

# 法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-28

## スチルベン骨格をもつニトロニルニトロキシド類とその遷移金属錯体の合成ならびに磁気特性

浦口, 玲子 / URAGUCHI, Reiko

---

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007 年度 修士論文

スチルベン骨格を持つニトロニルニトロキシド類と  
その遷移金属錯体の合成ならびに磁気特性

**NITRONYL NITROXIDES WITH A STILBENE SKELETON AND THEIR TRANSITION METAL  
COMPLEXES : THEIR STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES**

指導教授 中村暢男

大学院工学研究科  
物質化学専攻修士課程

06R2104

ウラグチレイコ  
浦口玲子

# スチルベン骨格をもつニトロニルニトロキシド類とその遷移金属錯体の合成ならびに磁気特性

## NITRONYL NITROXIDES WITH A STILBENE SKELETON AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES : THEIR STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES

浦口 玲子  
Reiko URAGUCHI  
指導教員 中村暢男

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

With an expectation of some degree of intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking to transmit the spin-spin exchange interactions, the three nitronyl-nitroxide radicals with the *trans*- and *cis*-stilbene skeletons (**1**), (**2**), and (**2'**), and their corresponding transition metal complexes (Metal = Mn(**a**) and Co(**b**)) were prepared. The radicals behaved, as revealed by their magnetic susceptibility measurements, in a paramagnetic manner within an ordinary temperature range and in an antiferromagnetic fashion at very low temperatures. Complexation of the radical **1** with the metal complexes  $M(hfac)_2$  ( $M = Mn, Co$ ) afforded one-dimensional zigzag-type ferrimagnetic chains of *cis*-orientation about the metal, with the shortest interchain distances of 10.6 and 10.4 Å for the Mn- and Co-complexes, respectively. The ferrimagnetic characters shown by the radical **1a**, the Mn(*hfac*)<sub>2</sub> complex with the radical **1**, were analyzed by the Seiden's ferrimagnetic chain model to afford  $J/k_B = -380$  K and  $zJ/k_B = -0.098$  K. FCM and ZFCM observations of the Mn complex **1a** revealed the ferromagnetic phase transition temperatures to be 4.0 K. The structures and the susceptibility data for **2** and **2'** are also reported.

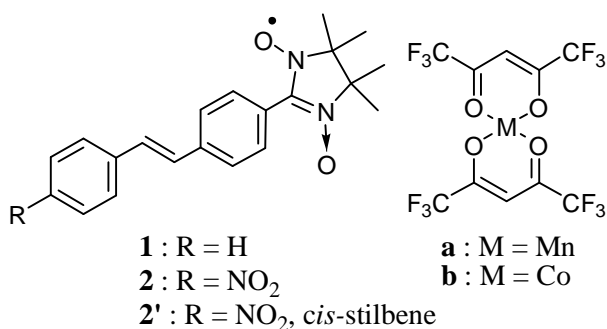
**Key Words** : nitronyl nitroxide, antiferromagnetic, Mn complex, ferromagnetic, stilbene

### 1. 緒言

本研究では、有機強磁性体を構築するために不対電子スピンを組み込んだ分子を集積させスピンを揃える方法と、その有機分子と遷移金属を配位させスピンの差を利用してフェリ磁性を発現させる方法について取り前者では、スピン源としてニトロニルニトロキシド(NN)、配列制御部位としてスチルベン骨格を導入し、*trans*型ラジカル **1**, **2**, および *cis*型ラジカル **2'**を合成した。

後者では **1**, **2**, **2'**の  $M(hfac)_2$  錯体( $M = Mn(\mathbf{a}), Co(\mathbf{b})$ )を合成した。今回、**1**, **2**, **2'**と Mn 錯体(**1a**), (**2a**), (**2a'**)組んだ。

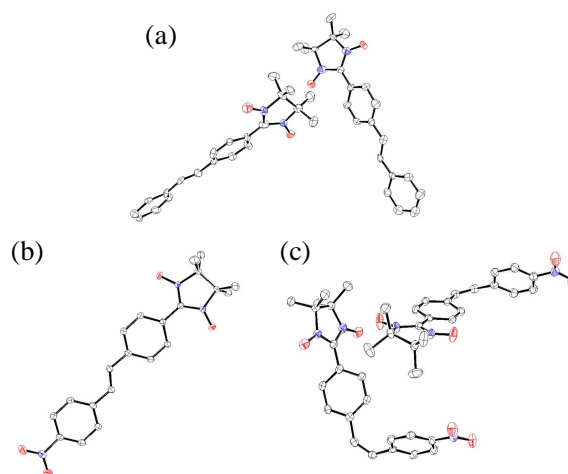
と Co 錯体(**1b**)の磁化率測定及び X 線結晶構造解析の結果より、これらの磁気特性について検討した。



### 2. 結果と考察

#### 2.1. ラジカル

**1**, **2**, **2'**をそれぞれ通算収率 34%, 22%, 8%で得た。X線結晶構造解析では、**1**, **2'**は、2分子で単位格子を構成していることがわかった(Fig. 1)。



**Figure 1.** ORTEP drawing of (a) **1**, (b) **2**, and (c) **2'**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

1は分子間で強磁性的接近をして、一次元鎖を構成していた。2'は1のように一次元鎖のようなものを構成していたが、その接近は強磁性的・反強磁性的を交互に繰り返していた。しかし、1および2'の一次元的接近は二次元・三次元的には広がっていなかった。

磁化率測定では、1, 2, 2'はいずれもほとんどの温度領域で常磁性を示し、極低温部で反強磁性的相互作用を示した (Fig. 2)。

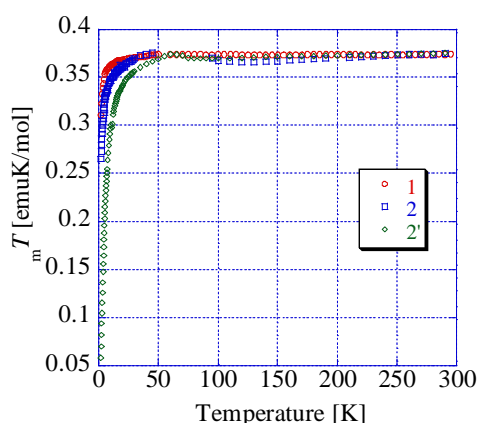


Figure 2. Temperature dependence of  $\chi_m T$  for 1, 2, and 2' (5000 Oe, 2-300 K).

## 2.2. 錯体

1a, 1bは共に、ラジカルと  $M(hfac)_2$  が cis 型に配位した一次元鎖状錯体を形成していた (Fig. 3)。1a, 1bを比較したところほぼ似たような構造をしていることがわかったが、金属 - ラジカル間の結合距離の差が、1bでは0.014 であるのに対して、1aでは0.106 もあった。また、鎖間距離は1aでは10.6、1bでは10.4 で相互作用はないと考えられる。

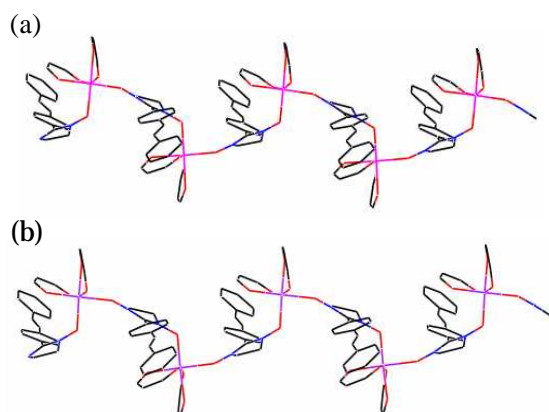


Figure 3. Crystal structure of (a) 1a and (b) 1b. the  $CF_3$  and the  $CH_3$  groups are omitted for clarity.

磁化率測定では、1a, 1bは高温部から温度が下がるにつれて  $\chi_m T$  値が上昇していることから、強磁性的挙動を示していることがわかった (Fig. 4)。1aは17.5 Kで最大値38 emuK/mol、1bは34 Kで最大値

3.4 emuK/molを示し、その後は減少した。1aについて Mn-ラジカル間の分子内交換相互作用を Seiden's ferrimagnetic chain model により求めたところ、 $J/k_B = -380$  Kで反強磁性的に相互作用していることがわかった。

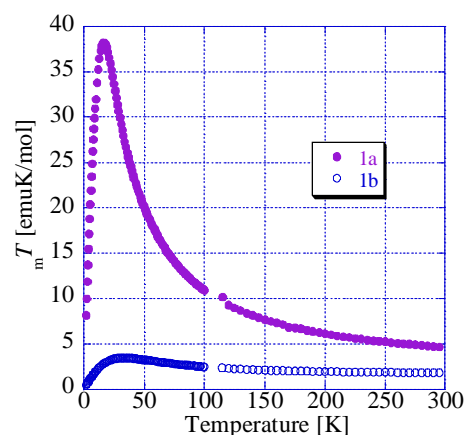


Figure 4. Temperature dependence of  $\chi_m T$  for 1a and 1b (5000 Oe, 2-300 K).

