7-undecanedione の合成.....	49
4.6.2.	3,5-dibutylpyrazole の合成.....	50
4.6.3.	2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine (L ^{butyl})の合成.....	51
4.7.	[Fe(L) ₂](X) ₂ の合成.....	52
4.7.1.	[Fe(1-bpp) ₂](ClO ₄) ₂ の合成 ²⁰⁾	52
4.7.2.	[Fe(L ^{methyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の合成.....	53
4.7.3.	[Fe(L ^{ethyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の合成.....	54
4.7.4.	[Fe(L ^{propyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の合成.....	55
4.7.5.	[Fe(L ^{butyl}) ₂](ClO ₄) ₂ の合成.....	56
4.7.6.	[Fe(1-bpp) ₂](BF ₄) ₂ の合成 ²²⁾	57
4.7.7.	[Fe(L ^{methyl}) ₂](BF ₄) ₂ の合成.....	58
4.7.8.	[Fe(L ^{ethyl}) ₂](BF ₄) ₂ の合成.....	59
4.7.9.	[Fe(L ^{propyl}) ₂](BF ₄) ₂ の合成.....	60
4.7.10.	[Fe(L ^{butyl}) ₂](BF ₄) ₂ の合成.....	61
5.	フェライト粉末の超常磁性の測定.....	62
6.	参考文献.....	65
7.	謝辞.....	67

1. 序論

1.1. スピントロニクスオーバー錯体

6 個の配位子が正八面体状に遷移金属イオンに配位する錯体を考える。この場合、金属イオンの 5 重に縮退した d 軌道は、2 個の e_g 軌道と 3 個の t_{2g} 軌道に分裂する。この分裂幅は、結晶場分裂とよばれ、配位子が与える配位子場の強さによって決まる¹⁾。静電的な立場から考えると、大きい負電荷をもった配位子や、金属イオンに接近することができる配位子(小さいイオン)が、最も大きい結晶場分裂を生ずる。ところで、結晶場が弱い場合、分裂は小さくなる。そのため、Hund 則にしたがって、合成スピン数が最大となるように電子が配置される。この状態を高スピン(HS)状態という(d^6 の例で図 1-1 右)。一方で、強い配位子場が働く場合、結晶場分裂は大きくなる。そのため、構成原理にしたがって、スピン対を形成するように電子が配置される。この状態を低スピン(LS)状態という(図 1-1 左)。 $d^4 \sim d^7$ 遷移金属を中心金属とする錯体は適切な結晶場を与えることで、上記 2 つのスピン状態を熱や光などの外部刺激で可逆的な転換を示す²⁾。この現象はスピントロニクスオーバー(SCO)として知られている。Figure 1-1 に本研究で使用した六配位八面体型錯体における Fe(II) のスピン状態の様子を示す。

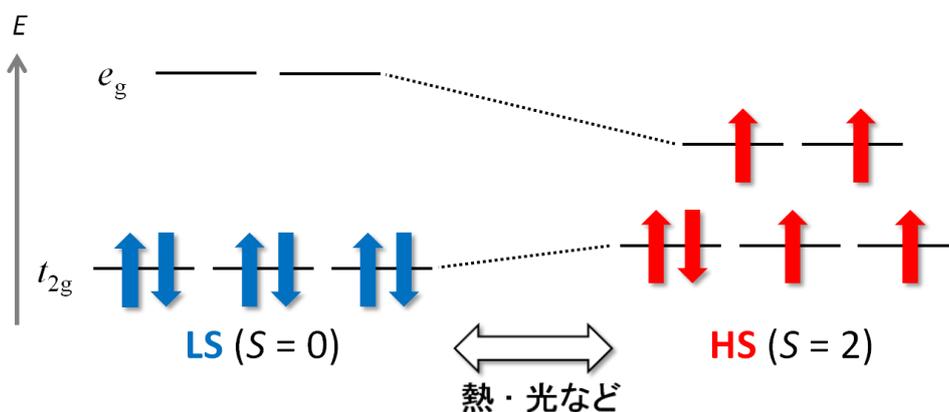


図 1-1. 六配位八面体型錯体における Fe(II) のスピン状態

この性質により、SCO は情報記憶材料やスイッチングデバイスへの応用が期待されている³⁾が、そのためにはヒステリシスの観測や急峻かつ室温付近でのスピン転移を実現することが研究課題の一つである。Fe(II) は反磁性状態と常磁性状態に変化するため、SCO 現象を示す遷移金属イオンで最も注目されており、N 原子が 6 つ配位した FeN_6 環境は SCO を示しやすいことが知られている⁴⁾。そのため FeN_6 環境の錯体は、SCO 分野において最も盛んに研究されている。

1.2. 直流磁化率測定

本研究では、後述の超伝導量子干渉型磁束計 (Quantum Design 社製 MPMS-XL7) にて、温度を変化させ、直流磁化率を測定した。

一般に、直流磁化率 $\chi_m T$ の理論値は以下の式 1-1⁵⁾ で求められる。

$$\chi_m T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad \dots(\text{式 1-1})$$

N_A : アボガドロ定数 = 6.02×10^{23} /mol

g : g 因子

μ_B : ボーア磁子 = 9.27×10^{-21} erg/G

k_B : ボルツマン定数 = 1.39×10^{-16} erg/K

S : スピン量子数

Fe^{2+} の低スピン状態および高スピン状態におけるスピン量子数 S はそれぞれ $S=0$, $S=2$ である。g 因子を 2~2.2 としてこれらを式に代入することで、

$$\chi_m T = 0 \text{ emu} \cdot \text{K/mol} = 0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \text{ (低スピン状態)}$$

$$\chi_m T \approx 3 \sim 3.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \text{ (高スピン状態)}$$

が得られる。

また、SCO 温度 $T_{1/2}$ は以下の van't Hoff 式 1-2^{6, 7)} における T_c として算出した。 $\gamma(\text{HS})$ は高スピン状態の割合を表し、式 1-3^{6, 7)} によって導かれる。

$$\gamma(\text{HS}) = \frac{1}{1 + \exp [(\Delta H/R)(1/T - 1/T_c)]} \quad \dots(\text{式 1-2})$$

$$\chi_m T = C_0 \gamma(\text{HS}) + C_1 \quad \dots(\text{式 1-3})$$

1.3. 歪みパラメータ

SCO 錯体の研究において単結晶 X 線構造解析から得られる重要な情報の一つが、歪みパラメータである。六配位八面体錯体は正八面体にはならず、歪みのある構造を示す。一般的に歪みが大きいほど HS 状態であり、歪みが小さいほど LS 状態であることが知られている^{8,9)}。すなわち、錯体の歪み具合を求めることで、おおよそのスピン状態を予測することができる。この歪み具合を大小で表した値が歪みパラメータであり、 α 、 Σ などがある。ここでは 2 つのパラメータについて説明する。

α の求め方⁸⁾

α はキレート配位子と金属イオンがなす角 $cis\text{-N}\cdot\text{Fe}\cdot\text{N}$ の 4 つの角の平均値を表している (図 1-2)。 $\alpha = 73^\circ$ 程度であれば HS 状態、 $\alpha = 80^\circ$ 程度であれば LS 状態であることが知られている。

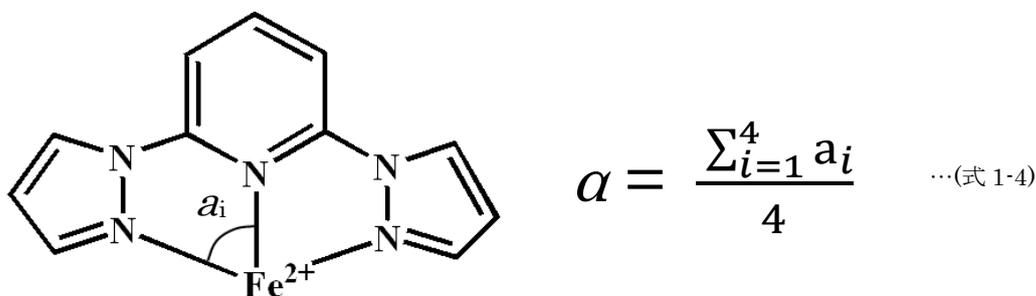


図 1-2. α が表す角度

Σ の求め方⁹⁾

図 1-3 が示す β は正八面体であれば 90° である。 Σ は 90° から β のずれを求め、12 ヶ所の総和を表している (式(1.2))。正八面体であれば $\Sigma = 0^\circ$ であり、 Σ の値が 100 以下であれば LS 状態、100 を超えると HS 状態になりやすいことが知られている。

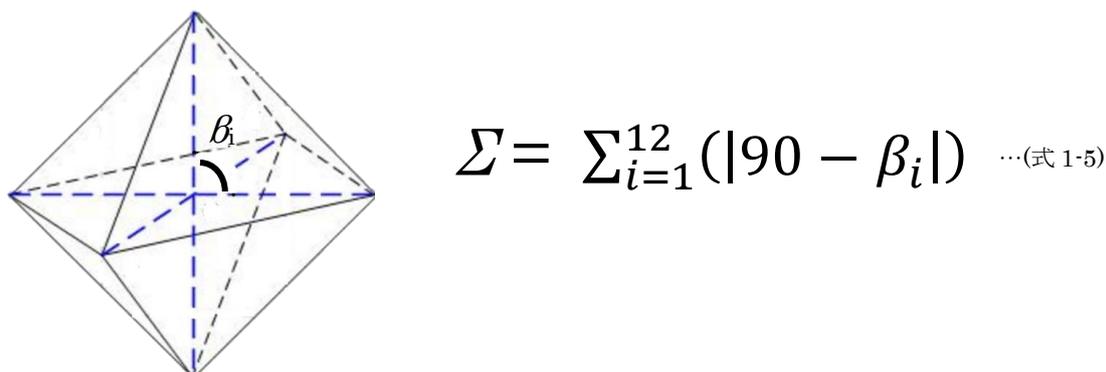


図 1-3. β が表す角度

2. 1-bpp 誘導体を配位子に用いた Fe(II)錯体

2.1. 背景

SCO 錯体は、スイッチングデバイスや磁気記憶媒体などへの実用化につなげるために、室温付近でスピン状態がスイッチングするという条件が求められる。SCO 温度 ($T_{1/2}$)は、錯体における配位子場の強さが大きいほど上昇するという相関関係があるため、配位子場の強さを制御することができれば、様々な系で $T_{1/2}$ を室温に近づけていくことが可能になるはずである。2009 年、Halcrow らは bis(1-pyrazolyl)pyridine (1-bpp)系において、様々な置換基を導入し、カウンターアニオンを変えることで、SCO 温度が変化することを報告した¹⁰⁾。1-bpp は配位子として有名であり、近年注目されている。彼らの報告によると、SCO を室温付近で観測しやすい置換位置として、A, B, C(図 2-1)が挙げられる。

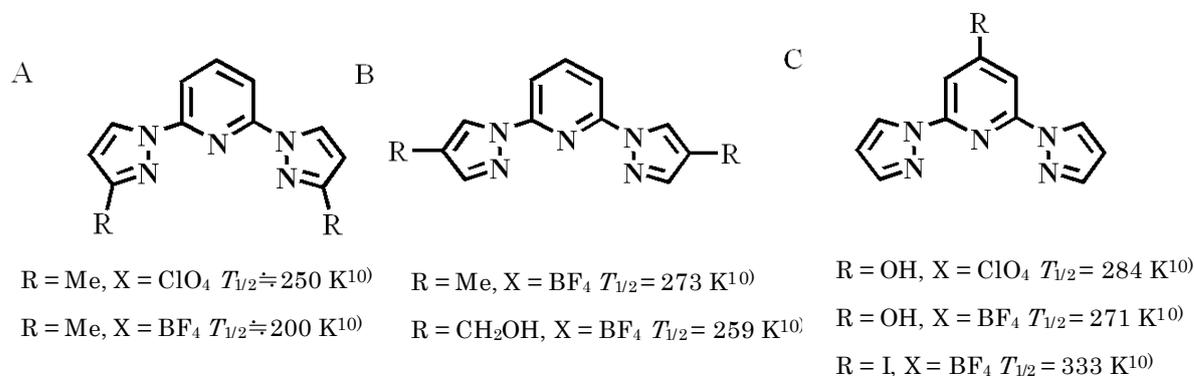


図 2-1.A, B, C 配位子およびその錯体[Fe(L^R)₂](X)₂ と $T_{1/2}$

また、カウンターアニオンで比較した場合、[Fe(1-bpp)₂](X)₂ の X = ClO₄¹⁰⁾, PF₆¹⁰⁾, SbF₆¹⁰⁾, PF₆¹⁰⁾は、配位子場が強く、常時 HS 状態を示し、X = BF₄¹⁰⁾では配位子場が弱まり、 $T_{1/2 \downarrow} = 258$ K · $T_{1/2 \uparrow} = 261$ K を示した。

さらに彼らは 2016 年、B と C に関して、様々な置換基を導入し、Hammett の置換基数と $T_{1/2}$ との相関関係を調査し、SCO 温度を制御することに成功した¹¹⁾。これまでは固体状態で結晶構造が確定するため配位構造の歪みが SCO にもたらす影響を調査していたが、分子間力が働くため、置換基の電子的な効果について議論できていなかった。この報告では、分子間力を限りなく無視することができる溶液状態で測定を行い、置換基効果が SCO にどのような影響を与えるか、直接的に調べている。

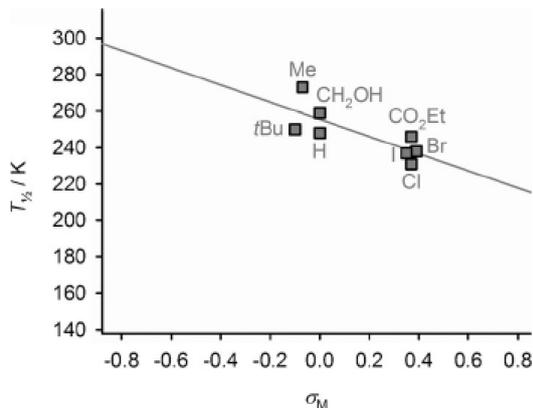


図 2-2.B における置換基効果 ¹¹⁾

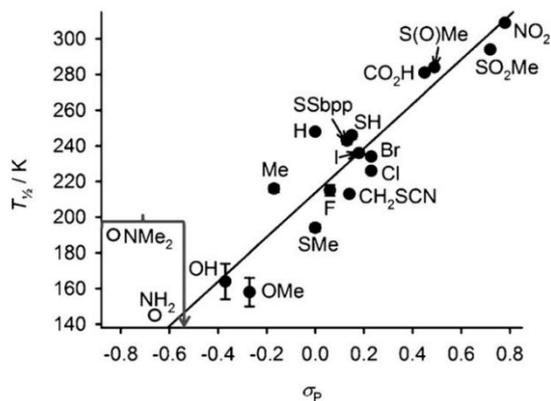


図 2-3.C における置換基効果 ¹¹⁾

図 2-2.3 が示すように、B では電子供与性の置換基を導入した場合、 $T_{1/2}$ は上昇し、C では下降することが分かった。すなわち、置換位置によって置換基効果は相反する結果にもなりえることが明らかになった。概して 1-bpp 系では配位場がそれほど強くないため、室温より低い温度で SCO を示し、課題を残す結果となった。

この課題を解決するために、当研究室の OB である木村氏は 2018 年、より室温付近で SCO 温度を制御する目的で pyridine-2,6-diylbis(oxazoline) (pybox)¹²⁾ 系において、調査を行った¹³⁾。固体状態では、多くの錯体で室温付近を示すことを明らかにし(図 2-4)、溶液状態では $T_{1/2}$ に対する置換基の依存性が非常に明白になり、電子供与性の置換基を導入した場合、1bpp 系と同様に $T_{1/2}$ は低下することを明らかにした(図 2-5)。

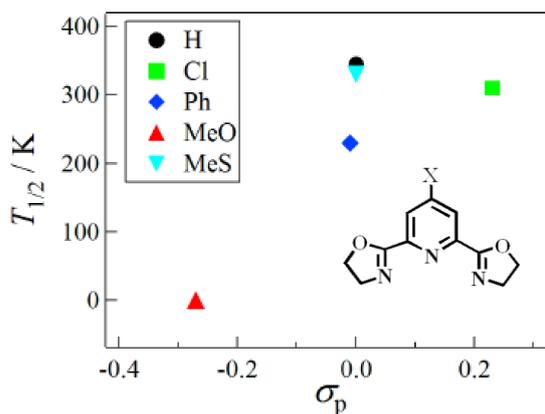


図 2-4. 固体状態の $[\text{Fe}(\text{X-pybox})_2](\text{ClO}_4)_2$ における置換基効果 ¹³⁾

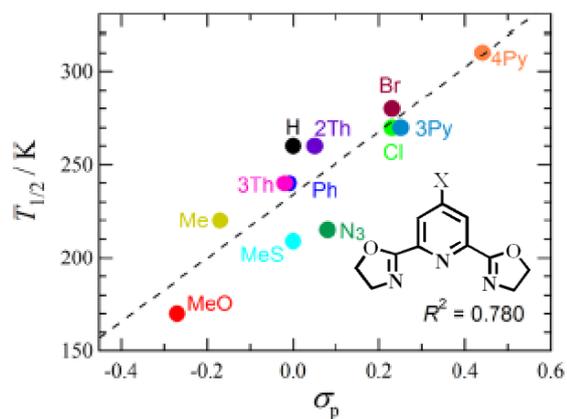


図 2-5. 溶液状態の $[\text{Fe}(\text{X-pybox})_2](\text{ClO}_4)_2$ における置換基効果 ¹⁴⁾

2.2. 本研究の目的

Fe(II)に対し窒素原子六つが配位した FeN₆環境を持つ錯体は SCO を示しやすいことが知られている⁴⁾。この系をつくる代表的な配位子として、bis(1-pyrazolyl)pyridine (1-bpp)

(図 2-6a) が挙げられる。これまで 1-bpp 誘導体を配位子に用いた Fe(II)錯体はいくらか報告されている¹⁾が、置換部位として、背景の章で述べた A, B, C の位置が圧倒的に多く、別の置換部位に関して研究例は少ない。特に、A, B, C の位置において、Me 基を導入した際、すべての錯体で SCO 挙動を示すことが報告されているが、他の置換部位での報告はない。

本研究では 1-bpp を主骨格として pyrazole 環の 3,5 位にアルキル基を導入した L^R (R= Me, Et, Pr, Bu) の合成を行った。Et, Pr, Bu 基を導入した配位子はこれまで研究されていない。そして L^R を配位子として用いて、[Fe(L^R)₂](X)₂ (X=BF₄, ClO₄) 錯体(図 2-6b)の合成および物性評価を行った。

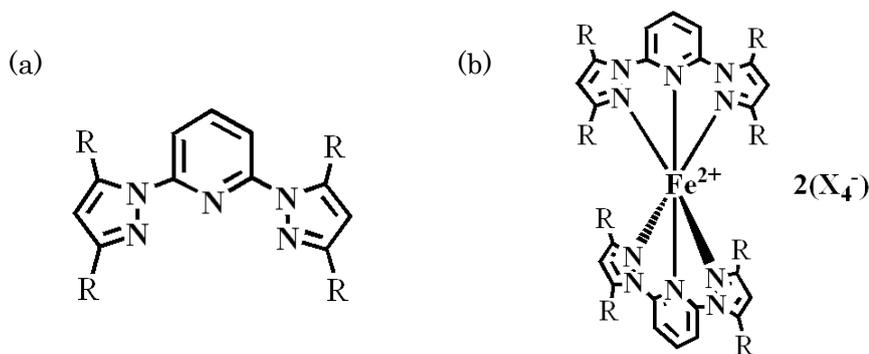


図 2-6. 1-bpp 誘導体 (a) と Fe(L^R)₂(X)₂ 錯体 (b) [Fe(L^R)₂](X)₂

Halcrow らの研究¹¹⁾によって、概して室温より低い温度で SCO を示す 1-bpp 系において、pyrazole 環の 4 位に電子供与性の置換基を導入した場合、 $T_{1/2}$ は上昇する傾向にあることが明らかになったことから、本研究で合成する錯体でも室温付近まで $T_{1/2}$ を上昇させることが可能なのではないかと予想した。