1aについて低磁場での磁化測定 (FCM, ZFCM) を行なったところ、強磁性転移温度  $T_c = 4.0$  K という結果を得た (Fig. 5)。

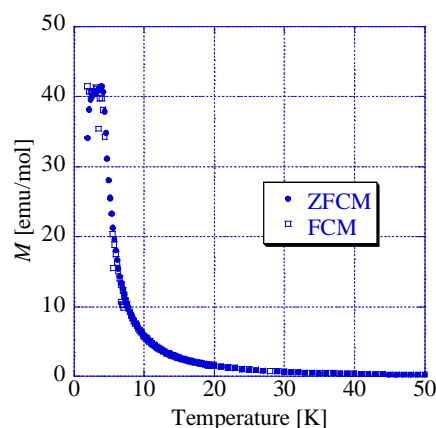


Figure 5. Field-cooled magnetization (FCM) and zero-field-cooled magnetization (ZFCM) of 1a (2 Oe, 2-50 K).

## 3. 結言

1, 2, 2'はX線結晶構造解析によりそれぞれ特有の接近をしていたが、磁化率測定によりほとんどの領域で常磁性を示した後、極低温で反強磁性的挙動を示した。

1a, 1bは金属とラジカルが交互に配位して一次元鎖を構築していることがわかった。1aは磁化率測定により Mn - ラジカルが反強磁性的に相互作用したフェリ磁性鎖であった。1bの磁化率の上昇が低かったのは金属 - ラジカル間距離の差が約 0.1 あったためにスピンの伝わりが弱かったためであると考えられる。



# 目次

## 第一章 序論

- 1.1 研究背景
- 1.2 分子設計
- 1.3 分子軌道計算
- 1.4 遷移金属錯体理論
- 1.5 本研究の目的

## 第二章 スチルベン骨格を持つニトロニルニトロキシド類(1), (1'), (2), (2')の合成および磁気特性

- 2.1 緒言
- 2.2 合成
  - 2.2.1 ラジカル(1), (1')の合成
  - 2.2.2 ラジカル(2), (2')の合成
- 2.3 ESR 測定
- 2.4 X 線結晶構造解析
  - 2.4.1 ラジカル(1)
  - 2.4.2 ラジカル(2)
  - 2.4.3 ラジカル(2')
- 2.5 磁化率測定
- 2.6 置換基および異性体の比較
- 2.7 結言

## 第三章 遷移金属錯体の合成と磁気特性

- 3.1 緒言
- 3.2 遷移金属錯体の合成
- 3.3 X 線結晶構造解析
  - 3.3.1  $1 \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  (1a)
  - 3.3.2  $1 \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2$  (1b)
- 3.4 磁化率測定
  - 3.4.1  $1 \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  (1a)
  - 3.4.2  $1 \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2$  (1b)
- 3.5 結言

## 第四章 スチルベン骨格にヒドロキシ基を導入したニトロニルニトロキシド(3)の合成

- 4.1 緒言
- 4.2 分子軌道計算
- 4.3 合成
- 4.4 結言

## 実験の部

# 第1章

## 序論

### 1.1 研究背景

磁石と聞けば、たいてい鉄やコバルト、ニッケルなどの金属を思い起こすだろう。金属磁石は d 軌道や f 軌道に磁性を担う電子が局在し、その磁性原子が、三次元的に配列し、さらに交換相互作用によりスピンの平行に揃い磁性を発現する。

それに対して、有機分子は主に共有結合により分子を構成し、この共有結合を構成している2つの電子スピンはパウリの排他律に従って逆平行の対になっているため磁気モーメントが相殺され、磁氣的に不活性とされてきた。しかし、有機分子でも単独の電子スピンを持たせることができるならば、金属磁石のように磁性を発現できる。その単独の電子スピンとしてフリーラジカルを導入した有機分子の研究は近年盛んに行なわれてきている。その中で数少ないが強磁性的相互作用を示す有機ラジカルが知られているので、代表的な構造式と分子間スピン相互作用の大きさを示すワイス温度( )の値を Figure 1-1 に示す。

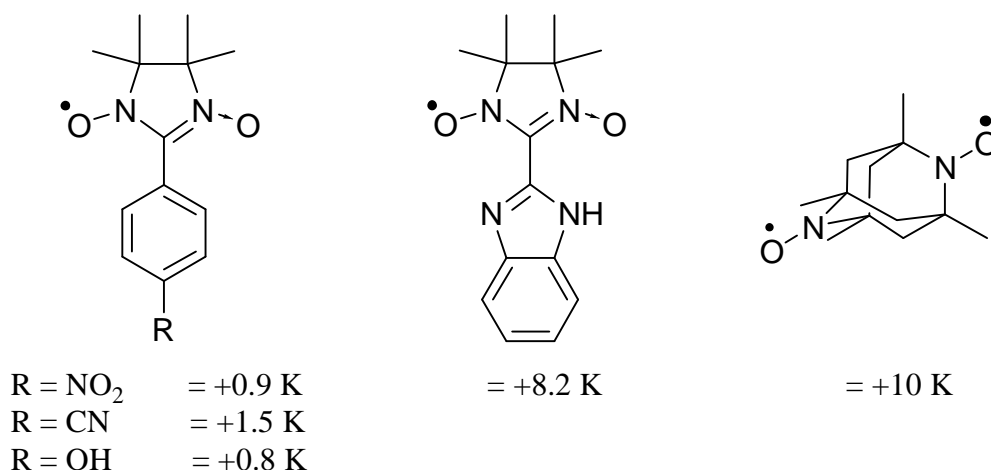


Figure 1-1. The organic ferromagnet.

強磁性的相互作用は当初+1 K程度であったが、+10 K以上の有機強磁性体も発見されてきている。より強力な強磁性相互作用を生み出す有機磁性体を作り出すためには、高度な分子設計が必要とされている。

また、フリーラジカルは配位能を有しているという性質を用いて遷移金属イオンと有機ラジカルとのハイブリッド磁性体の研究も行なわれている。これは2つ以上の配位座を持つ有機ラジカルを架橋配位子に用い、遷移金属イオンとの高次元の錯体を構築するというものである。

## 1.2 分子設計

フリーラジカルは化学的に活性であり、不安定である。この不安定なフリーラジカルを安定化させるためには、「立体的に嵩高い置換基でラジカルを保護する」・「ベンゼン環や二重結合などの電子系を組み込みラジカルのスピンを非局在化させる」という2点が必要とされる。本研究では、安定ラジカルとして知られているニトロニルニトロキシドラジカル(NN)をスピン源とした。このNNは、ニトロキシド基とそのイオン型とみなせるニトロ基がアリル共役に組み込まれているほか、2個ずつのメチル基でラジカル中心が立体的に保護されている。

このNNは集合化した際に、スピスが相殺するように向き合って配列してしまう。スピスが相殺しないようにするには配列を制御する必要がある。さらにラジカルのスピンを分子全体に伝わらせることで、より大きな分子間の磁氣的相互作用を生み出す可能性がある。そこで、*trans*-スチルベンに注目した。スチルベンは広い平面を持つため、分子間でπ-π相互作用が期待され、分子内でもラジカルのスピスが結合を通じて非局在化する可能性がある。本研究室では、アントラセンやナフタレンにNNを導入した物質がいくつか合成されているが、立体障害のためにアントラセン環またはナフタレン環とNNが大きくねじれてしまっている。一方、*trans*-スチルベンはNNが直結する部位がベンゼン環であるので立体障害を受けづらい。スチルベン環とNNが平面上にあるとすると分子内でのスピンの非局在化は期待できる。

本研究では、Figure 1-2 に示す *trans*-スチルベンと NN による 4-(*trans*-2-phenylethenyl)phenylnitronyl nitroxide(1)と、NN と対称の位置に電子求引基であるニトロ基を導入した 4-(*trans*-(4-nitrophenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide(2)を設計した。

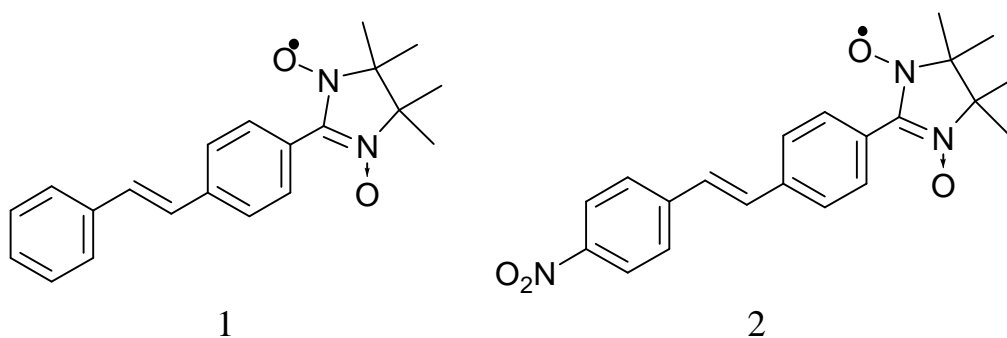
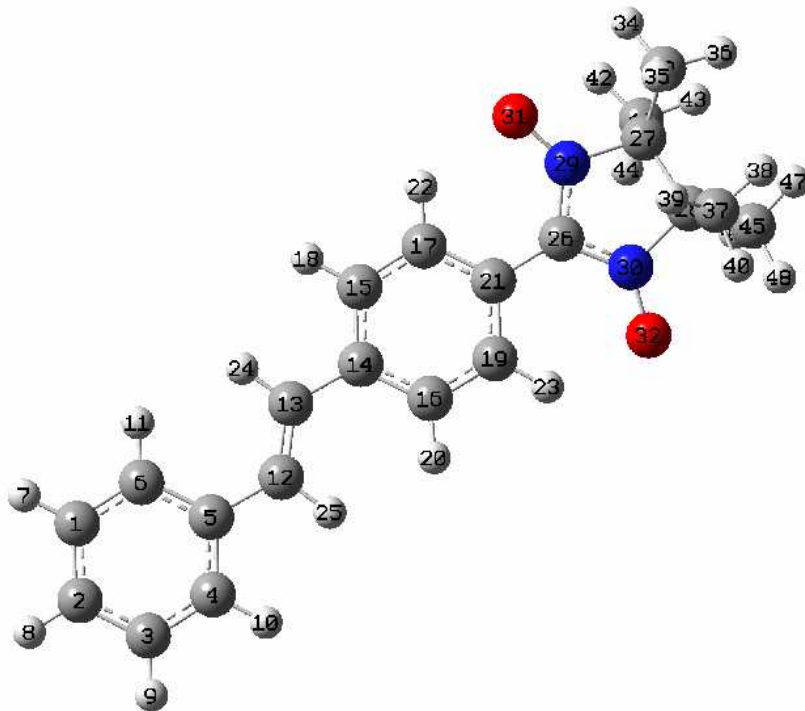


Figure 1-2. Radicals 1 and 2.

### 1.3 分子軌道計算

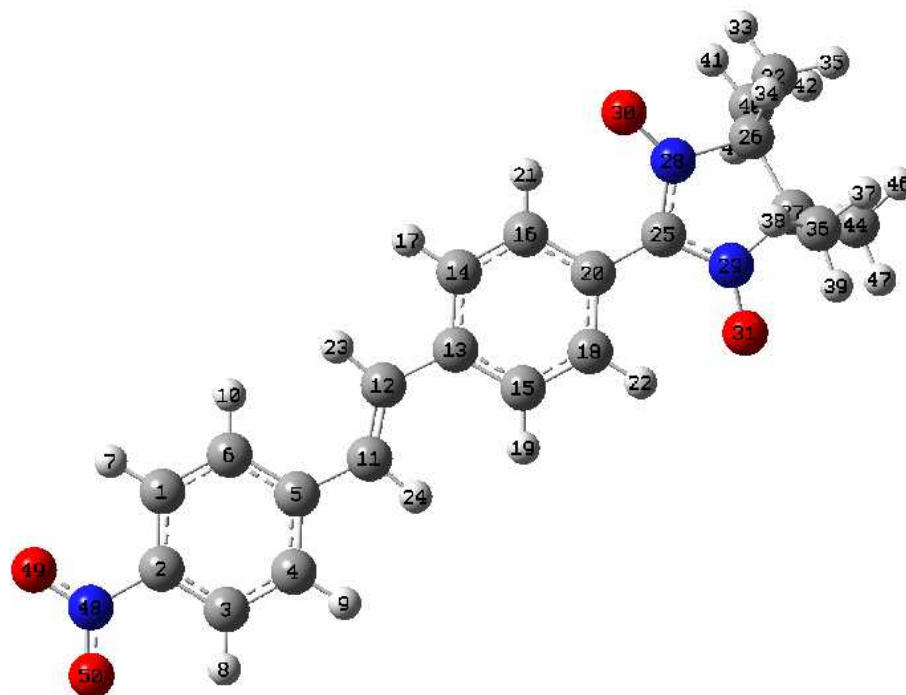
まず、上述した 1, 2 の分子軌道計算を行ない、スピン密度を求めた。構造最適化を行なった 1 と 2 の分子構造を Figure 1-3, 1-4 に、それぞれのスピン密度を Table 1-1, 1-2 に示す。



**Figure 1-3.** The optimized structure of **1** calculated by the UB3LYP method(basis set 6-311+G(2d, p)).

**Table 1-1.** atomic spin densities for **1** determined by MO calculations.

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
C(1)	0.004643	C(13)	0.022795	H(25)	0.001709	C(37)	0.015270
C(2)	-0.010273	C(14)	-0.048975	C(26)	-0.206940	H(38)	0.001129
C(3)	0.005296	C(15)	0.032085	C(27)	-0.005349	H(39)	-0.000965
C(4)	-0.008321	C(16)	0.031807	C(28)	-0.008818	H(40)	-0.001156
C(5)	0.009785	C(17)	-0.043449	N(29)	0.295679	C(41)	0.014924
C(6)	-0.009546	H(18)	-0.001245	N(30)	0.296241	H(42)	-0.001161
H(7)	-0.000187	C(19)	-0.042648	O(31)	0.331441	H(43)	0.001147
H(8)	0.000468	H(20)	-0.001301	O(32)	0.330964	H(44)	-0.000962
H(9)	-0.000194	C(21)	0.036784	C(33)	-0.004018	C(45)	-0.003836
H(10)	0.000410	H(22)	0.001854	H(34)	-0.000411	H(46)	0.000105
H(11)	0.000426	H(23)	0.001652	H(35)	0.000084	H(47)	-0.000491
C(12)	-0.034462	H(24)	-0.001081	H(36)	-0.000487	H(48)	-0.000424



**Figure 1-4.** The optimized structure of **2** calculated by the UB3LYP method(basis set 6-311+G(2d, p)).

**Table 1-2.** atomic spin densities for **2** determined by MO calculations.

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
C(1)	0.004087	C(13)	-0.049500	C(26)	-0.005251	H(38)	-0.000973
C(2)	-0.009235	C(14)	0.033969	C(27)	-0.007621	H(39)	-0.001159
C(3)	0.004756	C(15)	0.033506	N(28)	0.294661	C(40)	0.014520
C(4)	-0.007848	C(16)	-0.045993	N(29)	0.295365	H(41)	-0.001162
C(5)	0.009359	H(17)	-0.001289	O(30)	0.333705	H(42)	0.001143
C(6)	-0.009157	C(18)	-0.043060	O(31)	0.333253	H(43)	-0.000971
H(7)	-0.000189	H(19)	-0.001341	C(32)	-0.003871	C(44)	-0.003691
H(8)	-0.000186	C(20)	0.037105	H(33)	-0.000410	H(45)	0.000105
H(9)	0.000400	H(21)	0.001874	H(34)	0.000084	H(46)	-0.000489
H(10)	0.000426	H(22)	0.001650	H(35)	-0.000485	H(47)	-0.000423
C(11)	-0.034369	H(23)	-0.001115	C(36)	0.014725	N(48)	0.000343
C(12)	0.023320	H(24)	0.001717	H(37)	0.001131	O(49)	-0.001570
		C(25)	-0.208338			O(50)	-0.001511

1, 2 共に僅かであるが分子内にスピンの分極が起こっていることがわかった。さらに電子求引基を導入した **2** の方が NN に直結したベンゼン環にラジカルのスピンの強くと伝わっていることがわかった。分子内での電子スピンの非局在化、分子間での - 相互作用が期待できる。

## 1.4 遷移金属錯体理論

前にも述べたようにハイブリッド磁性体は2つ以上の配位座を持つ有機ラジカルを架橋配位子に用い、遷移金属イオンとの高次元の錯体を構築するというものである。有機ラジカルと遷移金属イオンが一次元鎖を形成すると、遷移金属イオンのスピンとラジカルのスピンのパウリの排他律に従って、反強磁性的に相互作用する。しかし、 $S_{\text{Metal}} > S_{\text{Radical}}$  であるので、残ったスピンによってフェリ磁性を示す。一次元鎖状錯体が二次元・三次元的に相互作用することで強磁性体の構築が可能となる。

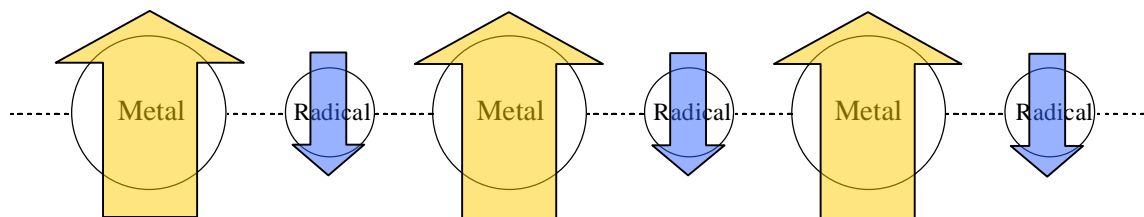


Figure 1-5. 1D-chain ferrimagnet.