また、本研究の物性測定では $T_{1/2}$ を求めるために、固体状態と溶液状態で磁化率測定を行った。固体状態では分子間力が働くが、溶液状態は分子間の距離が十分に離れていると考えられるため、分子間力を限りなく無視することができる。そのため、置換基効果が SCO にどのような影響を与えるかを調査することができる。アルキル基の長さによって、系統的な $T_{1/2}$ の比較調査は、可溶化置換基のような化学修飾の影響の予測に役立つ。

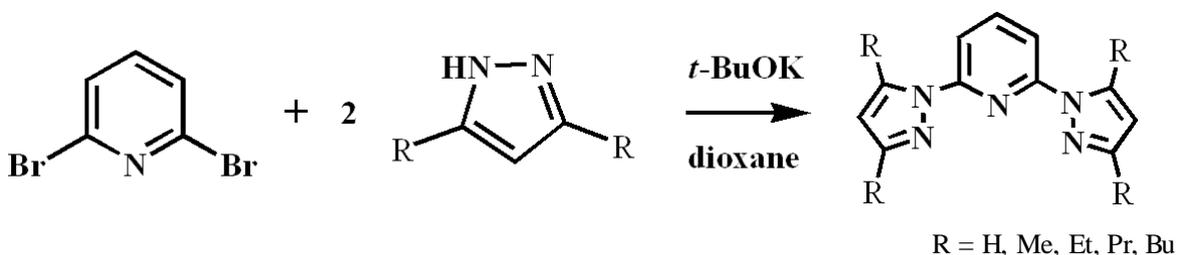
2.3. 結果

2.3.1. 合成

2.3.1.1. 1-bpp 誘導体の合成

bis(1-pyrazolyl)pyridine(1-bpp)を D. Gong, D. L. Jameson らの報告^{15, 16)}を参考にスキーム 2-1 のように合成した。また、アルキル基を導入した場合も同様の方法で合成し、L^R (R = Me, Et, Pr, Bu)を得た。H, Me 体は文献既知化合物^{10, 17)}である。この合成スキームにおいて、立体的に嵩高い *t*-BuOK は求核性の低い強塩基として機能し、pyrazole と反応する。塩基処理された pyrazole は、2,6-dibromopyridine と芳香族求核置換反応を起こし、2-bromo-6-(pyrazol-1-yl)pyridine が得られる。

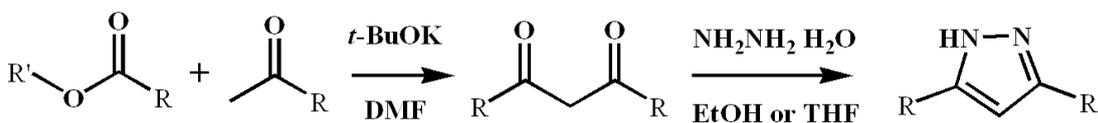
スキーム 2-1: L^Rの合成スキーム



L^R (R = Et, Pr, Bu)の原料である 3,5 位に R を置換した pyrazole を、W. Charlotte らの報告¹⁸⁾を参考にスキーム 2-2 のように 3 種類を合成した。R = Et, Pr では、R' = CH₃ の原料を用い、R = Bu では、R' = C₂H₅ の原料を用いた。2 段階目の反応では、溶媒として EtOH と THF 両方で合成を行った。Et, Pr 体は文献既知化合物¹⁸⁾である。

1 段階目の反応は、エノラートイオンにおける電子的に富んだ α 位の炭素が、求核的な役割を担い、求電子性のエステルのカルボニル炭素に攻撃する交差アルドール機構で起こる。また、2 段階目の反応は、カルボニル炭素が、求電子的な役割を担い、求核性のアミンがそこを攻撃するアシル求核付加を 2 回繰り返して、最後に芳香化して生成物を与える。

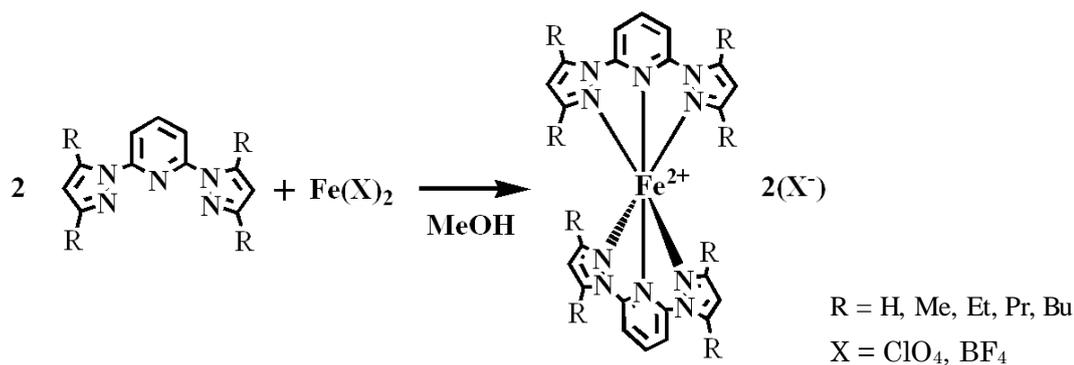
スキーム 2-2: 3,5 位に R を置換した pyrazole の合成スキーム



2.3.1.2. [Fe(L)₂](X)₂ 錯体の合成

山崎氏の合成法¹⁹⁾を参考にスキーム 2-3 のように、L と Fe(X)₂ をメタノール中で混合した。カウンターアニオン X に ClO₄⁻、BF₄⁻、配位子に L^R(R = Me, Et, Pr, Bu) を用いた。

スキーム 2-3: [Fe(L^R)₂](X)₂ 錯体の合成スキーム



4つのサンプルに分け、【①冷蔵庫②冷凍庫③室温④開放形で室温】で静置し析出させた。[Fe(L^{Bu})₂](BF₄)₂以外の全ての錯体において、いずれかの条件で結晶を析出させることに成功した。

錯体の同定は元素分析によって行い、X = ClO₄⁻ の H, Me, Et 体と X = BF₄⁻ の H 体は単結晶 X 線構造解析も行った。また、カウンターアニオン X に ClO₄⁻ を用いた錯体は爆発する恐れがあるため、取り扱いには十分に注意した。

2.3.2. 構造

2.3.2.1. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の構造²⁰⁾

100 K における $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 2-7、表 2-1, 2 に示す。分子は半分が独立であり、**b** 軸平行の 2 回軸の対称性を有することが分かった。

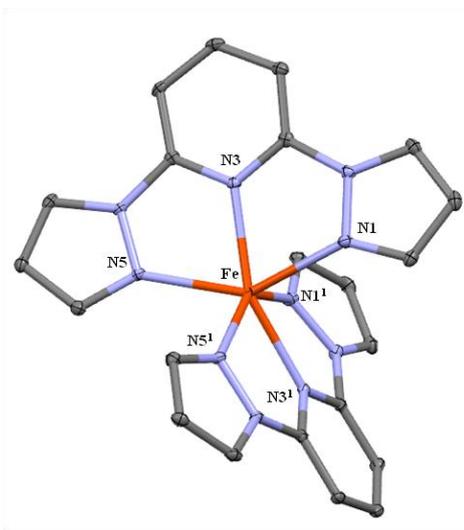


図 2-7. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の 100 K における結晶構造。アニオン及び水素原子省略、熱楕円振動は 50 % で描写。対称要素 1 は、 $(-x, y, 1/2-z)$ 。

SCO 錯体において $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ 距離の理論値は LS で 1.95 ~ 2.00 Å, HS で 2.12 ~ 2.18 Å²¹⁾ である。表 2-7 より $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の 100 K における $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ 間の平均結合距離は 2.18 Å であった。従って 100 K において、 $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ は文献通り HS 状態であると考えられる。

表 2-1. 100 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{Å}$	14.352(2)
$b/\text{Å}$	9.2116(13)
$c/\text{Å}$	20.076(2)
β/deg	99.527(8)
$V/\text{Å}^3$	2617.5(6)
Z	4
$R(F)(I>2\sigma(I))$	0.0353
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.0950

表 2-2. 100 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d/\text{Å}$
Fe-N1	2.1777(16)
Fe-N3	2.1645(14)
Fe-N5	2.2088(16)
Fe-N1 ^{1*}	2.1777(16)
Fe-N3 ¹	2.1645(14)
Fe-N5 ¹	2.2088(16)
Average	2.18

*対称要素 1 : $(-x, y, 1/2-z)$ 。

各種パラメータを用いて理想的な正八面体からの歪みを、序論の式 1-4 と式 1-5 により計算すると、 $\alpha = 81.2^\circ$, $\Sigma = 257.5^\circ$ を示した。このとき、 $\text{N1-Fe-N3} = 72.3^\circ$, $\text{N3-Fe-N5} = 90.2^\circ$ であった。また、 N3-Fe-N3^1 も著しく 180° から外れていた (155.5°)。

2.3.2.2. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の構造

100 K と 300 K における $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 2-8、表 2-3, 4 に示す。

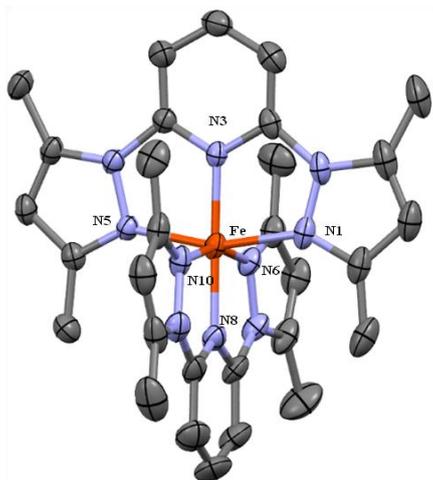


図 2-8. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の 300 K における結晶構造。アニオン及び水素原子省略。熱楕円振動は 50 % で描写。

SCO 錯体において $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ 距離の理論値は LS で 1.95 ~ 2.00 Å、HS で 2.12 ~ 2.18 Å²¹⁾ である。表 2-4 より $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の 300 K における $\text{Fe}^{2+}\text{-N}$ 間の平均結合距離は 1.95 Å であった。従って 100 K において、 $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ は文献通り LS 状態であると考えられる。

各種パラメータを用いて理想的な正八面体からの歪みを、序論の式 1-4 と式 1-5 により計算すると、 $\alpha = 80.7^\circ$, $\Sigma = 82.4^\circ$ を示した。

表 2-3. 300 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	35.764(15)
$b/\text{\AA}$	12.430(5)
$c/\text{\AA}$	17.195(6)
β/deg	113.057(14)
$V/\text{\AA}^3$	7033(5)
Z	8
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0791
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.2120

表 2-4. 300 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d/\text{\AA}$
Fe-N1	1.985(5)
Fe-N3	1.889(4)
Fe-N5	1.976(5)
Fe-N6	1.972(3)
Fe-N8	1.892(4)
Fe-N10	1.980(4)
Average	1.95

2.3.2.3. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の構造

100 K と 300 K における $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 2-9、表 2-5、7、表 2-6、8 に示す。どちらも分子は半分が独立であり、b 軸平行の 2 回軸に対称であることが分かった。

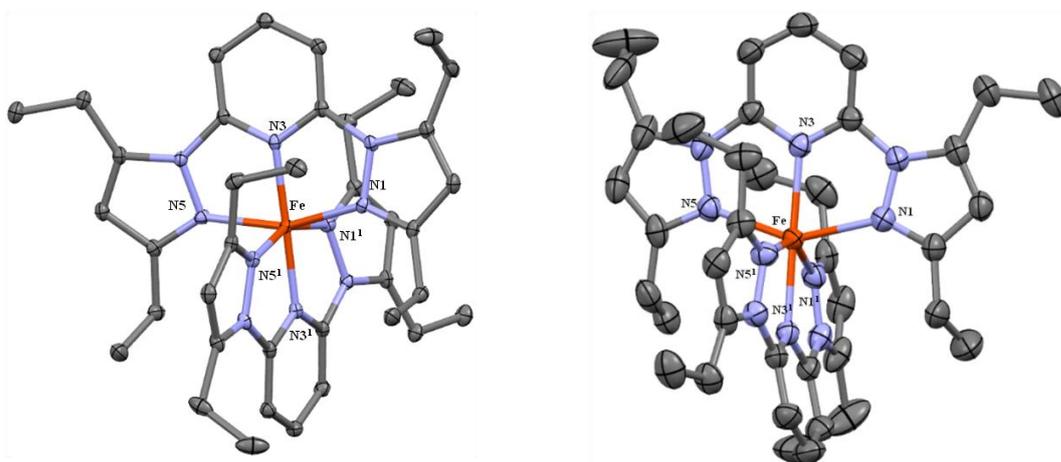


図 2-9. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の 100 K (左) と 300 K (右) における結晶構造。アニオン及び水素原子省略、熱楕円振動は 50 % で描写。対称要素 1 は、 $(-x, y, 1/2-z)$ 。

表 2-5. 100 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	25.726 (6)
$b/\text{\AA}$	8.692(2)
$c/\text{\AA}$	22.416(6)
β/deg	123.540(11)
$V/\text{\AA}^3$	4178(2)
Z	4
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0452
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.1285

表 2-6. 300 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	25.855(8)
$b/\text{\AA}$	8.936(3)
$c/\text{\AA}$	22.119(7)
β/deg	120.451(13)
$V/\text{\AA}^3$	4405(3)
Z	4
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0722
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.2160

表 2-7. 100 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d / \text{Å}$
Fe-N1	2.0205(19)
Fe-N3	1.9123(15)
Fe-N5	1.9868(19)
Fe-N1 ^{1*}	2.0205(19)
Fe-N3 ¹	1.9123(15)
Fe-N5 ¹	1.9868(19)
Average	1.97

表 2-8. 300 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d / \text{Å}$
Fe-N1	2.158(3)
Fe-N3	2.102(2)
Fe-N5	2.116(4)
Fe-N1 ¹	2.158(3)
Fe-N3 ¹	2.102(2)
Fe-N5 ¹	2.116(4)
Average	2.13

*対称要素 1 : $(-x, y, 1/2-z)$ 。

SCO 錯体において Fe²⁺-N 距離の理論値は LS で 1.95 ~ 2.00 Å、HS で 2.12 ~ 2.18 Å²¹⁾ である。

表 2-7, 8 より [Fe(L^{ethyl})₂](ClO₄)₂ の 100 K における Fe²⁺-N 間の平均結合距離は 1.97 Å、300 K における Fe²⁺-N 間の平均結合距離は 2.13 Å であった。したがってそれぞれ LS 構造と HS 構造であることが予想される。

各種パラメータを用いて理想的な正八面体からの歪みを、序論の式 1-4 と式 1-5 により計算すると、100 K において $\alpha = 79.5^\circ$ 、 $\Sigma = 92.8^\circ$ 、300 K において $\alpha = 72.3^\circ$ 、 $\Sigma = 143.1^\circ$ を示した。

2.3.2.4. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の構造 ²²⁾

100 K と 300 K における $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 2-10、表 2-9、11、表 2-10、12 に示す。

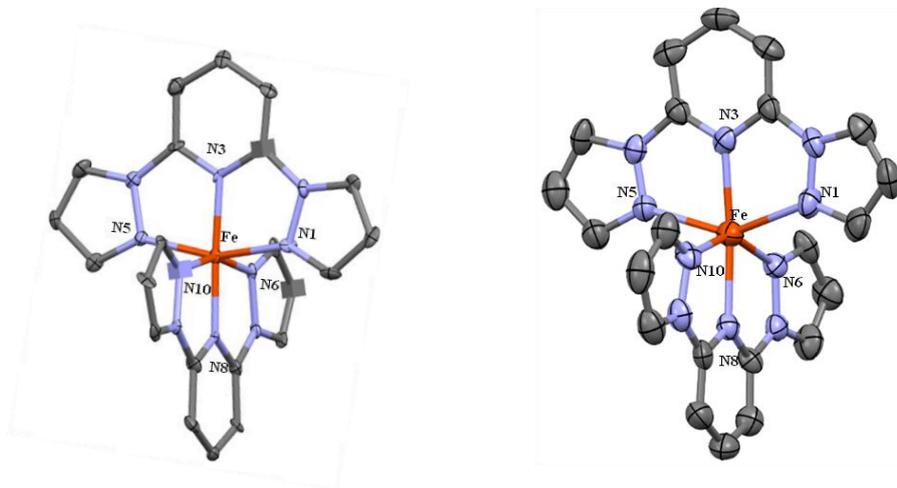


図 2-10. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の 100 K (左) と 300 K (右) における結晶構造。
アニオン及び水素原子省略、熱楕円振動は 50 % で描写。

表 2-9. 100 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{FeN}_{10}\text{F}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	8.427(5)
$b/\text{\AA}$	8.467(5)
$c/\text{\AA}$	18.297(9)
β/deg	98.44(3)
$V/\text{\AA}^3$	1291.5(12)
Z	2
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.1016
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.2308

表 2-10. 300 K におけるセルパラメータ

Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{FeN}_{10}\text{F}_8$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	8.485(9)
$b/\text{\AA}$	8.497(8)
$c/\text{\AA}$	19.046(18)
β/deg	95.57(4)
$V/\text{\AA}^3$	1367(2)
Z	2
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0983
$R_w(F^2)(\text{all data})$	0.2563

表 2-11. 100 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d / \text{Å}$
Fe-N1	1.962(11)
Fe-N3	1.900(10)
Fe-N5	1.971(12)
Fe-N6	1.985(11)
Fe-N8	1.881(10)
Fe-N10	1.977(12)
Average	1.95

表 2-12. 300 K の Fe^{II} 環境

原子間	$d / \text{Å}$
Fe-N1	2.165(13)
Fe-N3	2.108(10)
Fe-N5	2.184(11)
Fe-N6	2.179(13)
Fe-N8	2.107(11)
Fe-N10	2.174(13)
Average	2.15

SCO 錯体において Fe²⁺-N 距離の理論値は LS で 1.95 ~ 2.00 Å、HS で 2.12 ~ 2.18 Å²¹⁾ である。

表 2-11, 12 より [Fe(1-bpp)₂](BF₄)₂ の 100 K における Fe²⁺-N 間の平均結合距離は 1.95 Å、300 K における Fe²⁺-N 間の平均結合距離は 2.15 Å であった。従って 100 K では LS 状態、300 K では HS 状態であると考えられる。

各種パラメータを用いて理想的な正八面体からの歪みを、序論の式 1-4 と式 1-5 により計算すると、100 K において $\alpha = 80.1^\circ$ 、 $\Sigma = 87.7^\circ$ 、300 K において $\alpha = 73.3^\circ$ 、 $\Sigma = 152.2^\circ$ を示した。

2.3.3. 磁性

2.3.3.1. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁性 ²⁰⁾

$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-11 に、溶液状態の降温過程 340 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-12 に示す。図 2-11 および図 2-12 の縦軸は $\chi_m T$ 値を表している。