## 1.5 本研究の目的

広い平面を持つスチルベン骨格にニトロニルニトロキッドを導入した分子を合成し、ESR、X線結晶構造解析、SQUID磁束計を用いて物性の評価を行ない、強磁性体の構築を目指す。さらに、*trans*-スチルベンの異性体である *cis*-スチルベン骨格を用いたラジカル(Figure 1-6)も合成し、異性体での違いと置換基による効果が磁気特性にどのような変化をもたらすかを本研究の目的とする。

また、前述したハイブリッド磁性体(Figure 1-7)も合成し、フェリ磁性による強磁性の発現を目指す。

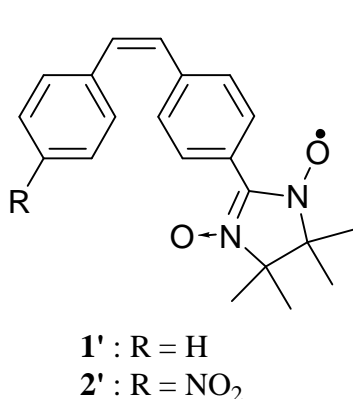


Figure 1-6. Radicals 1' and 2'.

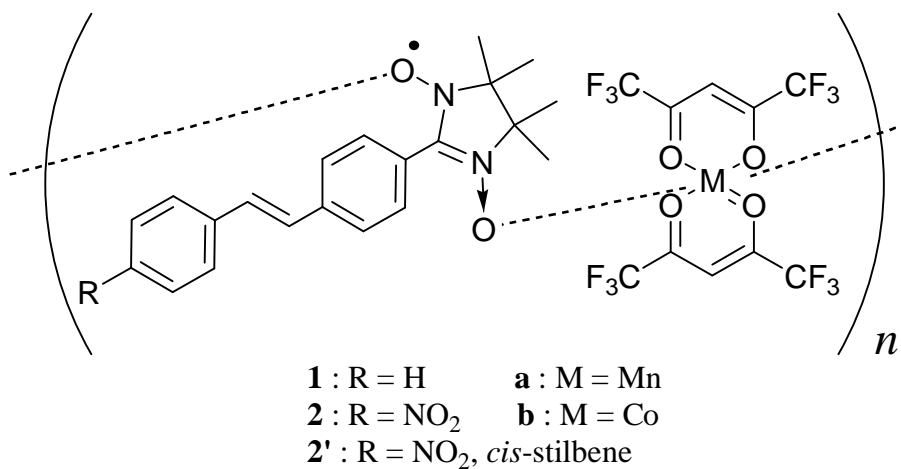


Figure 1-7. Mn- and Co-complexes.

## 第 2 章

### スチルベン骨格を持つニトロニルニトロキシド類(1), (1'), (2), (2')の合成

#### 2.1 緒言

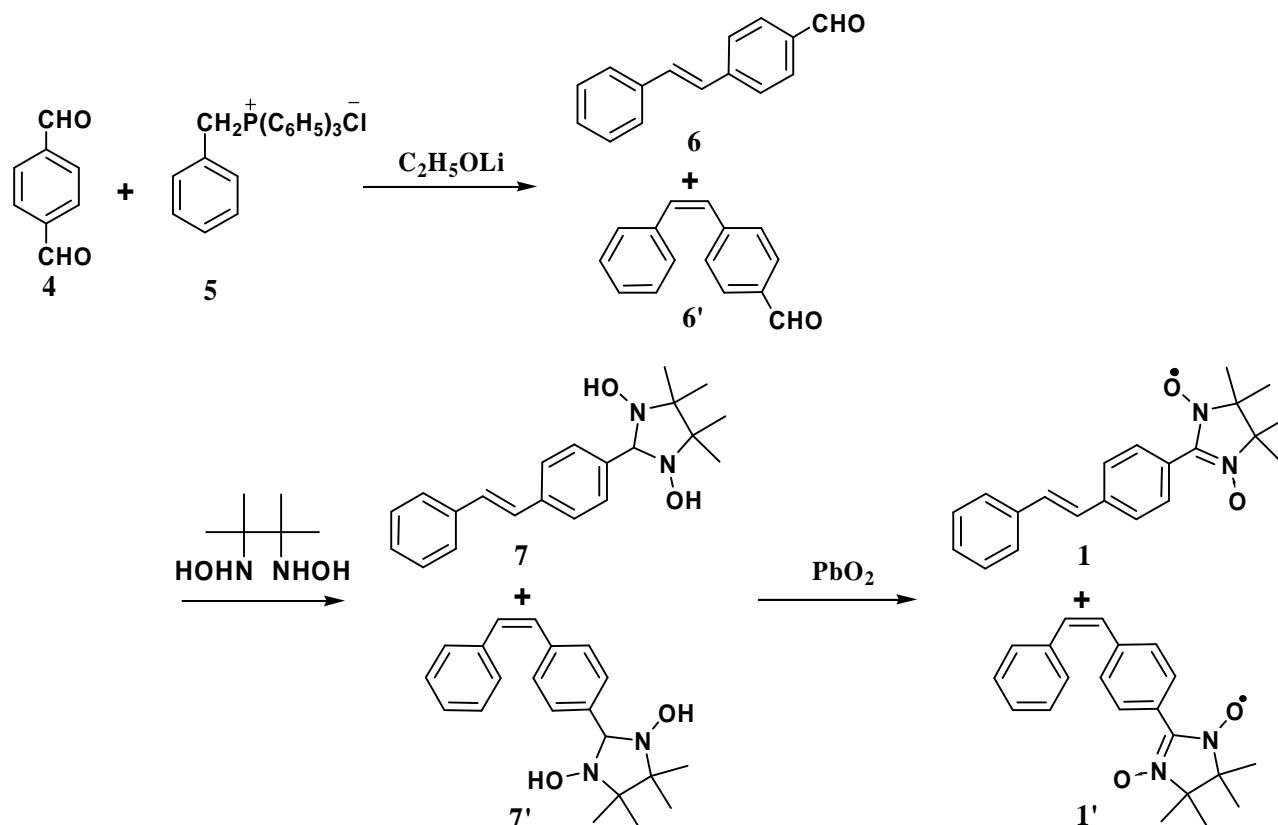
本章では、スチルベン誘導体にニトロニルニトロキシドを組み込んだ分子を合成し、ESR 測定、X 線結晶構造解析、SQUID 測定により磁気特性について検討した。

#### 2.2 合成

##### 2.2.1 4-(*trans*-2-フェニルエテニル)フェニルニトロニルニトロキシド(1)、4-(*cis*-2-フェニルエテニル)フェニルニトロニルニトロキシド(1')の合成

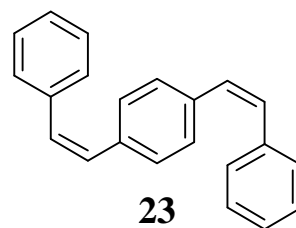
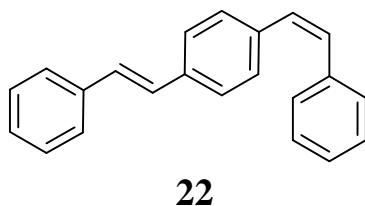
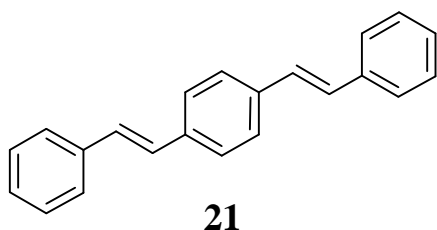
ラジカル 1, 1'は Scheme 2-1 に従って合成した。以下にそれぞれの物質の合成について簡単に述べる。実験操作の詳細は「実験の部」に記載する。

Scheme 2-1. Synthesis of the radicals 1, 1'.