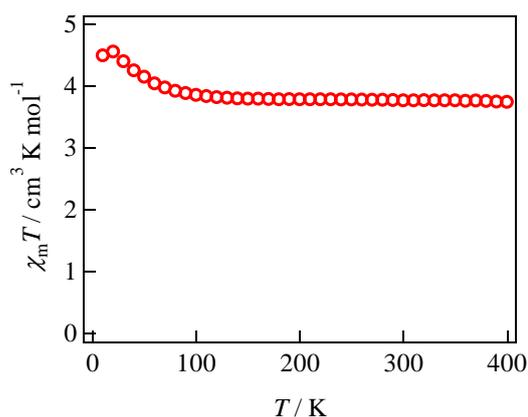


図 2-11. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

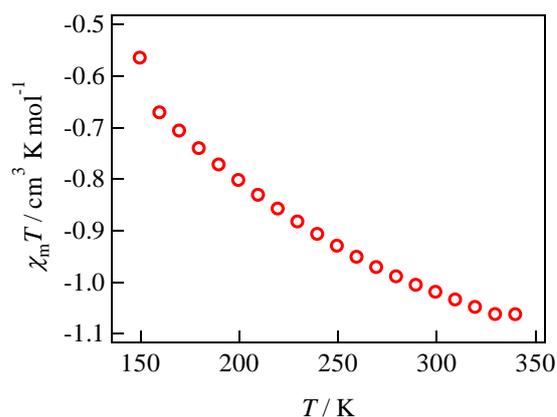


図 2-12. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

固体状態では、終始 HS 状態で、文献値と一致した。

溶液状態での測定値は、溶液の反磁性成分を含む。150 - 340 K において、LS 状態から HS 状態へのスイッチングが見られる場合、常磁性成分の増加から、グラフの曲線に変化が見られるはずである。ただ、この測定結果からは変化が見られなかった。

2.3.3.2. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-13 に、溶液状態の降温過程 370 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-14 に示す。図 2-13 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-14 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により、解析した。

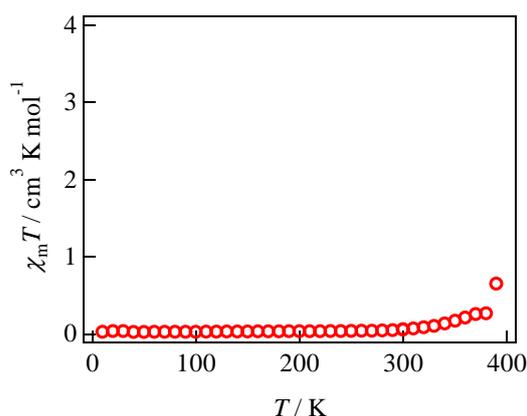


図 2-13. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

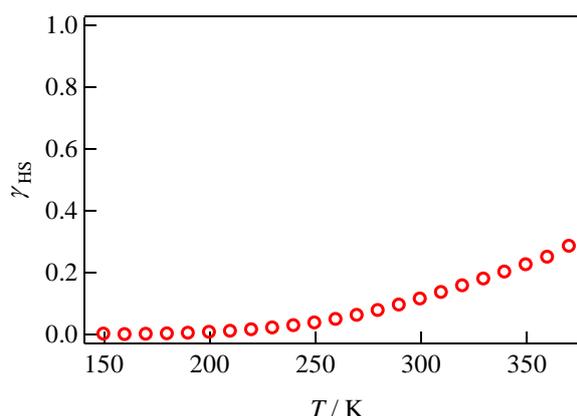


図 2-14. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-13. van't Hoff 式^{6, 7}で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{methyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	-	-	450 (±50)*
溶液状態	3.7773 (±0.0042)	-0.116 (±0.034)	462.0 (±1.0)

*測定値から HS の割合を算出することができなかった。

固体状態では、終始 LS 状態で 300 K 付近から、 $\chi_m T$ 値が徐々に上昇するのを観測した。このグラフ曲線において、van't Hoff 式による $T_{1/2}$ の算出は難しいため、 $\chi_m T = 2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ で $T_{1/2}$ と仮定すると、 $T_{1/2} = 450 (\pm 50) \text{ K}$ を示すと考えられる。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 462.0 (\pm 1.0) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。370 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.29$ を示し、温度を下げると緩やかに下降し、200 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.3. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-15 に、溶液状態の降温過程 340 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-16 に示す。図 2-15 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-16 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

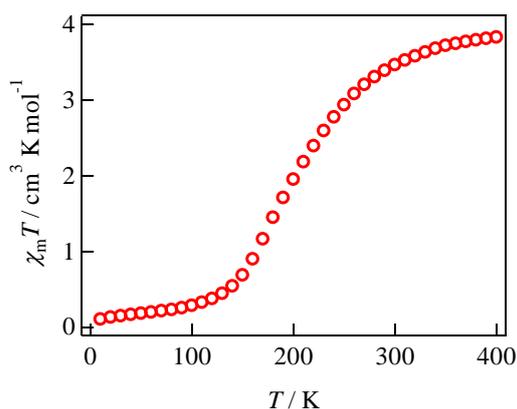


図 2-15. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

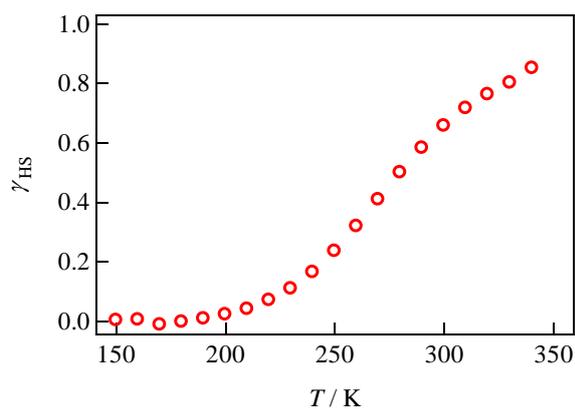


図 2-16. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-14. van't Hoff 式 6.7 で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	3.338 (± 0.079)	0.106 (± 0.013)	205.8 (± 0.8)
溶液状態	2.0459 (± 0.0048)	0.1625 (± 0.0067)	279.7 (± 1.1)

固体状態では、 $T_{1/2} = 205.8 (\pm 0.8) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、140 K 付近から $\chi_m T$ 値が上昇し始めた。その後 280 K 付近で上昇幅が緩やかになり、400 K 付近で、飽和に達している。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 279.7 (\pm 1.1) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。370 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.85$ を示し、温度を下げると下降し、180 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.4. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{propyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{propyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-17 に、溶液状態の昇温過程 150 - 340 K における直流磁化率測定結果を図 2-18 に示す。図 2-17 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-18 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

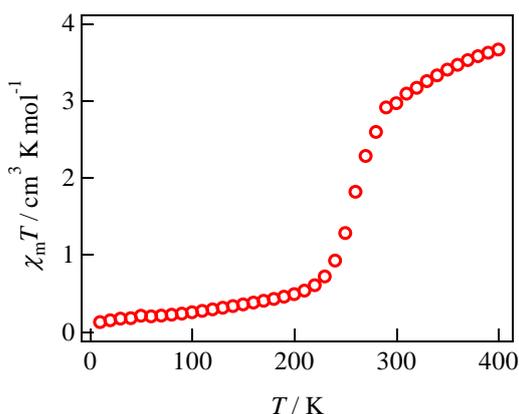


図 2-17. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

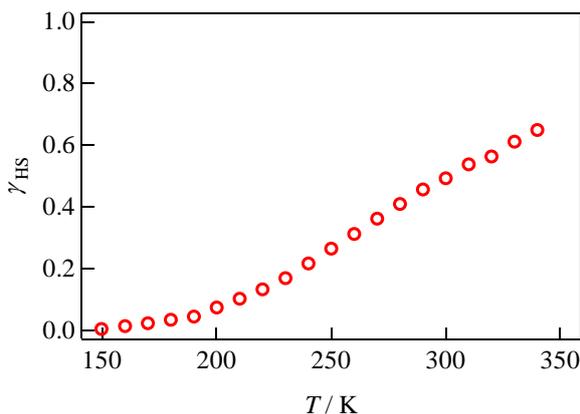


図 2-18. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-15. van't Hoff 式 6, 7 で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{propyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	2.854 (± 0.071)	0.076 (± 0.025)	268.1 (± 0.9)
溶液状態	0.301 (± 0.046)	0.038 (± 0.012)	290.3 (± 10.5)

固体状態では、 $T_{1/2} = 268.05 (\pm 0.9) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、220 K 付近まで $\chi_m T$ 値が緩やかに上昇した。その後 300 K 付近まで、急峻に上昇しており、400 K を超えたあたりで、飽和に達すると考えられる。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 290.3 (\pm 10.5) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ であり、150 K から γ_{HS} 値が上昇した。その後、緩やかに上昇を続け、340 K では、 $\gamma_{\text{HS}} = 0.73$ を示した。

2.3.3.5. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-19 に、溶液状態の降温過程 340 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-20 に示す。図 2-19 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-20 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

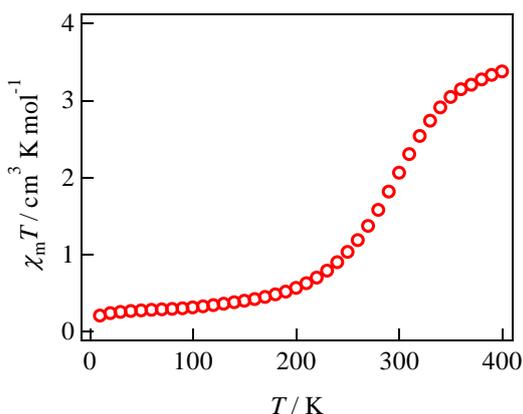


図 2-19. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

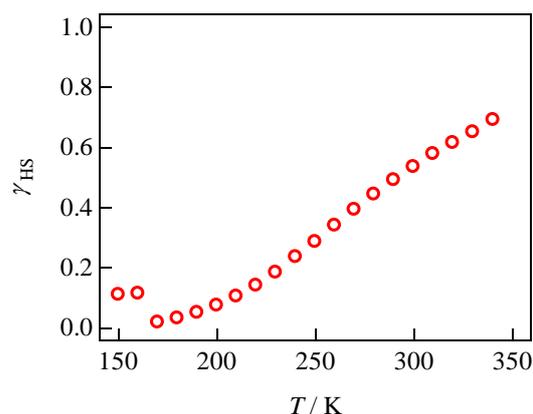


図 2-20. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-16. van't Hoff 式^{6,7}で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	2.854 (± 0.078)	0.106 (± 0.015)	300.8 (± 1.5)
溶液状態	3.80 (± 0.89)	-0.44 (± 0.37)	291.1 (± 7.2)

固体状態では、 $T_{1/2} = 300.8 (\pm 1.5) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、230 K 付近まで $\chi_m T$ 値が緩やかに上昇した。その後 300 K 付近まで、急峻に上昇しており、400 K を超えたあたりで、飽和に達すると考えられる。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 291.1 (\pm 7.2) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。340 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.69$ を示し、温度を下げると下降し、170 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。低温領域 150, 160 K では、測定値に不自然な飛びが確認されたが、溶媒の融点などに関係していると考えられ、本質的なものではない。

2.3.3.6. $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の磁性 ²²⁾

$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-21 に、溶液状態の降温過程 300 - 100 K における直流磁化率測定結果を図 2-22 に示す。図 2-21 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-22 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

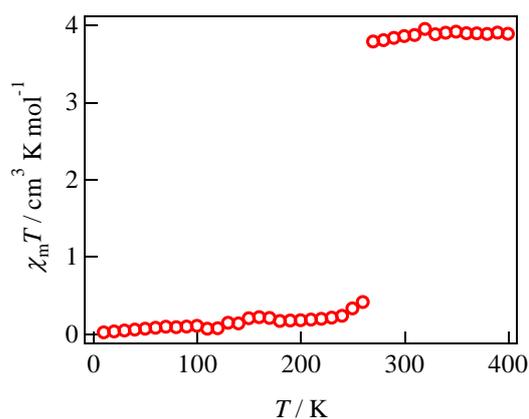


図 2-21. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

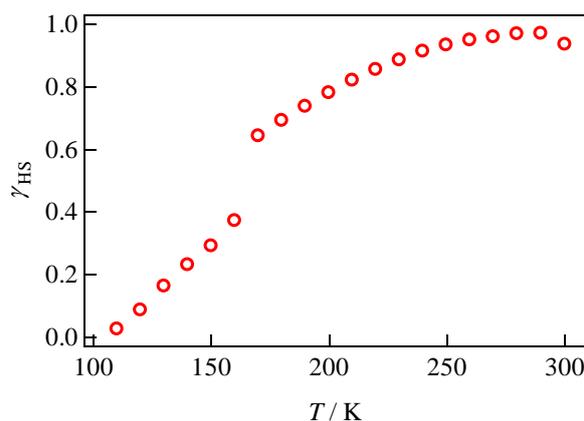


図 2-22. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-17. van't Hoff 式 ^{6, 7)} で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	3.552 (± 0.021)	0.017 (± 0.013)	263.9 (± 0.5)
溶液状態	-0.225 (± 0.060)	-0.033 (± 0.024)	163.8 (± 5.1)

固体状態では、 $T_c = 263.9 (\pm 0.5) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。これは、文献値 ²²⁾ と一致した。低温領域 10 - 230 K で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、240 K 付近から急激に $\chi_m T$ 値が上昇し、270 K で飽和に達した。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 163.8 (\pm 5.1) \text{ K}$ を示し、文献値の $T_{1/2} = 250 \text{ K}$ よりも小さな値を示した。290 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.97$ を示し、温度を下げると緩やかに下降した。170-160 K で大きな下降が見られ、そのまま下降し続け 100 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.7. [Fe(L^{methyl})₂](BF₄)₂ の磁性

[Fe(L^{methyl})₂](BF₄)₂ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-23 に、溶液状態の降温過程 370 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-24 に示す。図 2-23 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-24 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

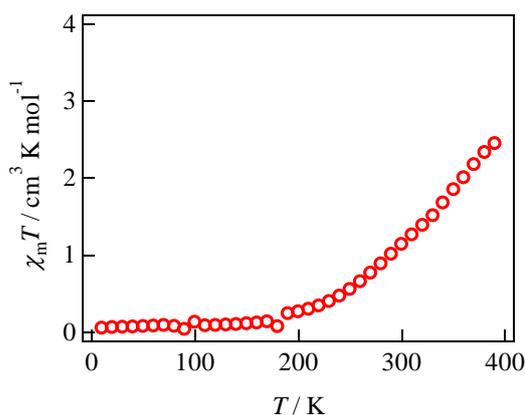


図 2-23. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

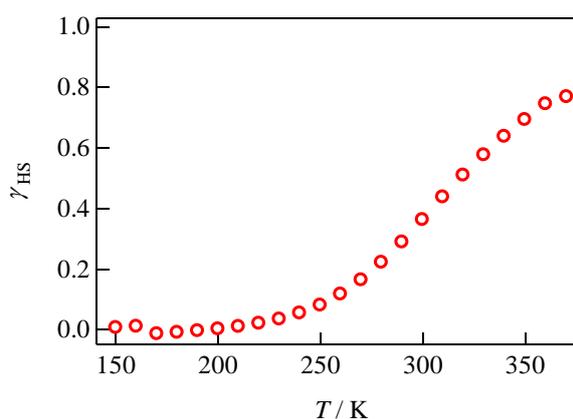


図 2-24. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-18. van't Hoff 式 6, 7 で求められたパラメータ

[Fe(L ^{methyl}) ₂](BF ₄) ₂	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	-	-	360 (±10)*
溶液状態	0.549 (±0.029)	0.050 (±0.012)	318.1 (±2.2)

*測定値から HS の割合を算出することができなかった。

固体状態では、SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、200 K 付近から $\chi_m T$ 値が上昇し始め、400 K まで上昇した。このとき S 字曲線を定義することができず、van't Hoff 式における T_c として算出できなかった。 $\chi_m T = 2 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ で T_c と仮定すると、 $T_{1/2} = 360 (\pm 10) \text{ K}$ を示した。

溶液状態では $T_{1/2} = 318.1 (\pm 2.2) \text{ K}$ の SCO を示すことが分かった。370 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.77$ を示し、温度を下げると下降し、210 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.8. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{BF}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-25 に、溶液状態の降温過程 340 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-26 に示す。図 2-25 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-26 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

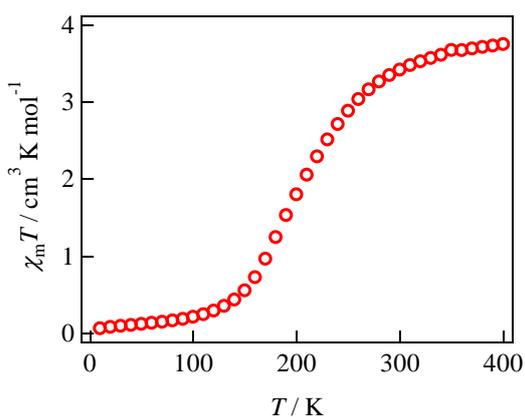


図 2-25. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

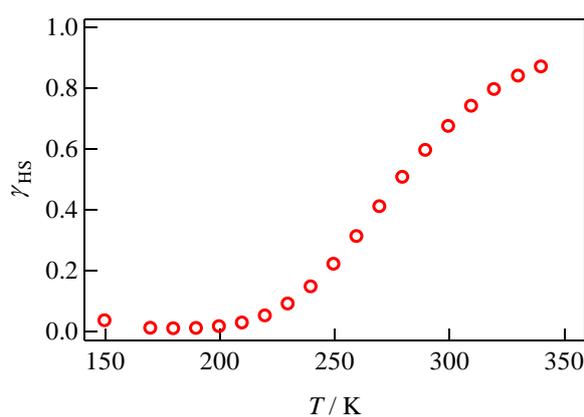


図 2-26. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-19. van't Hoff 式^{6,7)}で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ethyl}})_2](\text{BF}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	3.2 (± 1.1)	0.056 (± 0.013)	207.5 (± 0.6)
溶液状態	0.644 (± 0.085)	-0.083 (± 0.054)	278.9 (± 2.8)

固体状態では、 $T_{1/2} = 207.5 (\pm 0.6)$ K の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、140 K 付近から $\chi_m T$ 値が上昇し始めた。その後 290 K 付近で上昇幅が緩やかになり、400 K 付近で、飽和に達している。

溶液状態は、 $T_{1/2} = 278.9 (\pm 2.8)$ K の SCO を示すことが分かった。340 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.87$ を示し、温度を下げると下降し、210 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.9. [Fe(L^{propyl})₂](BF₄)₂ の磁性

[Fe(L^{propyl})₂](BF₄)₂ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-27 に、溶液状態の降温過程 340 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-28 に示す。図 2-27 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-28 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

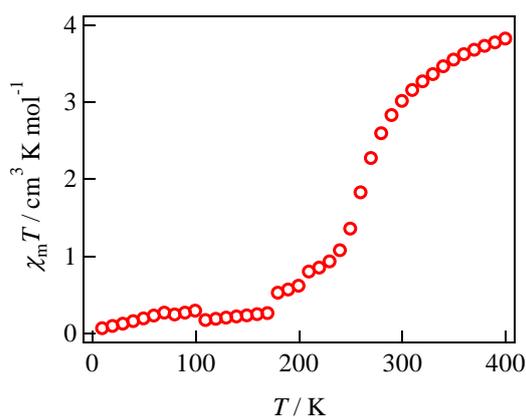


図 2-27. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

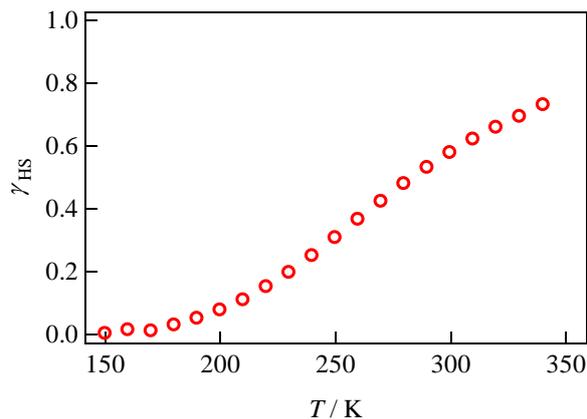


図 2-28. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-20. van't Hoff 式^{6,7}で求められたパラメータ

[Fe(L ^{propyl}) ₂](BF ₄) ₂	$C_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	3.04 (±0.13)	0.0525 (±0.040)	266.8 (±1.6)
溶液状態	1.017 (±0.093)	0.158 (±0.038)	283.4 (±2.9)

固体状態では、 $T_{1/2} = 266.8 (\pm 1.6)$ K の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、210 K 付近から $\chi_m T$ 値が上昇し始めた。その後 350 K 付近で上昇幅が緩やかになり、400 K を超えたあたりで、飽和に達すると考えられる。

溶液状態では、 $T_{1/2} = 283.4 (\pm 2.9)$ K の SCO を示すことが分かった。340 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.73$ を示し、温度を下げると下降し、170 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.3.3.10. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{BF}_4)_2$ の磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態の昇温過程 10 - 400 K における直流磁化率測定結果を図 2-29 に、溶液状態の降温過程 330 - 150 K における直流磁化率測定結果を図 2-30 に示す。図 2-29 の縦軸は $\chi_m T$ 値を、図 2-30 の縦軸は HS の割合をそれぞれ表している。序論の式 1-2 と式 1-3 により解析した。

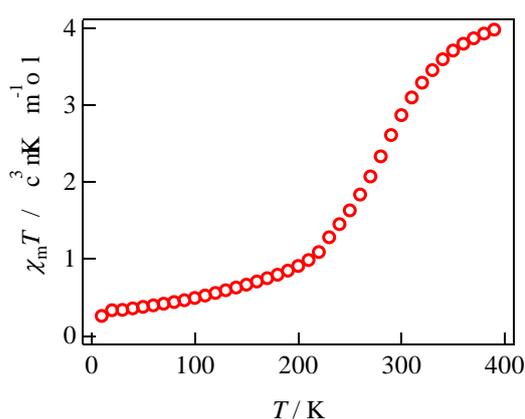


図 2-29. 固体状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

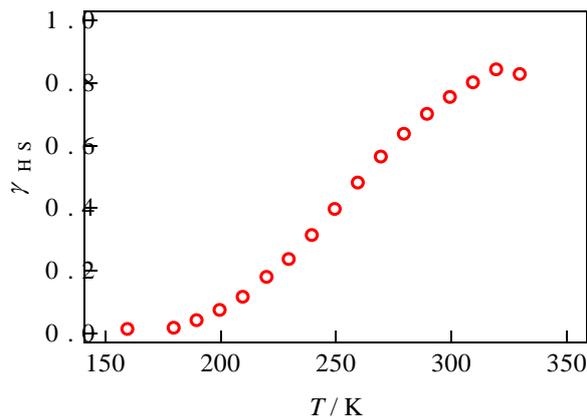


図 2-30. 溶液状態の磁化率測定結果
(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-21. van't Hoff 式 6, 7 で求められたパラメータ

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{butyl}})_2](\text{BF}_4)_2$	$C_0 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$C_1 / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
固体状態	2.850 (± 0.063)	0.216 (± 0.015)	285.0 (± 1.1)
溶液状態	1.85 (± 0.32)	0.34 (± 0.19)	261.3 (± 2.9)

固体状態では、 $T_{1/2} = 285.0 (\pm 1.1)$ K の SCO を示すことが分かった。低温領域で $\chi_m T = 0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、200 K 付近まで $\chi_m T$ 値が緩やかに上昇した。その後 380 K 付近まで、急峻に上昇しており、400 K 付近で、飽和に達している。

溶液状態は、 $T_{1/2} = 261.3 (\pm 2.9)$ K の SCO を示すことが分かった。320 K では $\gamma_{\text{HS}} = 0.84$ を示し、温度を下げると下降し、180 K 付近で $\gamma_{\text{HS}} = 0$ を示した。

2.4. 結果のまとめと考察

2.4.1. 合成

2.4.1.1. 1-bpp 誘導体の合成

スキーム 2-1 における反応条件および目的物の収率と状態を表 2-22 に示す。

表 2-22. スキーム 2-1 の反応条件、収率および状態

	H	Me	Et	Pr	Bu
反応条件	72 h, 120 °C	72 h, 120 °C	72 h, 110 °C	72 h, 130 °C	48 h, 120 °C
収率(%)	63.4	70.8	42.6	38.5	43.1
状態	無色固体	無色固体	橙オイル	橙オイル	橙オイル

反応条件として、温度を十分上げず、加熱時間が短いと、pyridine 環の片方でしか反応が進まないことが確認された。例えば、Pr 体で 40 h, 110 °C で反応させると、pyridine 環の片方でしか反応が進んでいなかった。

¹H NMR の結果より、生成物には目的物である L^Rのほかに、不純物として片手体と原料である 3,5 位に R を置換した pyrazole が 10 %程度ずつ含まれることが分かった。シリカゲルカラムによる単離を試みたが、L^Rと原料のスポットは同じところにあり、分けとることができなかった。また、このとき片手体はスポットが離れており、分離することができた。液体クロマトグラフィーを行うと、目的物の単離が可能であったため、錯形成時はこの方法で精製してから配位子として使用した。表の収率は精製を含めた値である。

アルキル鎖が長くなると、固体がオイルになっており、これはアルキル基の導入によって、可溶性が高まったためだと考えられる。

スキーム 2-2 の 1 段階目における反応条件および目的物の収率と状態を表 2-23 に示す。

表 2-23. スキーム 2-2, 1 段階目の反応条件、収率および状態

	Et	Pr	Bu
反応条件	11 h, 50 °C	7.5 h, 50 °C/14 h, rt	11 h, 50 °C
収率(%)	36.3	35.3	61.7
状態	濃赤オイル	濃赤オイル	濃赤オイル

反応条件として、加熱時間が短いと、反応が進まないことが確認された。例えば、Et 体で 5 h, 50 °C で反応させると、反応が進んでいなかった。

¹H NMR の結果より、生成物には目的物である L^Rのほかに、不純物が 30 %程度含まれることが分かった。Charlotte の報告¹⁸⁾では、次の反応に精製せずに使用していたため、目的物の同定以外では精製を行わなかった。ただし、この表の収率は精製を含めた値である。

スキーム 2-2 の 2 段階目における反応条件および目的物の収率と状態を表 2-24 に示す。

表 2-24. スキーム 2-2, 2 段階目の反応条件、収率および状態

	Et	Pr	Bu
反応条件	EtOH, 1 h, 0 °C	THF, 0.5 h, 0 °C/12 h, rt	THF, 1 h, 0 °C/12 h, rt
収率(%)	42.6	59.5	37.2
状態	濃橙オイル	濃橙オイル	橙オイル

溶媒を EtOH と THF 両方で合成を行ったが、R = Et では EtOH、R = Pr, Bu では THF の方が収率は高かったため、そのときのデータを採用している。表の反応条件は、原料滴下の際のものを記しているが、滴下時間が短すぎたり、氷冷を行わないと、反応が進まないことが確認された。例えば、Pr 体で 0.1 h, 0 °C で反応させたとき、0.5 h, rt で反応させたときは反応が進んでいなかった。

¹H NMR の結果より、生成物には目的物である LR のほかに、不純物が 20 % 程度含まれることが分かった。そのため、シリカゲルカラムによる単離を行い、次の反応に使用した。表の収率は、この精製を含めた値である。

2.4.1.2. [Fe(L)^R]₂(X)₂錯体の合成

スキーム 2-3 における析出条件および目的物の収率と状態を X = ClO₄, BF₄ のとき、それぞれ表 2.25, 26 に示す。4 つのサンプルに分け、【①冷蔵庫②冷凍庫③室温④開放形で室温】で静置し析出させた。

表 2-25. スキーム 2-3 X = ClO₄ の反応条件、収率および状態

[Fe(L ^R) ₂](ClO ₄) ₂	H	Me	Et	Pr	Bu
析出条件	①②③④	①②③④	②④	①②④	①②
収率(%)	63.5	34.0	24.1	54.4	35.9
状態	黄色結晶	赤色結晶	赤色結晶	赤色結晶	赤色結晶

表 2-26. スキーム 2-3 X = BF₄ の反応条件、収率および状態

[Fe(L ^R) ₂](BF ₄) ₂	H	Me	Et	Pr	Bu
析出条件	①②③④	①②④	②③④	②	貧溶媒使用
収率(%)	49.2	48.5	21.7	27.2	16.7
状態	赤色結晶	赤色結晶	赤色結晶	赤色結晶	赤色粉末

アルキル基を導入すると、結晶が析出しにくく、収率も低くなる傾向にあった。これは、アルキル基が可溶化置換基として機能していると考えられる。特に Bu 基では顕著に析出しづらく、[Fe(L^{butyl})₂](BF₄)₂ では、静置しただけでは結晶が得られなかったため、貧溶媒であるジエチルエーテルを加えることで、粉末を得た。また、カウンターアニオン X に BF₄ を用いた錯体は、ClO₄ に比べて結晶が析出しにくく、収率も低い傾向にあった。

すべての結晶で、単結晶 X 線構造解析を試みたが、X = ClO₄ の H, Me, Et 体と X = BF₄ の H 体以外は、R 値が下がらず解析することができなかった。カウンターアニオン X に BF₄ を用いた錯体は結晶の質が悪く、質が良い物であっても、長いアルキル鎖によるディスオーダーの増加が原因であると考えられる。

錯形成時の溶液の色は、スピン状態に依存しており、HS だと黄色・LS だと赤色になる。

2.4.2. 構造

単結晶 X 線構造解析を行った $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$) と $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R} = \text{H}$) のそれぞれの Fe-N 間距離および歪みパラメータを表 2-27 に示す。

表 2-27. スキーム 2-3 X = ClO₄ の反応条件、収率および状態

	T / K	$d(\text{Fe-N})/\text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\Sigma / ^\circ$	spin state
R = H, X = ClO ₄	100	2.18	81.2	257.5	HS
R = Me, X = ClO ₄	300	1.95	80.7	82.4	LS
R = Et, X = ClO ₄	100	1.97	79.5	92.8	LS
R = Et, X = ClO ₄	300	2.13	72.3	143.1	HS
R = H, X = BF ₄	100	1.95	80.1	87.7	LS
R = H, X = BF ₄	300	2.15	73.3	152.2	HS

序論で述べたように、歪みが大きく HS 状態をとりやすい正八面体であれば $\alpha = 80^\circ$ 程度、 $\Sigma = 100^\circ$ 以上を示し、歪みが小さく LS 状態をとりやすい正八面体であれば $\alpha = 72^\circ$ 程度、 $\Sigma = 100^\circ$ 以下を示す。

まず X = ClO₄ のとき、 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ では $\Sigma = 257.5^\circ$ を示し、顕著に大きく歪んでいることが分かる。また、 $\alpha = 81.2^\circ$ 程度であるものの、これは $\text{N1-Fe-N3} = 72.3^\circ$, $\text{N3-Fe-N5} = 90.2^\circ$ の平均値をとり、この値になっているだけであり、実際にはかなり歪んでいて、HS 状態であることを保証する結果であるといえる。また、 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ では、 $\alpha = 80.7^\circ$, $\Sigma = 82.4^\circ$ と歪みは少なく、300 K においても LS 状態で、HS への転移は起きていないことを保証している。そして $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ では、100 K において、 $\alpha = 79.5^\circ$, $\Sigma = 92.8^\circ$ と歪みは少ない状態から、300 K になると、 $\alpha = 72.3^\circ$, $\Sigma = 143.1^\circ$ と歪みは大きくなることから、HS への転移が起こっていることを保証している。最後に $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ において、100 K のときを比較すると、アルキル基が導入されると大きく歪みが解消され、理想的な正八面体に近く低スピン状態が安定化することが分かった。これは、立体反発によって結晶に内部圧力を与える立体効果とは別の置換基効果の一種であると考えられる。

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{BF}_4)_2$ では 100 K において、 $\alpha = 80.1^\circ$, $\Sigma = 87.7^\circ$ と歪みは少ない状態から、300 K になると、 $\alpha = 73.3^\circ$, $\Sigma = 152.2^\circ$ と歪みは大きくなることから、HS への転移が起こっていることを保証する結果になった。

Fe-N 間距離は、すべての錯体で理論値 (LS : 1.95 ~ 2.00 Å, HS : 2.12 ~ 2.18 Å²¹⁾) どれおりの数値を示し、スピン状態を保証する結果となった。

2.4.3. 磁性

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の 10 - 400 K における直流磁化率測定を図 2-31 に示す。van't Hoff 式^{6, 7)}によって算出した T_c および Hammett の置換基定数^{11, 23)}を表 2-28 に示す。Hammett の置換基定数は、置換基を導入した際に、どの程度の電子供受性が働くかをパラメータ化したものであり、定量的な議論に役立つ。値が正に大きいほど電子吸引性が高く、負に大きいほど電子供与性が高い。本研究の考察においては、J. G. ParK らの報告²⁴⁾にら、置換基定数として $((\sigma_{\text{m}} + \sigma_{\text{p}}) / 2)$ を用いた。

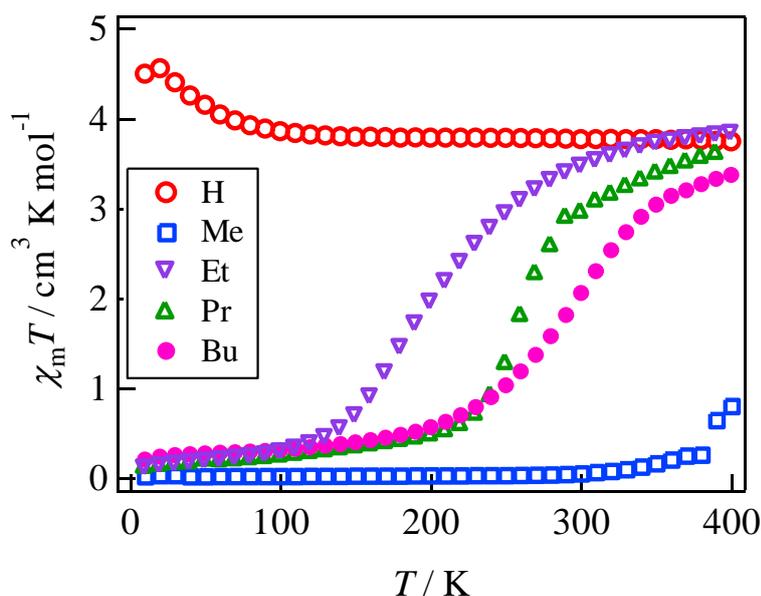


図 2-31. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態の磁化率測定結果まとめ(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-28. 固体状態における各錯体の $T_{1/2}$ 及び Hammett 定数 $((\sigma_{\text{m}} + \sigma_{\text{p}}) / 2)$

$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$T_{1/2}$ (固体状態) /K	Hammett 定数 $((\sigma_{\text{m}} + \sigma_{\text{p}}) / 2)$
R = H	HS	0
R = Me	450 (± 50)*	-0.12
R = Et	205.8 (± 0.8)	-0.11
R = Pr	268.1 (± 0.9)	-0.095
R = Bu	300.8 (± 1.5)	-0.12

* SCO は示したが $T_{1/2}$ を定義することができなかった。

H, Me, Et, Pr, Bu を炭素数に基づいて、 $n = 0, 1, 2, 3, 4$ としたとき、 $T_{1/2}$ を n に対してプロットしたものを図 2-32 に示す。常時 HS を示した $n = 0$ においては、 $T_{1/2}$ を 0 K としてプロットした。

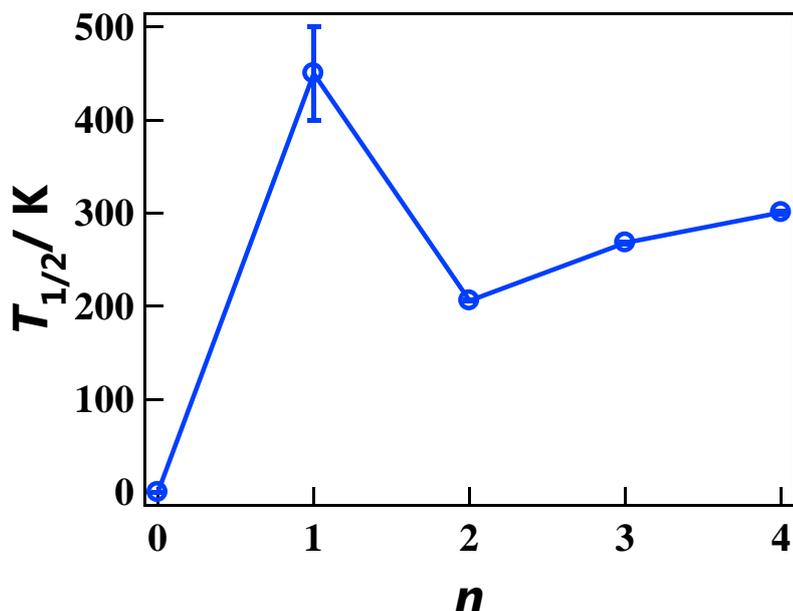
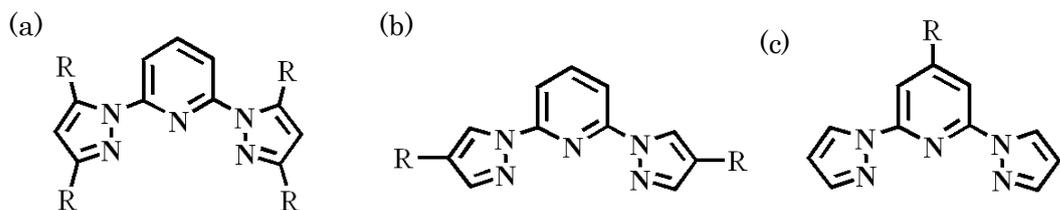


図 2-32. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の固体状態 $n = 0-4$ における $T_{1/2}$ vs n
各点にエラーバーを付した

$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ は、文献²⁰⁾通り常時 HS を示し、アルキル基を導入すると、LS 状態の安定化が進み、すべての錯体で SCO を示した。特に、Me 基は T_c が 400 K を超えているのが明らかであり、LS 状態の安定化が顕著だった。

Hammett の置換基定数によると、アルキル基は電子供与性を示すことから、本研究で用いた 1-bpp 系の pyrazole 環の 3,5 位に電子供与性の置換基を導入した配位子の場合 (図 2-33a)、概して $T_{1/2}$ は上昇するということが分かった。これは、前述した pyrazole 環の 4 位に電子供与性の置換基を導入した場合 (図 2-33b) と同じ傾向であり、pyridine 環の 4 位に電子供与性の置換基を導入した場合 (図 2-33c) とは相反する傾向を示していた。



R = 電子供与基で $T_{1/2}$ 上昇 R = 電子供与基で $T_{1/2}$ 上昇 R = 電子供与基で $T_{1/2}$ 下降

図 2-33. 1-bpp 誘導体の pyrazole 環の(a)3, 5 位(b)4 位、(c)pyridine 環の 4 位に電子供与基を導入した場合の $T_{1/2}$ 傾向

図 2-34 のように、置換基の導入により $T_{1/2}$ は上昇した理由としては、アルキル基の電子供与性が N 原子の電子密度を大きくし、錯体内部の配位子場が強められ、 d 軌道の分裂が大きくなったため、LS 状態を安定化したと考えられる。