## 6, 6'の合成

テレフタルアルデヒド(4)と塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム(5)とのウィッティッヒ反応により目的物質である *trans* 型 6, *cis* 型 6'を合成した。4はアルデヒドを2つ持っているので副生成物として3種の2置換体(21), (22), (23)が生成する。4を5の1.3当量にして、リチウムエトキシドをきちんと等量加えることで副生成物の生成を抑制した。6, 6'はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製を行い、単離した。6は6'と混ざってしまってもジクロロメタン-ヘキサンの液液拡散を冷凍庫で静置することで単離できる。しかし、6'は液液拡散では単離できないのでシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離する必要がある。

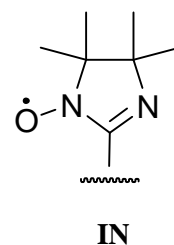


## 7, 7'の合成

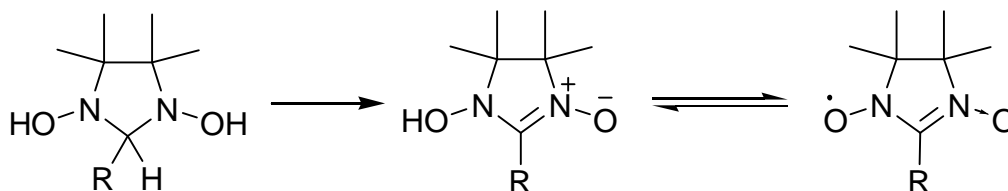
*trans* 型 6もしくは *cis* 型 6'とビスヒドロキシルアミンにより目的物質である *trans* 型 7, もしくは *cis* 型 7'を合成した。7および7'は熱に弱く、不安定な物質であるため、温度を60℃以上にあげてしまうと壊れてしまう。反応時の温度調整を慎重にしなければならない。さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離も物質が壊れてしまうので、反応物を濾過し、精製水、エタノール、ヘキサンで洗浄することで目的物質を単離した。<sup>1</sup>H-NMRはCDCl<sub>3</sub>ではなくDMSO-*d*<sub>6</sub>を用いて測定した。

## 1, 1'の合成

*trans* 型 7もしくは *cis* 型 7'をPbO<sub>2</sub>で酸化することにより目的物質である *trans* 型ラジカル1, もしくは *cis* 型ラジカル1'を得た。PbO<sub>2</sub>はピンによって酸化力が異なる場合がある。そのため、反応がなかなか進行しない場合はPbO<sub>2</sub>をさらに加える必要がある。PbO<sub>2</sub>を除去して濃縮した際に、溶液の色が薄くなることがある。この酸化はScheme 2-2に記したような中間体を経由して反応が進行していると考えられており、溶液の色が薄くなったのは完全に進行せずに中間体に戻ってしまったのではないかと考えられる。この場合は再度PbO<sub>2</sub>を加えて数分攪拌することで高収率で目的物質を得ることができる。しかし、この再度PbO<sub>2</sub>を加えた際に、すぐにPbO<sub>2</sub>を除去しなければ右図に示すイミノニトロキッド(IN)を大量に生成してしまうので注意しなければならない。



Scheme 2-2. Synthesis of the radical.

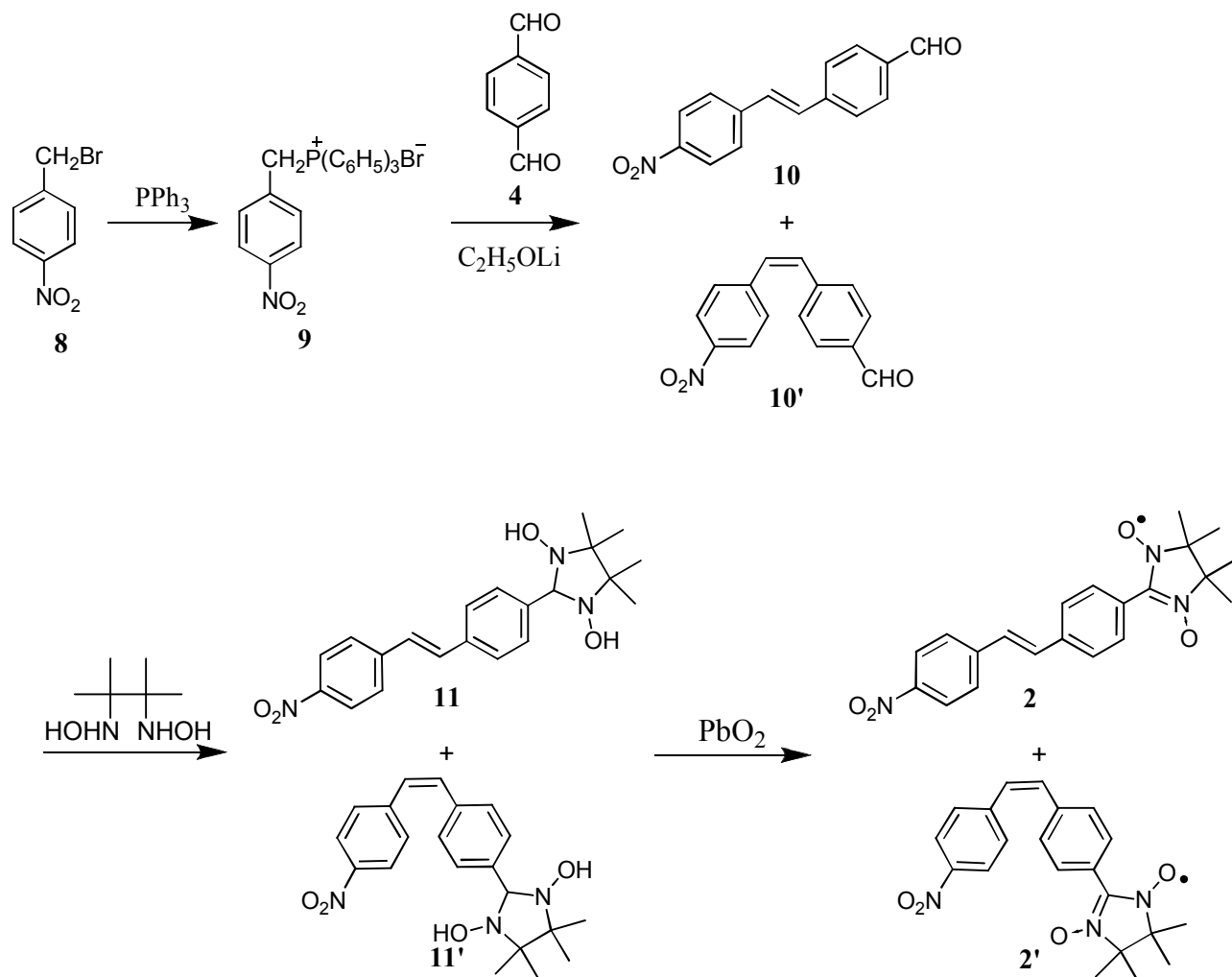




## 2.2.1 4-(*trans*-2-(4-ニトロフェニル)エテニル)フェニルニトロニルニトロキシド(2)、 4-(*cis*-2-(4-ニトロフェニル)エテニル)フェニルニトロニルニトロキシド(2')の合成

ラジカル 2, 2'は Scheme 2-3 に従って合成した。以下にそれぞれの物質の合成について簡単に述べる。  
実験操作の詳細は「実験の部」に記載する。

Scheme 2-3. Synthesis of the radicals 2, 2'.



## 9の合成

臭化 4-ニトロベンジル(8)とトリフェニルホスフィンからウィッティッヒ反応に必要なホスホニウム塩を合成した。反応後、氷水で十分に反応溶液を冷却し、エーテルで濾過することで定量的に目的物質を得た。冷却しても目的物質が析出しない場合は真空ポンプで溶媒を飛ばすと良い。

## 10, 10'の合成

4と9からウィッティッヒ反応により目的物質である *trans* 型 10, *cis* 型 10'を合成した。合成条件は6, 6'の時と変わらないので、詳しい説明は 6, 6'の合成を参照してほしい。ただし、シリカゲルクロマトグラフィーだけではあまりきれいに分離できない。10はジクロロメタン-ヘキサンの液液拡散を常温で静置することで得られる。10'もジクロロメタンを多めにしたジクロロメタン-ヘキサンの液液拡散で単離することができる。

## 11, 11'の合成

*trans* 型 10 もしくは *cis* 型 10'とビスヒドロキシルアミンにより目的物質である *trans* 型 11, もしくは *cis* 型 11'を合成した。合成条件は7, 7'の時とほとんど変わらないので、詳しい説明は 7, 7'の合成を参照してほしい。ただし、反応性が 11 のほうが低かったので反応活性化剤としてビスヒドロキシルアミン硫酸塩を加えた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で中和して反応を止めた。

## 2, 2'の合成

*trans* 型 11 もしくは *cis* 型 11'と PbO<sub>2</sub> で酸化することで目的物質である *trans* 型ラジカル 2, もしくは *cis* 型ラジカル 2'を得た。合成条件は1, 1'の時と変わらないので、詳しい説明は 1, 1'の合成を参照してほしい。