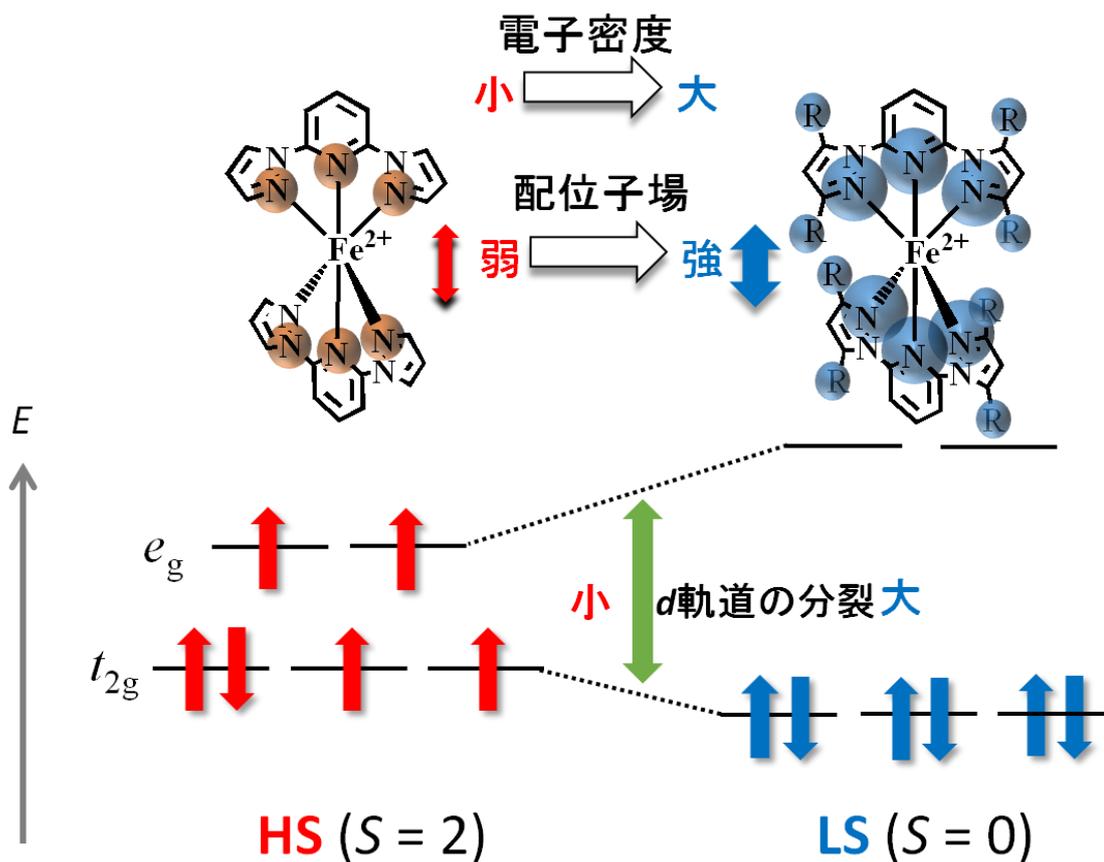


図 2-34. 置換基の導入による電子的な効果

また、Me 基を Et, Pr, Bu 基にした時、 $T_{1/2} = 450$ K から $T_{1/2} = 205.8, 268.1, 300.8$ K と下降している。Hammett 定数は近い値で、電子的な差はあまりないと考えると、立体的な効果が効いていると考えられる。立体的に Me 基→Et, Pr, Bu 基で反発が大きくなったときに、 $T_{1/2}$ が下降したことから、立体的な効果としては図 2-35 のように、置換基を導入すると反発が大きくなり、配位子場が弱くなり、HS 状態を安定化することがいえる。

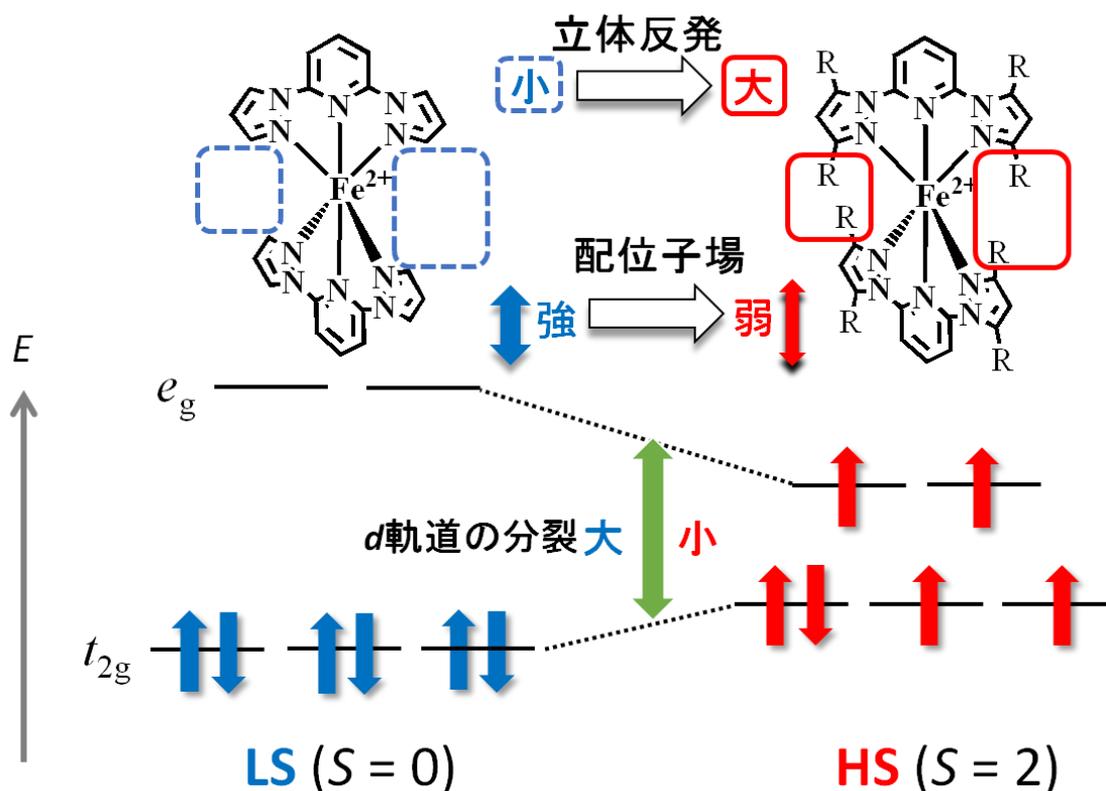


図 2-35. 置換基の導入による立体的な効果

すなわち、本研究で調査した系における置換基効果は、電子的には LS 状態の安定化により $T_{1/2}$ を上昇させ、立体的には HS 状態の安定化により $T_{1/2}$ を下降させるという相反する効果をもたらしていることが分かった。また、アルキル基を導入すると、概して LS 状態の安定化が進んでいるため、電子的な効果が優位にはたらくていると考えられる。

[Fe(L^R)₂](ClO₄)₂の溶液状態の 150 - 350 K における直流磁化率測定を図 2-36 に示す。
van't Hoff 式^{6,7}によって算出した $T_{1/2}$ および Hammett の置換基定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$ ^{11, 23)} を表 2-29 に示す。

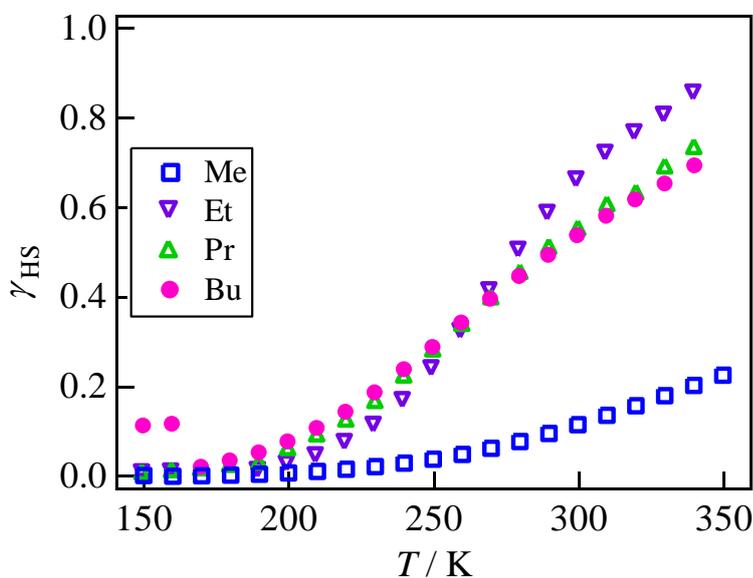


図 2-36. [Fe(L^R)₂](ClO₄)₂ の溶液状態の磁化率測定結果まとめ(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-29. 溶液状態[Fe(L^R)₂](ClO₄)₂ の $T_{1/2}$ 及び Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$

[Fe(L ^R) ₂](ClO ₄) ₂	$T_{1/2}$ (溶液状態) /K	Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$
R= H	HS or 150 以下*	0
R= Me	462.0 (±1.0)	-0.12
R = Et	279.7 (±1.1)	-0.11
R = Pr	290.3 (±10.5)	-0.095
R = Bu	291.1 (±7.2)	-0.12

*測定値から HS の割合を算出することができなかった。

H, Me, Et, Pr, Bu を炭素数に基づいて、 $n = 0, 1, 2, 3, 4$ としたとき、 $T_{1/2}$ を n に対してプロットしたものを図 2-37 に示す。常時 HS もしくは $T_{1/2} = 150$ K 以下であると考えられる $n = 0$ においては、 $T_{1/2}$ を 0 K (+150 K) としてプロットした。

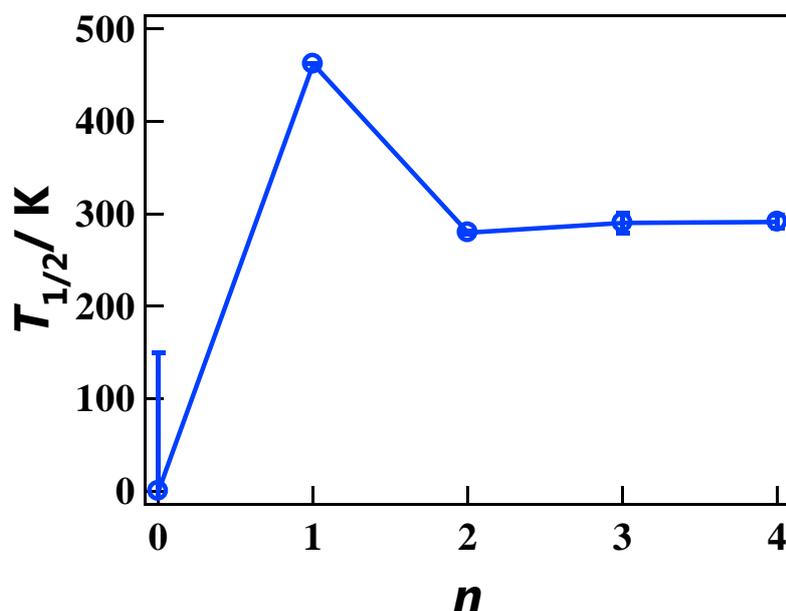


図 2-37. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ の溶液状態 $n = 0-4$ における $T_{1/2}$ vs n 。
各点にエラーバーを付した。

溶液状態の $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2$ は、温度可変に伴う HS の割合を算出することができなかったが、測定結果より常時 HS 状態であるか、150 K 以下の低温でスイッチングが起こっていると考えられる。

アルキル基を導入すると、LS 状態の安定化が進み、すべての錯体で SCO を示した。その中でも、Me 基は $T_{1/2}$ が 462.0 K を示し、LS 状態の安定化が顕著であり、固体状態の時と同じ傾向を示した。

概ね固体状態の時と同様の傾向を示してはいるものの、Et 基・Pr 基・Bu 基の $T_{1/2}$ はそれぞれ 279.7, 290.3, 291.1 K となり、固体状態の時と比べて $T_{1/2}$ の差は小さくなっていた。この違いは、溶液状態では分子間力の影響をほぼ無視することができるためであろう。

[Fe(L^R)₂](BF₄)₂の固体状態の10 - 400 Kにおける直流磁化率測定を図2-38に示す。van't Hoff式^{6, 7})によって算出した $T_{1/2}$ およびHammettの置換基定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$ ^{11, 23)}を表2-30に示す。

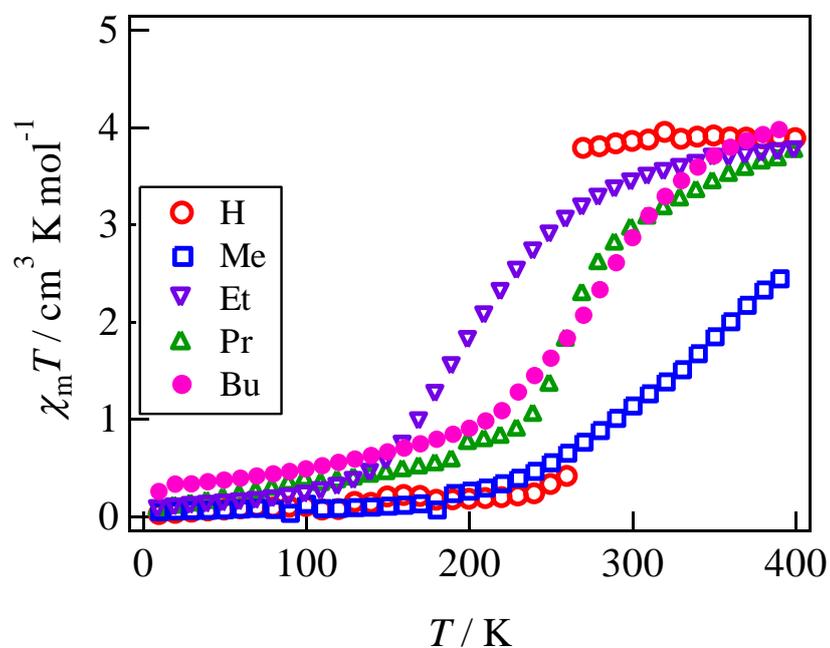


図 2-38. [Fe(L^R)₂](BF₄)₂の固体状態の磁化率測定結果まとめ(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-30. 固体状態 [Fe(L^R)₂](BF₄)₂の $T_{1/2}$ 及び Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$

[Fe(L ^R) ₂](BF ₄) ₂	$T_{1/2}$ (固体状態) /K	Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$
R = H	263.9 (± 0.5)	0
R = Me	360 (± 10)*	-0.12
R = Et	207.5 (± 0.6)	-0.11
R = Pr	266.8 (± 1.6)	-0.095
R = Bu	285.0 (± 1.1)	-0.12

* SCO は示したが $T_{1/2}$ を定義することができなかった。

H, Me, Et, Pr, Bu を炭素数に基づいて、 $n = 0, 1, 2, 3, 4$ としたとき、 $T_{1/2}$ を n に対してプロットしたものを図2-39に示す。

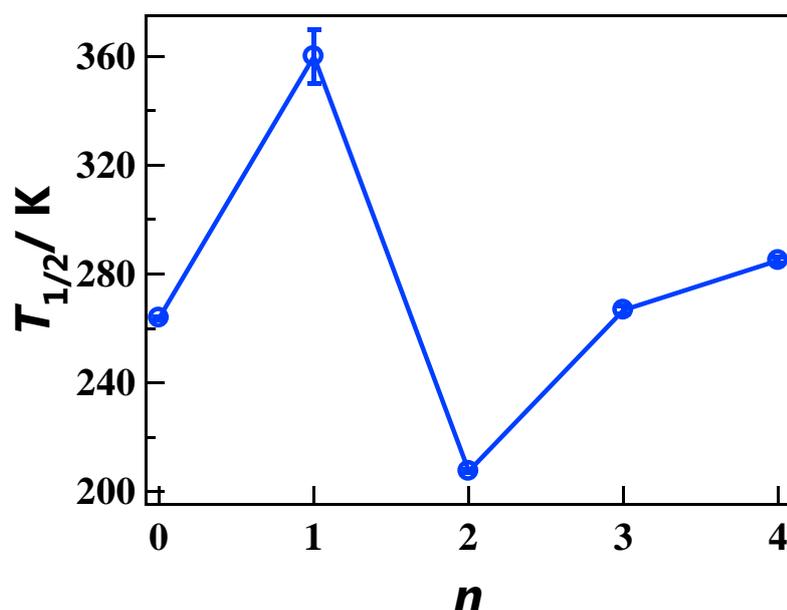


図 2-39. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態 $n = 0-4$ における $T_{1/2}$ vs n 。
各点にエラーバーを付した。

$[\text{Fe}(1\text{-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ は、 $T_{1/2} = 263.9 \text{ K}$ を示し、文献通り $T_{1/2} = 250 \sim 270 \text{ K}$ であった。このとき、 $260 \sim 270 \text{ K}$ において完全にスピン転移が完了しており、極めて急峻なスイッチングであるといえる。ここにアルキル基を導入すると、すべての錯体で、転移幅が 200 K 以上の緩やかなスイッチングになることが分かった。パッキングが詰まっており堅牢だった状態から、アルキル基導入により、パッキングが余裕のある状態に変化したことが考えられる。

アルキル基の中でも、Me 基は $T_{1/2}$ が 350 K を超えているのが明らかであり、 ClO_4 アニオンの時と同様、顕著な LS 状態の安定化がみられた。ただ、固体状態の時に比べて、 T_c は 100 K ほど小さくなっており、カウンターアニオンによる違いが大きく現れる結果になった。また、Et 基は $T_{1/2} = 207.5 \text{ K}$ を示し、顕著に HS 状態の安定化が進んでいたことが分かったが、これは Et 基を導入した際のパッキングが、分子間力の影響を受けやすい状態になっていたことが考えられる。

[Fe(L^R)₂](BF₄)₂の溶液状態の 10 - 400 K における直流磁化率測定を図 2-40 に示す。
van't Hoff 式^{6, 7})によって算出した $T_{1/2}$ および Hammett の置換基定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$ ^{11, 23)} を表 2-31 に示す。

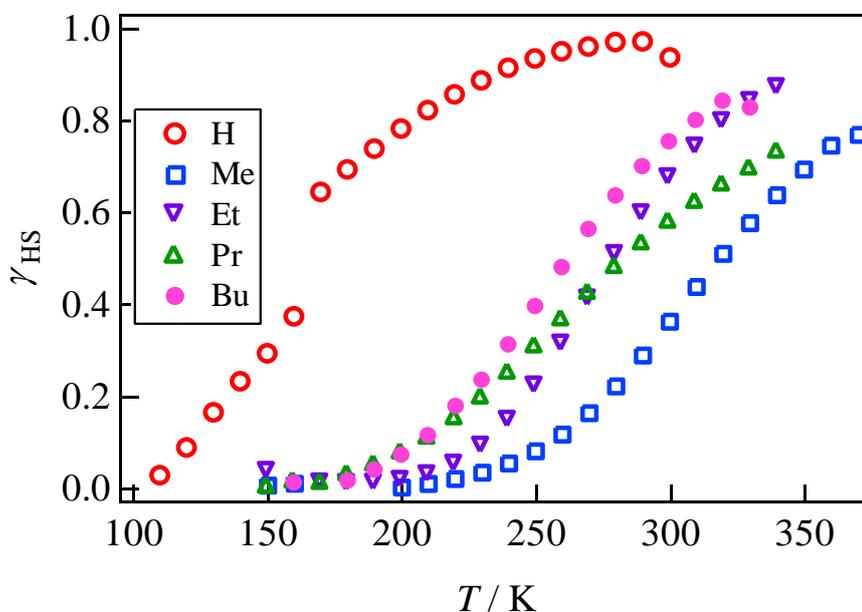


図 2-40. [Fe(L^R)₂](BF₄)₂ の溶液状態の磁化率測定結果まとめ(外部磁場 5000 Oe)。

表 2-31. 溶液状態 [Fe(L^R)₂](BF₄)₂ の $T_{1/2}$ 及び Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$

[Fe(L ^R) ₂](BF ₄) ₂	$T_{1/2}$ (溶液状態) /K	Hammett 定数 $((\sigma_m + \sigma_p) / 2)$
R = H	163.8 (±5.1)	0
R = Me	318.1 (±2.2)	-0.12
R = Et	278.9 (±2.8)	-0.11
R = Pr	283.4 (±2.9)	-0.095
R = Bu	261.3 (±2.9)	-0.12

H, Me, Et, Pr, Bu を炭素数に基づいて、 $n = 0, 1, 2, 3, 4$ としたとき、 $T_{1/2}$ を n に対してプロットしたものを図 2-41 に示す。