## 2.3 ESR 測定

不対電子の周りに、核スピンをもつ核が  $n$  個存在すると、それらが超微細相互作用(hyperfine interaction)を与え、 $(2nI + 1)$ 本の超微細分裂(hyperfine splitting = hfs)がスペクトルに現れる。その超微細分裂の間隔は超微細結合定数(hyperfine coupling constant = hfc)と呼ばれ、 $a$  値で表される。この  $a$  値と McConell の比例関係式(2-1, 2-2)から溶液状態であるがスピン密度を算出することが出来る。ここで、 $Q$  は半径経験的な値を代入している。

$$a_N (\text{G}) = |Q| \cdot N, \quad Q = -23.0 (\text{G}) \quad (2-1)$$

$$a_H (\text{G}) = |Q| \cdot C, \quad Q = -22.5 (\text{G}) \quad (2-2)$$

1、1'、2、2'のトルエン溶液の室温における ESR スペクトルを Figure 2-1, 2-2, 2-3, 2-4 に示す。いずれも NN 誘導体の特徴である 2 個の等価な核スピン  $^{14}\text{N}(I = 1)$ により強度比 1 : 2 : 3 : 2 : 1 の quintet のスペクトルが得られた。さらに 1、1'、2、2'の得られた  $g$  値はそれぞれ 2.00648、2.00651、2.00744、2.00755 が求められ、自由電子の  $g$  値は 2 なので自由電子の存在を明らかにした。これらによって、NN の合成が確認できた。

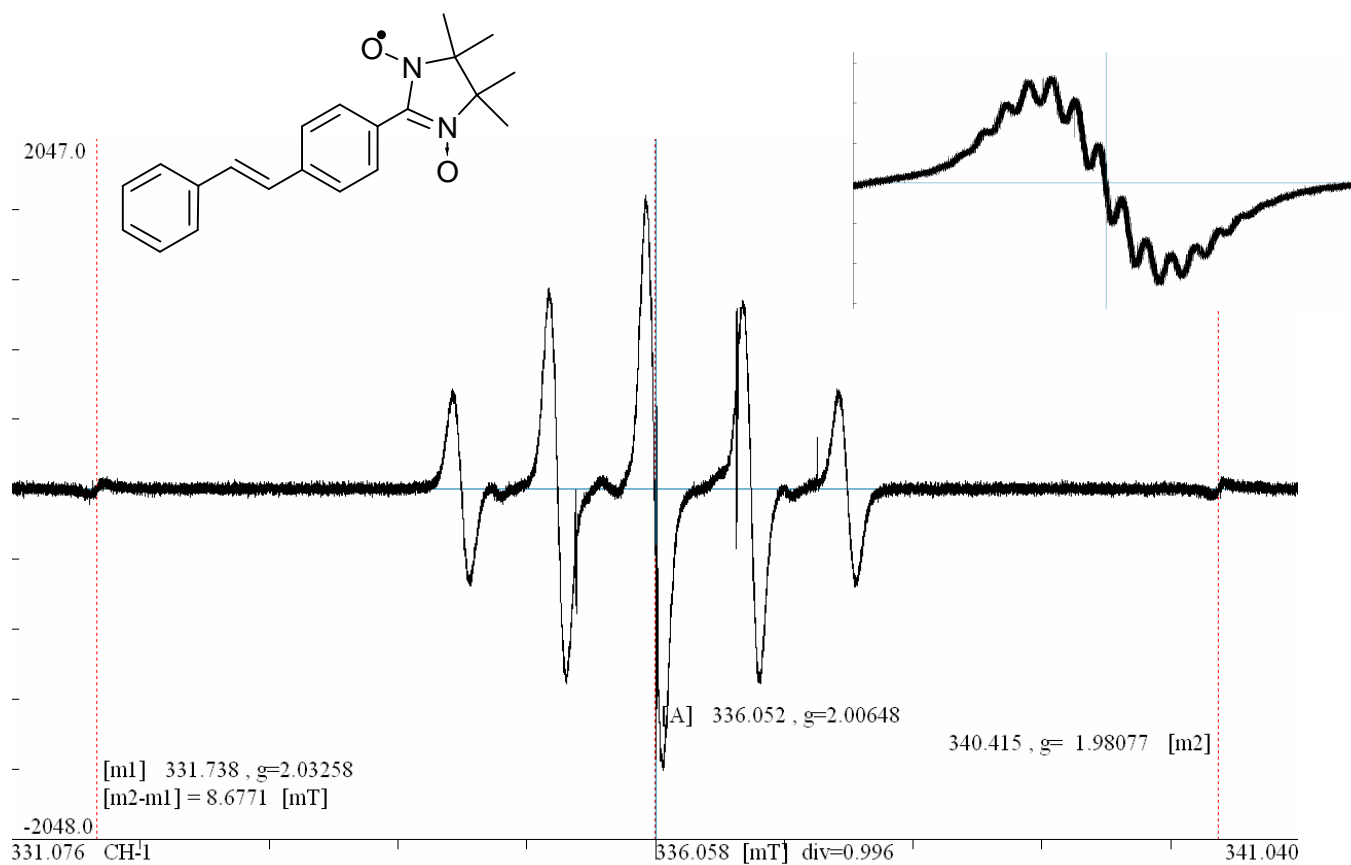
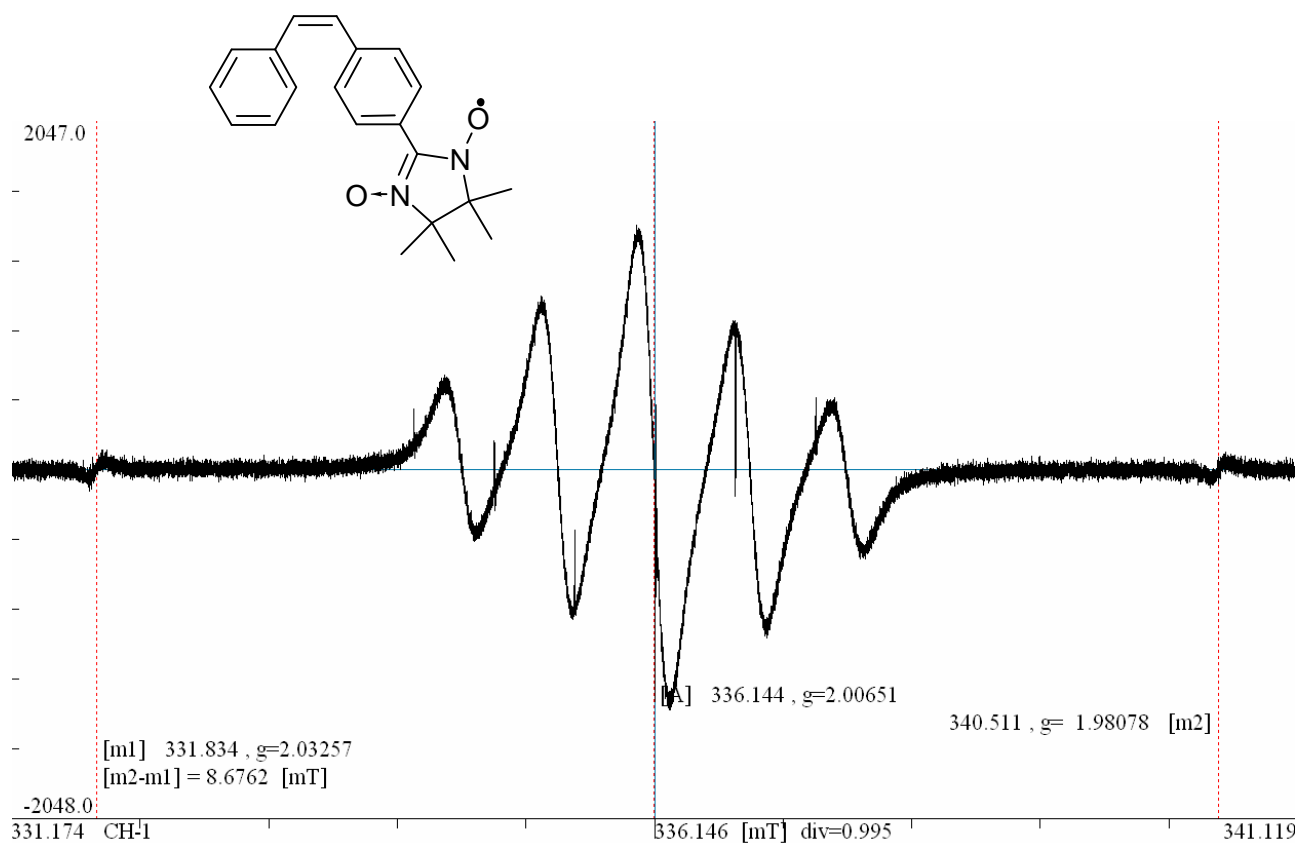
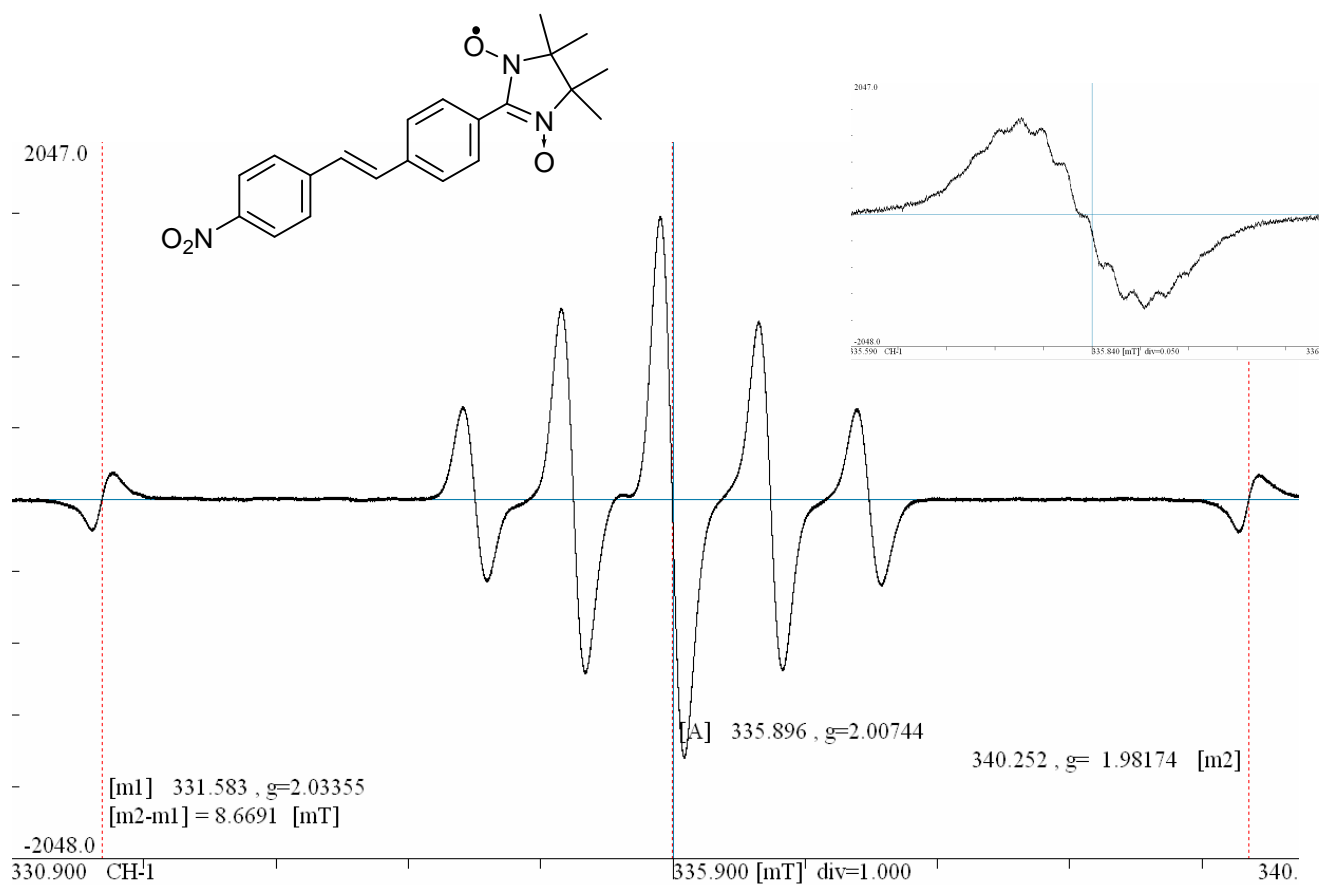


Figure 2-1. X-band ESR spectrum of **1** in Toluene at room temperature.



**Figure 2-2.** X-band ESR spectrum of **1'** in Toluene at room temperature.



**Figure 2-3.** X-band ESR spectrum of **2** in Toluene at room temperature.

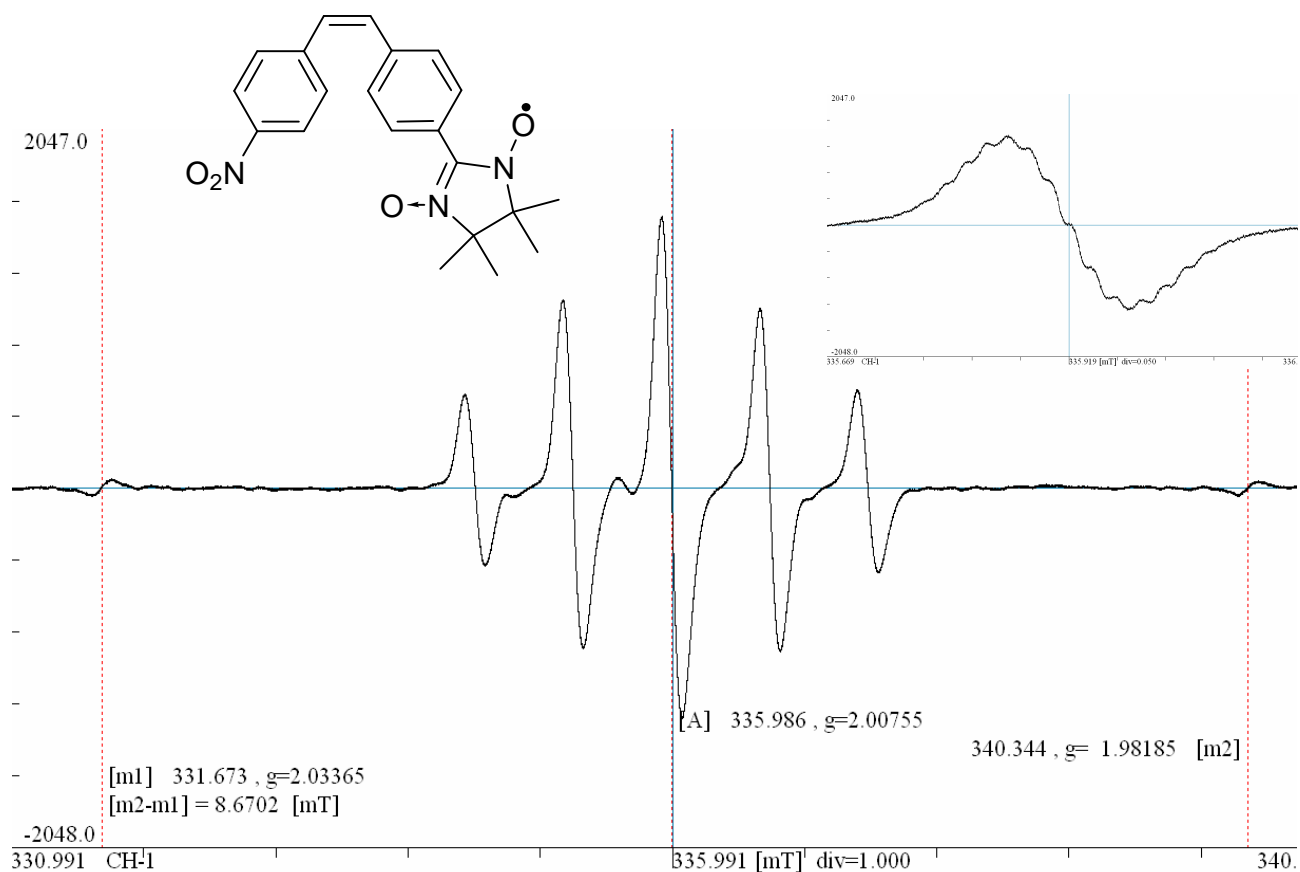


Figure 2-4. X-band ESR spectrum of **2'** in Toluene at room temperature.

Figure 2-1 より **1** の超微細結合定数  $a_N = 7.46 \text{ G}$  が、Figure 2-2 より **1'** の  $a_N = 7.43 \text{ G}$  が、Figure 2-3 から **2** の  $a_N = 7.43 \text{ G}$  が、Figure 2-4 から **2'** の  $a_N = 7.43 \text{ G}$  が得られた。この  $a_N$  値と McConnell の式(2-1)を用いて N 原子上のスピン密度を算出したところ、**1** は  $\rho_N = 0.324$  を、**1'**、**2**、**2'** は  $\rho_N = 0.323$  を得た。

さらに **1**、**2** においては、5 本の分裂がさらに 13 本に分裂していることがわかった。これはおそらく NN のメチル基のプロトン  $^1\text{H}(I = 1/2)$  による超微細相互作用だと考えられる。**2'** においては、分裂が確認しづらく正確でないかもしれないが、15 本に分裂しているように見える。分子軌道計算を行なった際に、**1** に比べて NN 基が直結しているベンゼン環のスピン密度が高い結果を得た。このことから、NN のメチル基のプロトンに加えて NN 基が直結しているベンゼン環にもラジカルの電子スピンの非局在化しているということが示唆された。

Figure 2-1, 2-2, 2-3 より **1**、**2**、**2'** の超微細結合定数  $a_H = 0.23 \text{ G}$  が得られた。この  $a_H$  値と McConnell の式(2-2)を用いて H 原子と結合している C 原子の電子密度を算出したところ、**1**、**2**、**2'** は  $\rho_C = 0.010$  を得た。得られた結果を Table 2-1 に示す。また、**1**、**2** に関して分子軌道計算で得られた値との比較を Table 2-2 に示す。