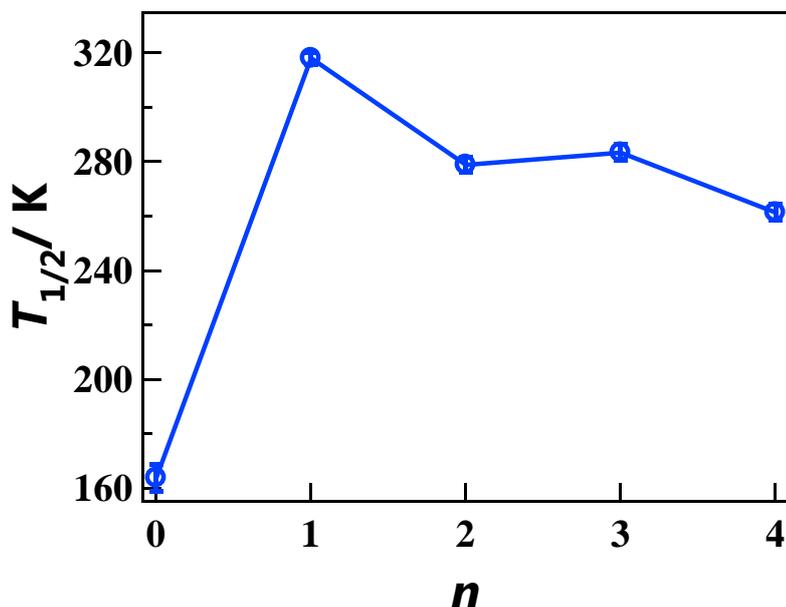


図 2-41. $[\text{Fe}(\text{LR})_2](\text{BF}_4)_2$ の溶液状態 $n=0-4$ における $T_{1/2}$ vs n 。
各点にエラーバーを付した。

$[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ において、溶液状態の $T_{1/2}$ が 100 K ほど小さかったが、これは溶液にすることで分子間の相互作用が限りなく小さくなり、その結果配位が緩んだためだと考えられる。そして、Me 基の $T_{1/2}$ が 50 K ほど小さかったのも、同様の理由だと思われる。アルキル基を導入すると、すべての錯体で LS 状態の安定化が進んでおり、Me 基は $T_{1/2}$ が 318.1 K を示し、LS 状態の安定化が顕著にみられた。これは、 ClO_4 アニオンの時と同様の傾向であるといえる。

Et 基・Pr 基・Bu 基の $T_{1/2}$ は、それぞれ 278.9, 283.4, 261.3 K となり、固体状態の時と比べて、 $T_{1/2}$ の差は小さくなっていた。この違いは、 ClO_4 アニオンの時と同様の傾向であり、溶液状態では分子間力の影響をほぼ無視することができるためであろう。

3. まとめ

本研究では、1-bpp を主骨格として pyrazole 環の 3,5 位にアルキル基を導入した 5 種類の配位子 L^R ($R = H, Me, Et, Pr, Bu$) の合成を行い、10 種類の $[Fe(L^R)_2](X)_2$ ($X = BF_4, ClO_4$) 錯体を合成することに成功した。 $X = ClO_4$ の H 体と $X = BF_4$ の H, Me 体を除く 7 種類は新規化合物である。すべての錯体で、直流磁化率測定を行い、 $X = ClO_4$ の H, Me, Et 体と $X = BF_4$ の H 体は単結晶 X 線構造解析も行った。

直流磁化率測定ではアルキル基を導入すると、LS 状態の安定化が進み、すべての錯体で SCO を示した。特に、Me 基ではそれが顕著だった。Hammett の置換基定数によると、アルキル基は電子供与性を示すことから、本研究で用いた錯体では、pyrazole 環の 3,5 位に電子供与基を導入すると、概し LS 状態を安定化するという傾向にあることが分かった。すなわち、置換基の電子的な効果によって LS 状態を安定化が進み、 $T_{1/2}$ を上昇したと言える。また、アルキル基同士での比較において、Me 基 \rightarrow Et, Pr, Bu 基で $T_{1/2}$ は下降することが分かった。Hammett 定数は近い値であるため、立体的な効果が効いていると考えるのが妥当であり、置換基の立体的な効果によって HS 状態を安定化が進み、 $T_{1/2}$ は下降したと言える。立体的に Me 基 \rightarrow Et, Pr, Bu 基で反発が大きくなったときに、 $T_{1/2}$ が下降したことから、立体的な効果としては置換基を導入すると反発が大きくなり、配位子場が弱くなったために HS 状態を安定化したという考察につなげることができた。また、固体状態と溶液状態、カウンターアニオン ClO_4 と BF_4 でそれぞれ傾向に大きな違いは見られなかった。

X 線構造解析の Fe-N 間距離および歪みパラメータより、スピン状態が保証された。また、 $[Fe(L^R)_2](ClO_4)_2$ においては、アルキル基が導入されると大きく歪みが解消され、理想的な正八面体に近く低スピン状態が安定化し、 $T_{1/2}$ は上昇した。

以上の結果より、本系においては、置換基を導入した際、N 原子の電子密度を高める電子効果・結晶に内部圧力を与える立体効果・正八面体からの歪みを解消する効果がみられた。電子効果および歪みを解消する効果で低スピン状態の安定化が進み、 $T_{1/2}$ は上昇した。一方で、立体効果によっては低スピン状態を不安定化し、 $T_{1/2}$ は下降した。すなわち、アルキル基の電子効果および歪みを解消する効果の $T_{1/2}$ シフトは、立体効果の $T_{1/2}$ シフトと相反する結果をもたらしているように見える。このような調査は、可溶化置換基のような化学修飾の影響の予測に役立つ。

4. 実験の部

4.1. 実験装置

[高速液体クロマトグラフィー]

リサイクル分取 HPLC (日本分析工業株式会社製 LC-918) を使用した。流速 3.5 mLs^{-1} の JAIGEL1H+2H カラムで、展開溶媒に CHCl_3 を用いた。

[核磁気共鳴分光装置]

全てのサンプルは試薬メーカーより購入した各種重溶媒に溶解させた。ガラス製サンプルチューブを用い 500 MHz 超伝導フーリエ変換 NMR (日本電子株式会社製 ECA-500) を使用し、室温で測定を行った。

[磁化率測定]

磁気測定は、超伝導量子干渉型磁束計 (Quantum Design 社製 MPMS-XL7) を使用した。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。溶液測定は NMR 用サンプル管を用い、ガスバーナーで封入して測定を行った。溶媒として、アセトンを用いた。

[単結晶 X 線構造解析]

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 を用い、ターゲットに Mo ($K\alpha$: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を使用した。構造解析には、株式会社リガク製 CRYSTALSTRUCTURE プログラムを使用した。

[元素分析]

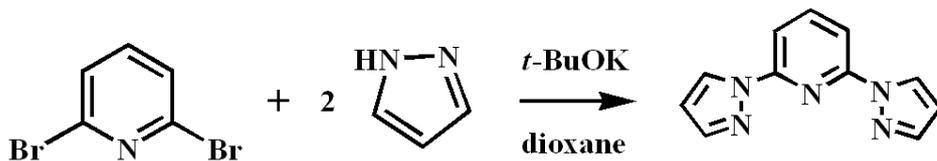
PerkinElmer 社製 Series II CHNS/O 2400 を使用した。Sn を助燃剤とした純酸素中の静的燃焼法にて燃焼させ、フロンタルクロマトグラム法によるガスクロマトグラフィーを展開し、TCD 法にて流出ガスを検出して測定した。

[赤外光吸収スペクトル測定]

Thermo Scientific 社製 Nicolet 6700 にて、固体サンプルをダイヤモンド ATR (attenuated total reflection method) を用い測定した。

4.2. 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (1-bpp)の合成¹⁰⁾

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-dibromopyridine	FW 236.9	2.37 g (10.0 mmol)
pyrazole	FW 68.08	1.71 g (25.0 mmol)
<i>t</i> -BuOK	FW 112.2	2.80 g (24.9 mmol)

【実験手順】

- ① dioxane 100 ml に *t*-BuOK を溶かし、2,6-dibromopyridine、pyrazole を入れた。
- ② 反応混合物を 72 時間 120 °C で加熱還流した。
- ③ 蒸留水 1.0 mL を加え、クエンチした。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ⑤ 取り出した CH₂Cl₂ 層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑥ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑦ 白色固体を得た。
- ⑧ 液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかき 44.64 min で分取した。

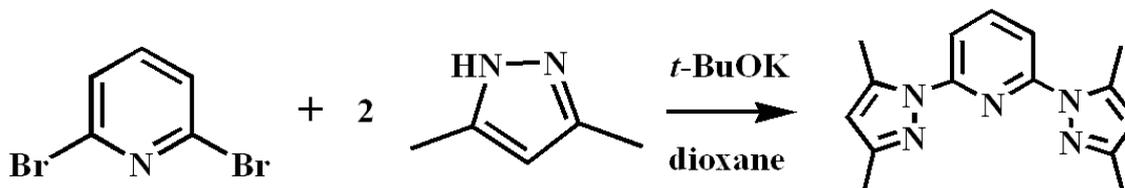
粗収量 3.30 g, 粗収率 78.2 %

液体クロマトグラフィー収率 : 81.2 %, 全体の収率 : 63.4 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 8.58 (d, 2H, *J* = 2.5 Hz), 7.95 (dd, 2H, *J* = 8.7, 7.2 Hz), 7.88-7.82 (m, 2H), 7.77 (s, 2H), 6.50 (dd, 2H, *J* = 2.5, 1.5 Hz).
mp. 134 °C (lit.¹⁰⁾ 134 °C).

4.3. 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{methyl})の合成¹⁷⁾

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-dibromopyridine	FW 236.9	2.37 g (10.0 mmol)
3,5-dimethylpyrazole	FW 96.13	2.31 g (24.0 mmol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	2.80 g (24.9 mmol)

【実験手順】

- ① dioxane 100 ml に *t*BuOK を溶かし、2,6-dibromopyridine、3,5-dimethylpyrazole を入れた。
- ② 反応混合物を 72 時間 120 °C で加熱還流した。
- ③ 蒸留水 1.0 mL を加え、クエンチした。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ⑤ 取り出した CH₂Cl₂ 層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑥ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑦ 白色固体を得た。
- ⑧ 液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかけて 49.85 min で分取した。

粗収量 2.41 g, 粗収率 90.2 %

液体クロマトグラフィー収率 : 78.5 %, 全体の収率 : 70.8 %

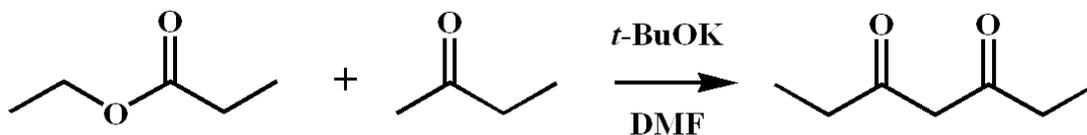
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.88 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.69 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.01 (s, 2H), 2.59 (s, 6H), 2.31 (s, 6H).

mp. 104 °C (lit.¹⁷⁾ 106 °C).

4.4. 2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{ethyl})の合成

4.4.1. 3,5-heptanedione の合成 ²⁵⁾

【Scheme】



【使用試薬】

2-butanone	FW 72.11	7.20 g (0.10 mol)
ethylpropionate	FW 102.1	33.6 g (0.33 mol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	16.8 g (0.15 mol)

【実験手順】

- ① DMF 100 ml に *t*BuOK を添加し、50°C に加熱し攪拌した。
- ② 滴下ロートで 2-butanone, ethylpropionate の混合液を 3 時間かけて添加した。
- ③ 8 時間 50 °C で加熱攪拌した。
- ④ 1M HCl 約 50 ml を加え、pH を調整した。(pH=5 になるまで) このとき溶液は、濁った橙色から透んだ橙色に変わった。
- ⑤ 溶液を蒸留水と酢酸エチルで分液し、有機層を分取した。
- ⑥ 取り出した有機層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑦ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑧ 濃赤色のオイルを得た。
- ⑨ 生成物同定のために液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかき 52.37 min で分取した。
- ⑩ 濃赤色のオイルを得た。

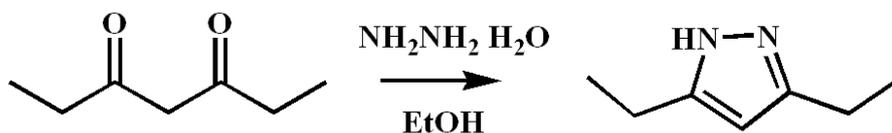
粗収量 : 10.5 g (0.082 mol), 粗収率 : 82.0 %

液体クロマトグラフィー収率 : 44.3 %, 全体の収率 : 36.3 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 5.50 (s, 2H), 2.35 (q, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.13 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

4.4.2. 3,5-diethylpyrazole の合成¹⁸⁾

【Scheme】



【使用試薬】

3,5-heptanedione	FW 128.2	9.60 g (0.075 mol)
NH ₂ NH ₂ · H ₂ O	FW 50.07	4.10 g (0.082 mol)

【実験手順】

- ① EtOH 100 ml に 3,5-heptanedione を添加し、氷冷し攪拌した。
- ② NH₂NH₂ · H₂O を 1 時間かけて添加した。
- ③ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ④ 取り出した CH₂Cl₂ 層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑤ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑥ 濃橙色のオイルを得た。
- ⑦ シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒 *n*-hexane : AcOEt = 3 : 1 にて R_f = 0.4 のスポットを分取した。
- ⑧ 濃橙色のオイルを得た。

粗収量 6.52 g (0.053 mol)

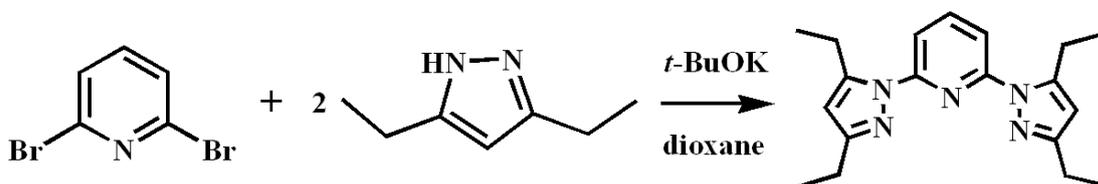
粗収率 70.6 %

収量 : 3.93 g (0.032 mol), 収率 : 42.6 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 5.86 (s, 1H), 2.64 (q, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.24 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

4.4.3. 2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{ethyl})の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-dibromopyridine	FW 236.9	1.20 g (5.10 mmol)
3,5-diethylpyrazole	FW 124.2	1.50 g (12.5 mmol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	1.40 g (12.5 mmol)

【実験手順】

- ① 器具をやき、2,6-dibromopyridine、3,5-diethylpyrazole、*t*-BuOK を入れ、N₂置換した。
- ② dioxane を入れ、反応混合物を 72 時間 110 °C で加熱還流した。
- ③ 蒸留水 1.0 mL を加え、クエンチした。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂層を分取した。
- ⑤ 取り出した CH₂Cl₂層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑥ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑦ 黄色のオイルを得た。
- ⑧ 液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかけて 48.97 min で分取した。
- ⑨ 橙色のオイルを得た。

粗収量 : 1.79 g (0.082 mol), 粗収率 : 108.4 %

液体クロマトグラフィー収率 : 39.3 %, 全体の収率 : 42.6 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.67 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.09 (s, 2H), 3.06 (q, 4H, *J* = 8.0 Hz), 2.70 (q, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.30 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz), 1.22 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 148.9, 140.2, 113.9, 106.3, 77.2, 67.1, 30.6, 29.0, 22.8, 22.4, 14.1, 14.0.

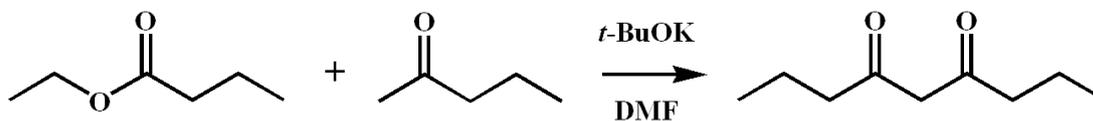
MS (ESI⁺): *m/z* 346.17 (M+Na⁺).

IR(neat, ATR): 2968, 1583, 1433, 1369, 1144, 1048, 1007, 803 cm⁻¹.

4.5. 2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{propyl})の合成

4.5.1. 4,6-nonanedione の合成 ²⁶⁾

【Scheme】



【使用試薬】

ethyl butyrate	FW 116.16	10 ml (90 mmol)
2-pentanone	FW 86.13	3.1 ml (29 mmol)
<i>t</i> -BuOK	FW 112.2	4.88 g (44 mmol)
DMF		30 mL

【実験手順】

- ① DMF 30 ml に ethyl butyrate、2-pentanone、*t*-BuOK を添加した。
- ② 反応混合物を 7.5 時間 50 °C で加熱攪拌した。
- ③ その後、14 時間室温で攪拌した。
- ④ 1M HCl 約 50 ml を加え、pH を調整した。(pH=5 になるまで) このとき溶液は、濁った橙色から透んだ橙色に変わった。
- ⑤ 溶液を蒸留水と酢酸エチルで分液し、有機層を分取した。
- ⑥ 取り出した有機層を水でよく洗い流した。
- ⑦ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑧ 濃赤色のオイルを得た。
- ⑨ 生成物同定のために液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかき 48.12 min で分取した。
- ⑩ 濃赤色のオイルを得た。

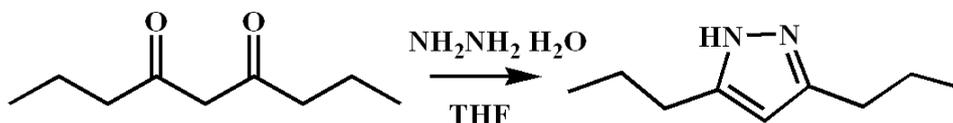
粗収量 : 3.2 g (0.021 mol), 粗収率 : 70.7 %

液体クロマトグラフィー収率 : 49.9 %, 全体の収率 : 35.3 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 5.44 (s, 2H), 2.22 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.61 (sextet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.91 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

4.5.2. 3,5-dipropylpyrazole の合成¹⁸⁾

【Scheme】



【使用試薬】

4,6-nonanedione	FW 156.2	3.1 g (19.8 mmol)
NH ₂ NH ₂ · H ₂ O	FW 50.06	1.1 ml (21.8 mmol)
THF		80 mL

【実験手順】

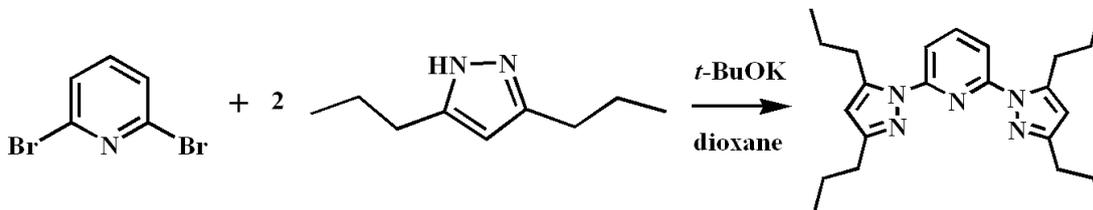
- ① THF 40 ml に、NH₂NH₂ · H₂O を添加した。
- ② この溶液に、THF 40 ml に溶かした 4,6-nonanedione をシリンジで 30 分かけて添加した。
- ③ 反応混合物を 12 時間室温で攪拌した。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ⑤ 取り出した CH₂Cl₂ 層を蒸留水でよく洗い流した。
- ⑥ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑦ 濃橙色のオイルを得た。
- ⑧ シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒 *n*-hexane : AcOEt = 3 : 1 にて、原点を分取した。
- ⑨ 濃橙色のオイルを得た。

収量 : 1.80 g (0.012 mol), 収率 : 59.5 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : 5.85 (s, 1H), 2.61 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.62 (se, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.94 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

4.5.3. 2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{propyl})の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-dibromopyridine	FW 236.9	1.20 g (5.10 mmol)
3,5-dipropylpyrazole	FW 152.2	1.90 g (12.5 mmol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	1.40 g (12.5 mmol)

【実験手順】

- ① 器具をやき、2,6-dibromopyridine、3,5-dipropylpyrazole、*t*BuOK をいれ、N₂置換した。
- ② dioxane をいれ、反応混合物を 72 時間 130 °C で加熱還流した。
※40 時間 110 °C で加熱還流すると、片手しか入らなかった。
- ③ 蒸留水 1.0 mL を加え、クエンチした。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ⑤ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑥ 黄色のオイルを得た。
- ⑦ 液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかけて 53.32 min で分取した。
- ⑧ 橙色のオイルを得た。

粗収量 : 1.40 g (0.037 mol), 粗収率 : 72.1 %

液体クロマトグラフィー収率 : 53.4 %, 全体の収率 : 38.5 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.67 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.01 (s, 2H), 3.02 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 2.63 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.73 (se, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.63 (se, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.00 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz), 0.92 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 149.2, 146.0, 140.4, 114.5, 106.2, 101.2, 77.2, 67.1, 31.6, 28.4, 22.6, 13.9.

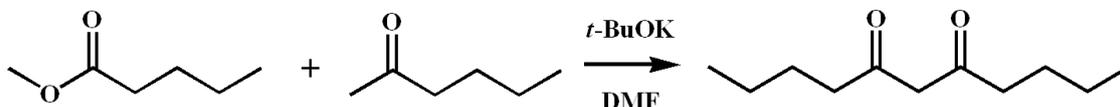
MS (ESI⁺): *m/z* 402.23 (M+Na⁺).

IR(neat, ATR): 2957, 2931, 2871, 1572, 1464, 1435, 1119, 998, 873, 789 cm⁻¹.

4.6. 2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{butyl})の合成²⁷⁾

4.6.1. 5,7-undecanedione の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2-hexanone	FW 100.2	10.0 g (0.10 mol)
methylvalerate	FW 116.2	34.8 g (0.30 mol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	16.8 g (0.15 mol)

【実験手順】

- ① DMF 100 ml に *t*BuOK を添加し、50 °C に加熱し攪拌した。
- ② 滴下ロートで 2-butanone, methylvalerate の混合液を 3 時間かけて添加した。
- ③ 8 時間 50 °C で加熱攪拌した。
- ④ 1M HCl 約 50 ml を加え、pH を調整した。(pH=5 になるまで) このとき溶液は、濁った橙色から透んだ橙色に変わった。
- ⑤ 溶液を蒸留水と酢酸エチルで分液し、有機層を分取した。
- ⑥ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑦ 濃赤色のオイルを得た。
- ⑧ 生成物同定のために液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかき 49.61 min で分取した。
- ⑨ 濃赤色のオイルを得た。

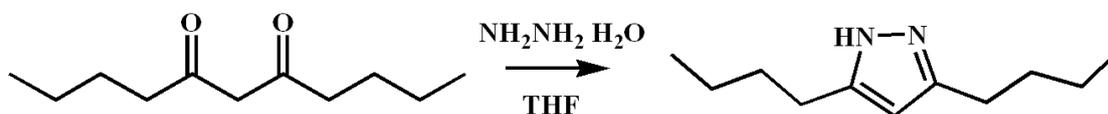
粗収量 : 30.3 g (0.16 mol), 粗収率 : 164.4 %

液体クロマトグラフィー収率 : 37.5 %, 全体の収率 : 61.7 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 5.44 (s, 2H), 2.28 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz) , 1.57 (quintet, 4H, *J* = 8.0 Hz) , 1.28 (sextet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.89 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

4.6.2. 3,5-dibutylpyrazole の合成

【Scheme】



【使用試薬】

5,7-undecanedione	FW 184.3	25.0 ml (0.14 mol)
NH ₂ NH ₂ · H ₂ O	FW 50.1	7.5 g (0.15 mol)

【実験手順】

- ① THF 100 ml に 3,5-heptanedione を添加し、氷冷し攪拌した。
- ② NH₂NH₂ · H₂O を 1 時間かけて添加した。
- ③ 反応混合物を 12 時間室温で攪拌した。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂ 層を分取した。
- ⑤ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑥ 橙色のオイルを得た。
- ⑦ シリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。展開溶媒 *n*-hexane : AcOEt = 3 : 1 にて、原点を分取した。
- ⑧ 橙色のオイルを得た。

収量 : 5.5 g (0.031 mol), 収率 : 37.2 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 5.84 (s, 1H), 2.61 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz) , 1.62 (quintet, 4H, *J* = 8.0 Hz) , 1.36 (sextet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.92 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

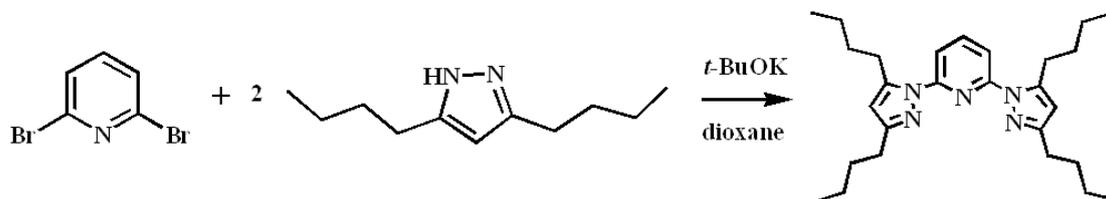
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 149.3, 102.1, 31.6, 26.8, 22.5, 13.9.

MS (ESI+): *m/z* 181.14 (M⁺).

IR(neat, ATR): 3191, 3101, 2955, 2928, 2859, 1578, 1465, 1378, 1147, 1075, 1026, 1008, 784, 729 cm⁻¹.

4.6.3. 2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine (L^{butyl})の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-dibromopyridine	FW 236.9	1.20 g (5.10 mmol)
3,5-dibutylpyrazole	FW 180.2	2.25 g (12.5 mmol)
<i>t</i> BuOK	FW 112.2	1.40 g (12.5 mmol)

【実験手順】

- ① 器具をやき、2,6-dibromopyridine、3,5-dibutylpyrazole、*t*BuOK をいれ、N₂置換した。
- ② dioxane をいれ、反応混合物を 48 時間 120℃で加熱還流した。
- ③ 蒸留水 1.0 mL を加え、クエンチした。
- ④ 溶液を蒸留水と CH₂Cl₂ で分液し、CH₂Cl₂層を分取した。
- ⑤ 無水硫酸マグネシウムで脱水した。ろ過した。濃縮した。
- ⑥ 橙色のオイルを得た。
- ⑦ 液体クロマトグラフィー (カラム 1H + 2H, 展開溶媒 CHCl₃, 流速 3.5 mLs⁻¹) にかけて 54.60 min で分取した。
- ⑧ 橙色のオイルを得た。

粗収量 : 1.57 g (0.036 mol), 粗収率 : 71.8 %

液体クロマトグラフィー収率 : 60.0 %, 全体の収率 : 43.1 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.87 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.66 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.06 (s, 2H), 3.03 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 2.65 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.67 (quintet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.56 (quintet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.43 (sextet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.31 (sextet, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.94 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz), 0.85 (t, 6H, *J* = 8.0 Hz).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 154.8, 151.8, 146.0, 140.4, 114.5, 106.2, 31.7, 30.8, 28.2, 27.2, 22.7, 22.5, 14.0, 13.9.

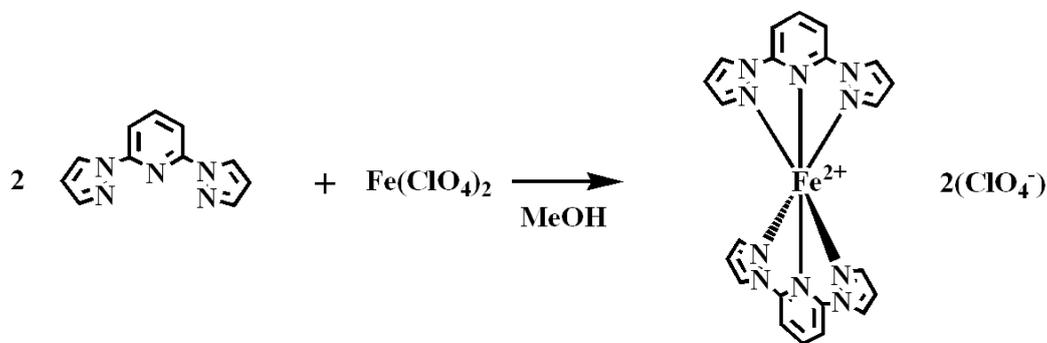
MS (ESI⁺): *m/z* 458.30 (M+Na⁺).

IR(neat, ATR): 1254, 1120, 1082, 1006, 873, 787 cm⁻¹.

4.7. [Fe(L)₂](X)₂ の合成

4.7.1. [Fe(1-bpp)₂](ClO₄)₂ の合成 ²⁰⁾

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine	FW 211.22	0.043 g (0.20 mmol)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.036 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		20 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine を入れた。14 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。冷凍庫で一晩静置した。
- ⑤ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。黄色の結晶を得た。

収量 : 0.043 g (0.064 mmol), 収率 : 63.5 %

mp. 262 °C.

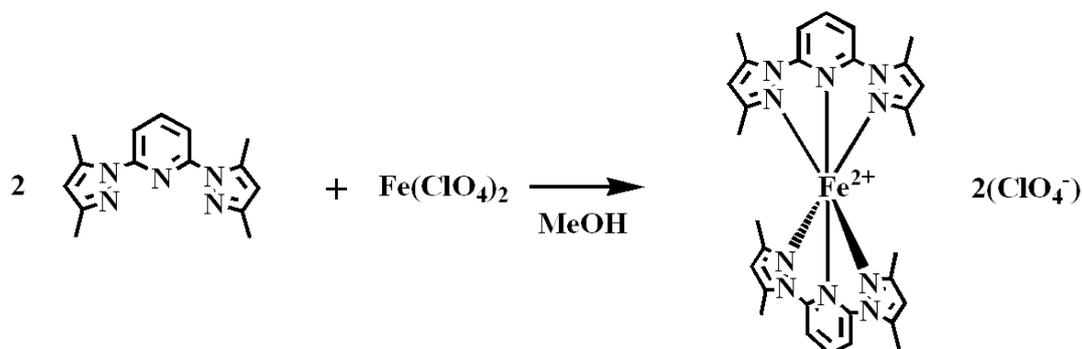
IR(neat, ATR): 3129, 1472, 1400, 1342, 1142, 1048, 971, 777, 619 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₂₂H₁₈Cl₂FeN₁₀O₈: C, 39.00 %; H, 2.74 %; N, 20.70 %.

Found: C, 39.15 %; H, 2.84 %; N, 20.92 %.

4.7.2. [Fe(L^{methyl})₂](ClO₄)₂の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 267.33	0.057 g (0.21 mmol)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.037 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 1・2 に赤色の針状結晶が、サンプル 4 に赤色のプレート型結晶が析出した。翌々日、サンプル 3 から赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。
- ⑧ X 線測定では、サンプル 4 のプレート型結晶を使用した。(サンプル 1・2 に赤色の針状結晶では、大きさ・質ともに測定には不十分であった。)

収量 : 0.032 g (0.036 mmol), 収率 : 34.0 %

mp. 215 °C.

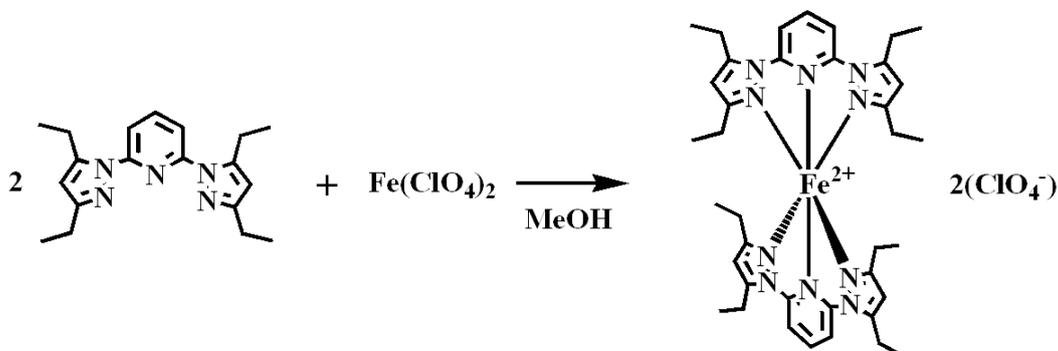
IR(neat, ATR): 1610, 1484, 1470, 1412, 1386, 1065, 983, 775, 619 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₂₂H₁₈Cl₂FeN₁₀O₈: C, 45.64 %; H, 4.34 %; N, 17.74 %.

Found: C, 45.37 %; H, 4.56 %; N, 17.45 %.

4.7.3. [Fe(L^{ethyl})₂](ClO₄)₂の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 323.44	0.071 g (0.22 mmol)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.037 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 2 に赤色粉末が析出し、サンプル 4 から赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.022 g (0.024 mmol), 収率 : 24.1 %

mp. 224-225 °C.

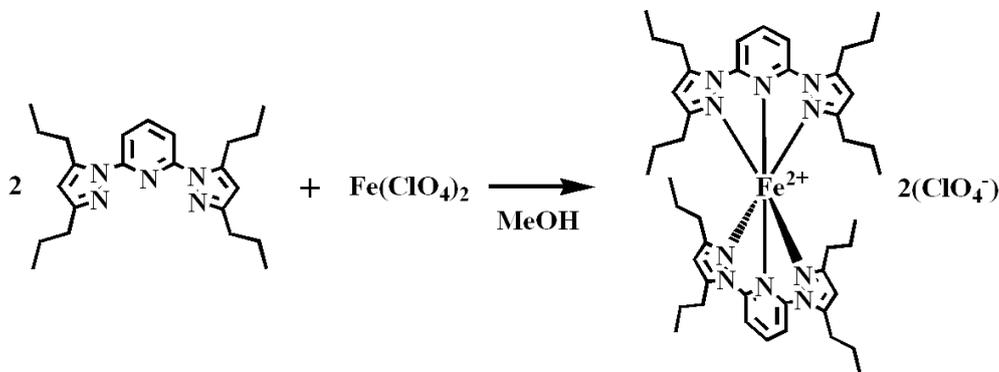
IR(neat, ATR): 1610, 1558, 1476, 1427, 1374, 1311, 1077, 1020, 780, 620 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₃₈H₅₀Cl₂FeN₁₀O₈: C, 50.94 %; H, 5.85 %; N, 15.69 %.

Found: C, 50.62 %; H, 5.59 %; N, 15.54 %.

4.7.4. [Fe(L^{propyl})₂](ClO₄)₂ の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 379.54	0.080 g (0.21 mmol)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.037 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 mL で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 1・2 に赤色粉末が析出し、サンプル 4 から赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.063 g (0.062 mmol), 収率 : 54.4 %

mp. 225 °C.

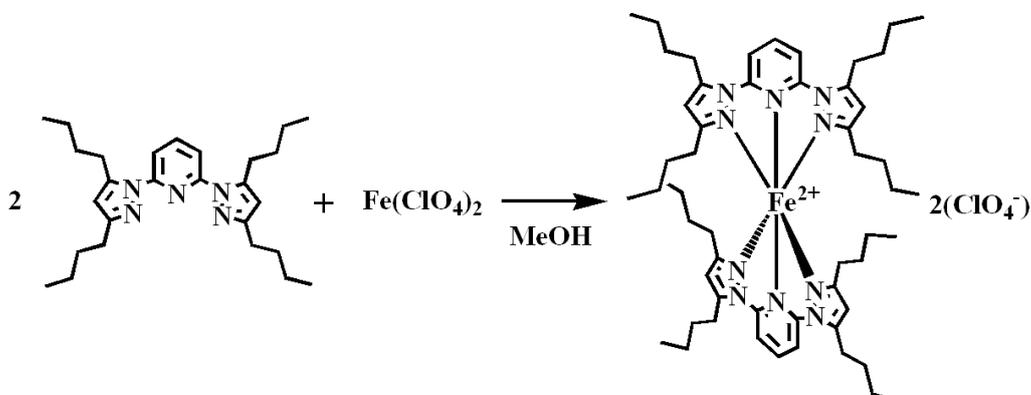
IR(neat, ATR): 2360, 1608, 1471, 1436, 1376, 1311, 1013, 783 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₄₆H₆₆Cl₂FeN₁₀O₈: C, 54.50 %; H, 6.56 %; N, 13.84 %.

Found: C, 55.12 %; H, 7.37 %; N, 14.08 %.

4.7.5. [Fe(Lbutyl)₂](ClO₄)₂の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 435.64	0.088 g (0.21 mmol)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.037 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 8 mL で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ 二晩放置したが、どのサンプルでも結晶が析出しなかった。
- ⑥ 半分程度濃縮して、一晩放置すると、サンプル 1・2 に赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.042 g (0.037 mmol), 収率 : 35.9 %

mp. 223 °C.

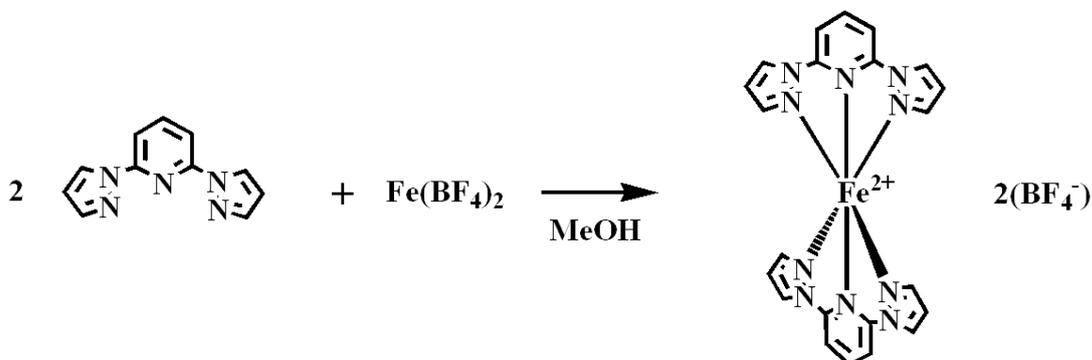
IR(neat, ATR): 1608, 1470, 1434, 1386, 1077, 1025, 620 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₅₄H₈₂Cl₂FeN₁₀O₈: C, 57.60%; H, 7.34 %; N, 12.44 %.

Found: C, 57.69 %; H, 8.63 %; N, 12.54 %.

4.7.6. [Fe(1-bpp)₂](BF₄)₂ の合成 ²²⁾

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine	FW 267.33	0.105 g (0.21 mmol)
Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	FW 362.84	0.037 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、すべてのサンプルで赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.032 g (0.050 mmol), 収率 : 49.2 %

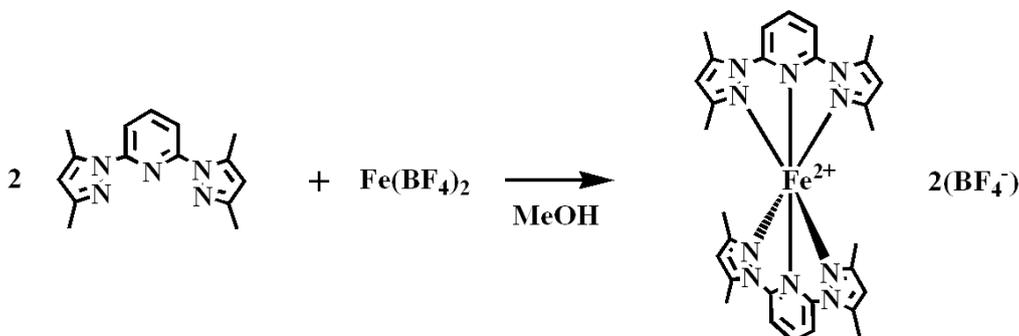
mp. > 300 °C.

Anal. Calcd. for C₂₂H₁₈B₂F₈FeN₁₀: C, 40.53 %; H, 2.78 %; N, 21.49 %.

Found: C, 40.43 %; H, 3.26 %; N, 21.23 %.

4.7.7. [Fe(L^{methyl})₂](BF₄)₂ の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 267.33	0.057 g (0.21 mmol)
Fe(BF ₄) ₂ ·0.4H ₂ O	FW 236.66	0.024 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(ClO₄)₂·6H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 1・2・4 に赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.038 g (0.050 mmol), 収率 : 48.5 %

mp. > 300 °C.

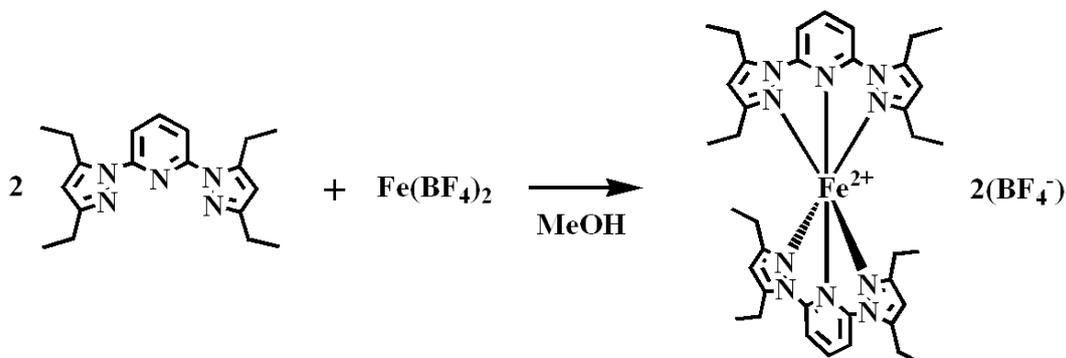
IR(neat, ATR): 1611, 1561, 1469, 1412, 1025, 986, 779, 740 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₃₀H₃₄B₂F₈FeN₁₀: C, 47.16 %; H, 4.48 %; N, 18.33 %

Found: C, 47.30 %; H, 4.59 %; N, 18.03 %.

4.7.8. [Fe(L^{ethyl})₂](BF₄)₂ の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 323.44	0.057 g (0.21 mmol)
Fe(BF ₄) ₂ ·0.4H ₂ O	FW 236.66	0.024 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-diethylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(BF₄)₂·0.4H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 2・4 に赤色結晶が析出した。翌々日、サンプル 3 から赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.019 g (0.022 mmol), 収率 : 21.7 %

mp. 282-283 °C.

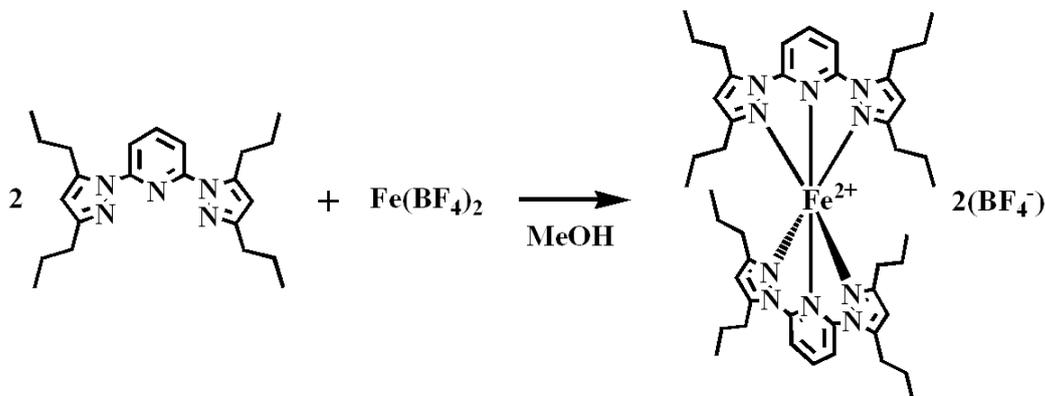
IR(neat, ATR): 1608, 1473, 1426, 1386, 1373, 1309, 1056, 1017, 956 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₃₈H₅₀B₂F₈FeN₁₀: C, 52.08 %; H, 5.75 %; N, 15.98 %.

Found: C, 51.17%; H, 5.91 %; N, 15.78 %.

4.7.9. [Fe(L^{propyl})₂](BF₄)₂の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 379.54	0.083 g (0.21 mmol)
Fe(BF ₄) ₂ ·0.4H ₂ O	FW 236.66	0.026 g (0.11 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
MeOH		16 mL

【実験手順】

- ① MeOH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dipropylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の MeOH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(BF₄)₂·0.4H₂O, L-ascorbic acid を入れた。MeOH 6 mL で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 翌日、サンプル 2 に赤色結晶が析出した。
- ⑦ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の結晶を得た。

収量 : 0.029 g (0.030 mmol), 収率 : 27.2 %

mp. 263 °C.

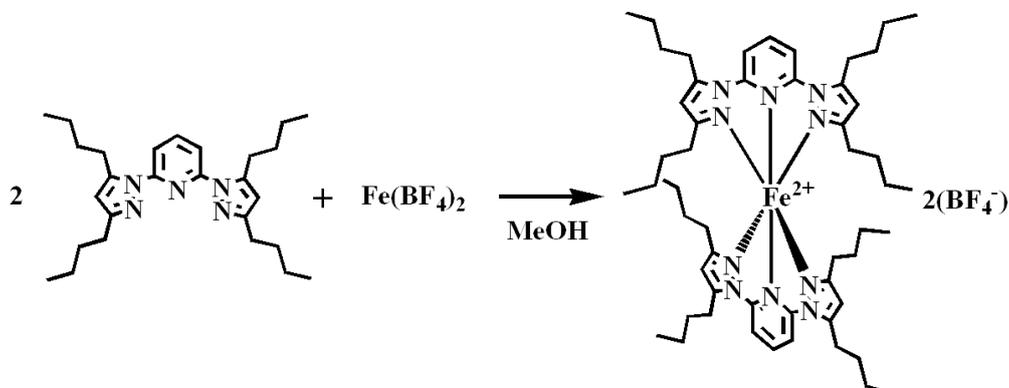
IR(neat, ATR): 2361, 1608, 1471, 1435, 1376, 1312, 1014, 783 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₄₆H₆₆B₂F₈FeN₁₀: C, 55.89 %; H, 6.73 %; N, 14.17 %.

Found: C, 55.67 %; H, 6.91 %; N, 14.08 %.

4.7.10. [Fe(L^{butyl})₂](BF₄)₂ の合成

【Scheme】



【使用試薬】

2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine	FW 435.64	0.096 g (0.22 mmol)
Fe(BF ₄) ₂ ·0.4H ₂ O	FW 236.66	0.024 g (0.10 mmol)
L-ascorbic acid		5 mg
CH ₃ OH		16 mL

【実験手順】

- ① CH₃OH を N₂ でバブリングした。
- ② サンプル管に 2,6-bis(3,5-dibutylpyrazol-1-yl)pyridine を入れた。10 mL の CH₃OH で溶解させた (A)。
- ③ 別のサンプル管に Fe(BF₄)₂·0.4H₂O, L-ascorbic acid を入れた。CH₃OH 6 ml で溶解させた (B)。
- ④ B の溶液を A の溶液に加えた。ゴム栓をし、N₂ バブリングした。四つのサンプル管に均等に溶液を分けた。(サンプル 1~4)
- ⑤ サンプル 1 を冷蔵庫・サンプル 2 を冷凍庫・サンプル 3 を室温で静置した。サンプル 4 は封をせずに、室温に静置した。
- ⑥ 一晩放置したが、どのサンプルでも結晶が析出しなかったため、半分程度濃縮して、もう一晩放置したが、結晶は析出しなかった。
- ⑦ サンプル 1・2 にそれぞれジエチルエーテルを 6 ml 加え、冷蔵庫・冷凍庫に静置すると、数時間後、赤褐色粉末が析出した。
- ⑧ 濾過した。濾物を *n*-hexane で洗浄した。風乾した。赤色の粉末を得た。

収量 : 0.018 g (0.017 mmol), 収率 : 16.7 %

mp. 255-256 °C.

IR(neat, ATR): 2359, 1608, 1470, 1435, 1386, 1312, 1023, 785 cm⁻¹.

Anal. Calcd. for C₅₄H₈₂B₂F₈FeN₁₀: C, 58.92 %; H, 7.51 %; N, 12.72 %.

Found: C, 58.81 %; H, 7.83 %; N, 12.46 %.

5. フェライト粉末の超常磁性の測定

5.1. 背景

磁性ナノ粒子は、特徴的な磁性として超常磁性を持つため、機能性材料として応用が期待されている。鉄の酸化物であるフェライトは、非磁性の Zn をドーピングするとある程度までは磁化が増大するという興味深い性質を示す²⁸⁾。その中でも、外部磁場による制御がしやすい Fe₃O₄ 系材料は最も盛んに研究が行われている²⁹⁾。

一般にバルクの強磁性体は多数の磁区を作り、静磁エネルギーを安定に保っている。ところが、サイズが小さくなると、磁区の数が減り単磁区構造をとるようになる。ここで急激に保磁力は増加するが、さらにサイズを小さくする(ナノサイズ)すると、保磁力はゼロになってしまう。この状態を超常磁性といい、磁区内では磁気モーメントが強磁性的にそろっていても、熱揺らぎに負けて常磁性のような挙動を示す³⁰⁾。

2015 年、Taufiq らは Mn_xFe_{3-x}O₄ 系においてナノ粒子の大きさやクラスター効果が、磁気特性に影響を及ぼしていることを報告した³¹⁾。彼らは、新たに (ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x 系の調査を進めており、本研究室は超伝導量子干渉型磁束計における測定を請け負った。

5.2. 目的

調査対象は、Fe₃O₄ に反磁性の ZnO をドーピングした 5 種類の試料 A1~A5 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x, x=1, 0.75, 0.5, 0.25, 0] である。まず、これらの (ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x 系の磁気特性において、超常磁性的な挙動と ZnO の添加割合に応じた飽和磁化の大きさを確認するために、300 K 一定下において、±5 T で磁化を測定した。次に、零磁場中冷却磁化(ZFCM)-磁場中冷却磁化(FCM)の挙動を調べるために、ゼロ磁場にて、10K→400K→10K と温度を変えた後、小さな磁場(5 Oe)をかけて、10 K→400 K(ZFCM)→10 K(FCM)の磁化を測定した。昇温過程 10 K→400 K における磁化が最大となる温度を磁気ブロッキング温度 T_B として求めた。

5.3. 結果のまとめと考察

A1~A5 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x = 1,0.75,0.5,0.25, 0] の 300 K 一定・±5 T 磁場下における磁化の測定結果を図 5-1 に示す。

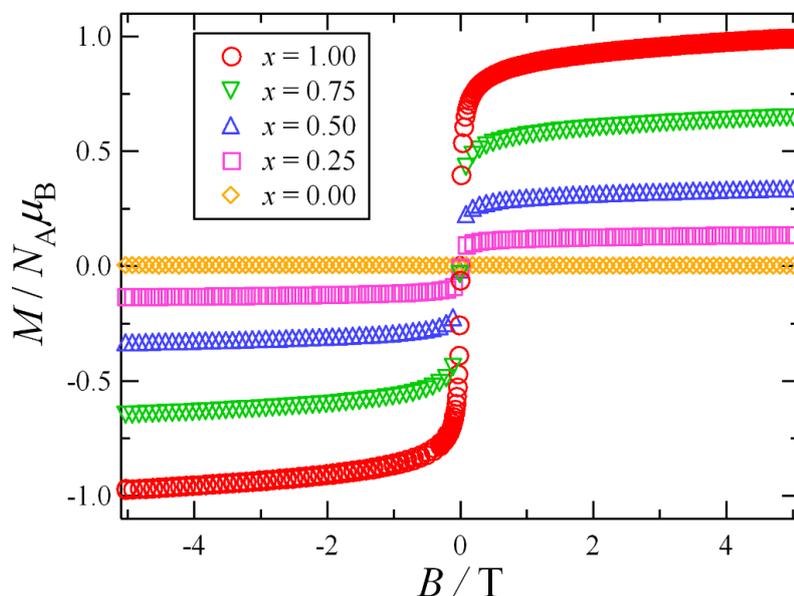


図 5-1. A1~A5 の磁化率測定結果まとめ(300 K 一定・±5 T 磁場下)。

A1~A4 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x = 1,0.75,0.5,0.25] は、外部磁場がかけられると急激に磁化の値が変動し、その変化率はすぐに緩やかなものになった。飽和磁化の大きさは、ZnO ドープの割合が多くなるほど、小さくなっていた。また、A5 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x = 0] は、磁化を示さなかった。ZnO は非磁性で、Fe₃O₄ は磁化を持つことから、サンプルの金属組成に沿った妥当な結果であるといえる。

これらのグラフの挙動は、保持力・残留磁化を無視でき、外部磁場消失時ランダムな向きだった磁気モーメントが、外部磁場下では、瞬間的に同一方向をもつことを意味している。

A1~A5 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x=1, 0.75, 0.5, 0.25, 0] の ZFCM-FCM 測定結果を図 5-2 に示す。また、A1~A5 の T_B を表 5-1 に示す。

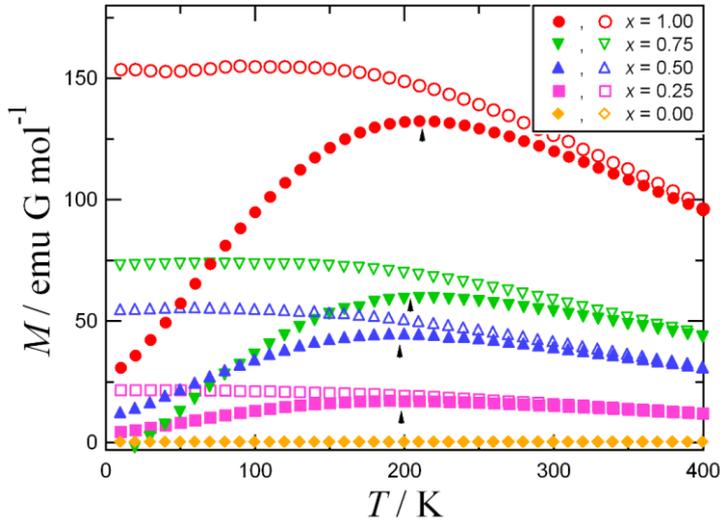


図 5-2. A1~A5 の ZFCM-FCM 測定結果まとめ。

表 5-1. A1~A5 の T_B

(ZnO) _{1-x} (Fe ₃ O ₄) _x	T_B /K
A1 x=1	212
A2 x=0.75	204
A3 x=0.5	197
A4 x=0.25	198
A5 x=0	-

A1~A4 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x = 1, 0.75, 0.5, 0.25] において、10 K からの昇温過程では、磁化の値は最大ピークの T_B まで緩やかに上昇し、そこから 400 K まで緩やかに下降する。これを ZFC 曲線と呼ぶ。このとき、上昇幅は下降幅を上回っており、最大ピークは ZnO ドープの割合が多くなるほど、小さくなっていった。 T_B より低温では強磁性のような挙動を示し、 T_B より高温では、磁気モーメントの向きのランダム化により磁氣的相互作用が消失していることが考えられる。

400 K から 150 K 付近までの降温過程では、ZFC 曲線を上回る値を示しながら上昇し、150 K 付近から 10 K まではほとんど値は一定であった。これを FC 曲線と呼ぶ。

また、A5 [(ZnO)_{1-x}(Fe₃O₄)_x x = 0] は、磁化を示さなかった。 T_B は、ZnO ドープの割合が多くなるほど低くなる傾向がみられたが、197 ~ 212 K 間での違いに過ぎず、顕著な差であるとは言えない結果となった。

機能性材料として理想的な磁性ナノ粒子は、磁気ブロッキング温度 T_B と、ZFC 曲線と FC 曲線が分離する温度が、一致することが望まれる。しかし実際は、ナノ粒子の分子間・内圧力の影響により、今回のように一致しないことがほとんどである。

6. 参考文献

- [1] F. Basolo, R. C. Johnson 著(1966), 『配位化学 金属錯体』, p.36 - 49, 化学同人.
- [2] N. Moliner, A. B. Gaspar, M.C. Munoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3986.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [4] P. Gütlich, H. A. Goodwin, in Spin Crossover Transit.Met. Compounds III, *Springer Verlag Berlin Heidelberg* **2004**, 1.
- [5] J. P. Wilbaut, A. P. Jonde, *Recl. Trav. Chim Pay-Bas* **1951**, *70*, 1054.
- [6] O. Kahn, in Molecular Magnetism, *VCH*, **1993**, 53.
- [7] R. Boca, in Theoretical Foundations of Molecular Magnetism, *Elsevier*, **1999**, *1*, 541.
- [8] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [9] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97.
- [10] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493.
- [11] L. J. K. Cook, K. Rafal, R. Mohammed, S. Dudley, S. A. Barrett, M. A. Little, R. J. Deeth, M. A. Halcrow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4327.
- [12] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakaraura, K. Itoh, *Organomet.* **1991**, *10*, 500.
- [13] 木村 陽文 修士論文 電気通信大学 (2018)
- [14] A. Kimura, T. Ishida, *ACS Omega.* **2018**, *3*, 6737.
- [15] D. Gong, W. Liu, T. Chen, Z. Chen, K. Huang, *J. Mol. Cat.* **2014**, *395*, 100.
- [16] L. Jameson, A. Goidsby, *J. Chem. Soc.* **1990**, 4992.
- [17] M.A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880.
- [18] W. Charlotte, *J. Org. Chem.* **2004**, *8*, 28.
- [19] 山崎 優 卒業論文 電気通信大学 (2013)
- [20] J. Elhaik, D.J. Evans, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2005**, 1693.
- [21] S. Decurtins P. Gütlich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
- [22] C. Carbonera, C.A. Kilner, J.F. Letard, M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2007**, 1284.
- [23] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 195.
- [24] J. G. ParK, I. R. Jeon, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 369.
- [25] L.G.Raymond, *Can. J. Sci. Math. Technol. Educ.* **1978**, *56*, 486..
- [26] B. M. Malofsky, A. G. Malofsky, T. Dey, I. M. Sullivan, *PCT Int. Appl.*, **2013**, 059479.
- [27] D. S. Matteson, K. M. Sadhu, M. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 819.
- [28] E. W. Gortner, *Nature* **1950**, *165*, 798.
- [29] A. Taufiq, A. F. Muyasaroh, S. Sunaryono, H. Susanto, N. Hidayat, N. Muft, E. Suarsini, A. Hidayat, A. Okazawa, T. Ishida, D. Darminto, *J. Magn.* **2018**, *23*, 344.
- [30] Y. Ichianagi, 表面科学. **2006**, *27*, 101.

[31] A. Taufiq, A. Okazawa, I. Watanabe, N. Kojima, S. Pratapa, D. Darminto.
J. Supercond. Nov. Magn. **2015**, *28*, 2863.

7. 謝辞

本研究に取り組むにあたり、恵まれた研究環境と興味深い研究テーマを提供していただき、親身に多岐に渡る指導をしてくださった石田尚行教授に厚く御礼申し上げます。

研究において的確なアドバイス、実験技術、測定・解析などをご指導くださり、研究以外の面でも、様々な相談に乗っていただいた先輩である嘉代敦氏、関根弘泰氏、市橋佳奈氏に御礼申し上げます。また、卒業した後も先行研究者として、知識や技術を伝達していただきました木村陽文氏に御礼申し上げます。

苦楽を共に過ごし研究に取り組んできた当研究室の同輩である荒井麻里奈氏、京田幸也氏、後閑優里氏、後輩である岡村正樹氏、押切優作氏、岸本緑氏、神谷茉咲氏、山口慶来氏、伊藤沙紀氏、河野稚奈氏に感謝申し上げます。

最後に、いつも支えてくれた父と母、友人達に感謝致します。

協力していただいた皆様へ心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。