**Table 2-1.** ESR data of **1**, **1'**, **2** and **2'**.

Radical	g 値	$a_N$	$a_H$	N	C
<b>1</b>	2.00648	0.746	0.023	0.324	0.010
<b>1'</b>	2.00651	0.743		0.323	
<b>2</b>	2.00744	0.744	0.023	0.323	0.010
<b>2'</b>	2.00755	0.743	0.023	0.323	0.010

**Table 2-2.** Selected atomic spin densities for **1** determined by MO calculations and ESR measurement.

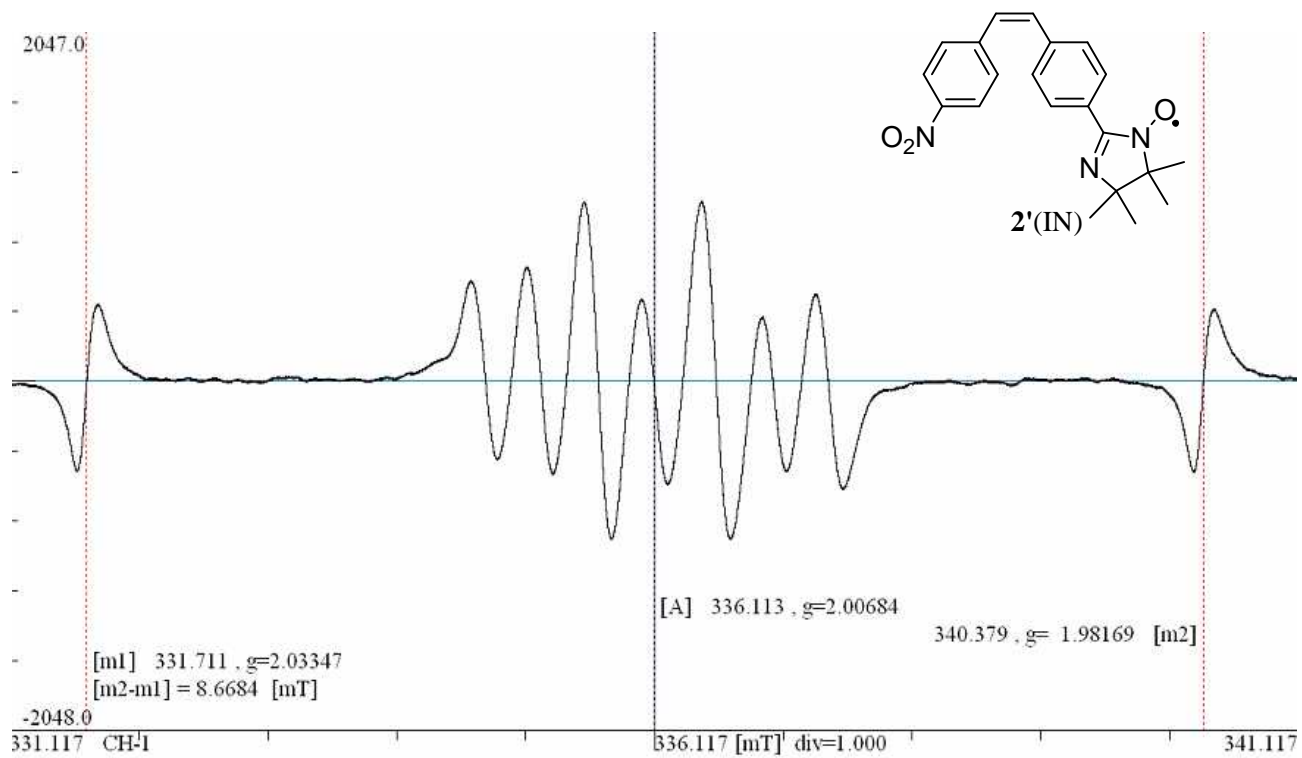
atom	実測値(ESR)	理論値
N	0.324	0.296
N	0.324	0.296
C(Methyl)	0.010	0.015
C(Methyl)	0.010	-0.004
C(Methyl)	0.010	0.015
C(Methyl)	0.010	-0.004

**Table 2-3.** Selected atomic spin densities for **2** determined by MO calculations and ESR measurement.

atom	実測値(ESR)	理論値
N	0.323	0.295
N	0.323	0.295
C(Methyl)	0.010	-0.004
C(Methyl)	0.010	0.015
C(Methyl)	0.010	0.015
C(Methyl)	0.010	-0.004

Table 2-2, 2-3 より、窒素原子上の電子密度は分子軌道計算で得られた結果より大きい値を示し、4つのメチル基の炭素原子上の電子密度は小さい値を示した。このことから、ラジカルの電子スピンの NO 基に非局在化しているということがわかった。しかし、ESR 測定を溶液状態で行なっているため、分子軌道計算の分子状態と異なる。従って、これ以上の比較は難しいと考えられる。

また、Figure 2-1, 2-4 のスペクトルを見ると綺麗な quintet のスペクトルではなく、少し不純物が存在しているようなスペクトルになっている。これはおそらくイミノニトロキシド(IN)であると考えられる。以前、2'を測定した際に、Figure 2-5 に示す septet のスペクトルが得られた。さらに quintet のスペクトルを得た 2 のサンプルを次の日に再度測定したところ、Figure 2-5 に示すような septet のスペクトルが得られた。IN の ESR スペクトルは本研究室の小林によってシュミレーションで 1:1:2:1:2:1:1 の septet のスペクトルになると報告されている。ニトロニルニトロキシドが壊れてイミノニトロキシドになってしまうのはおそらくトルエンに原因があると考えられ、トルエンを蒸留して再度 2'の測定を行なったところ Figure 2-3 に示したスペクトルを得ることが出来た。物質によって壊れる速度は数時間~数日と異なる。さらに septet のスペクトルが得られた結晶と同じ日に作製した 2'の結晶をトルエンに溶かして数日後に TLC を用いて NN が壊れているかを観察したが、確認できなかった。ESR 測定の際のサンプルに比べて濃度が非常に高かったために微小な変化を得ることが出来なかったと考えられる。

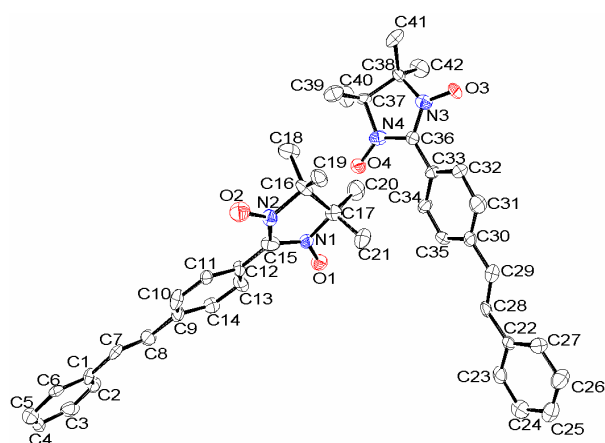


**Figure 2-5.** X-band ESR spectrum of 2'(IN) in Toluene at room temperature.

## 2.4 X線結晶構造解析

### 2.4.1 4-(*trans*-2-phenylethenyl)phenylnitronyl nitroxide(1)

1 を冷蔵庫でエーテル-ヘキサン溶媒蒸発法による結晶化を行ない、青緑色のプレート状の単結晶を得た。分子構造を Figure 2-6 に、結晶データを Table 2-1 に、主な結合距離と結合角を Table 2-2 にそれぞれ示す。



**Figure 2-6.** ORTEP drawing of **1**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 2-1.** Crystal data for **1**.

Empirical Formula	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <b>1</b> )
Formula Weight	335.42
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c(#15)
<i>a</i> /	40.58(2)
<i>b</i> /	6.15(2)
<i>c</i> /	29.69(13)
$\beta$ /deg	104.82(17)
<i>V</i> / <sup>3</sup>	7159.0(55)
<i>Z</i>	16
<i>R</i> (All reflections)	0.075
<i>R</i> <sub>w</sub> (All reflections)	0.048
GOF	1.000

**Table 2-2.** Selected bond distances, angles, and torsion angles for **1**.

Bond distances /			
N(1) – O(1)	1.295	N(3) – O(3)	1.295
N(2) – O(2)	1.286	N(4) – O(4)	1.388
Bond Angles /			
O(1) – N(1) – C(15)	126.61	O(3) – N(3) – C(36)	125.33
O(2) – N(2) – C(15)	125.58	O(4) – N(4) – C(36)	127.34
Torsion angles / deg			
N(1) – C(15) – C(12) – C(13)	18.98	N(3) – C(36) – C(33) – C(32)	24.31
N(2) – C(15) – C(12) – C(11)	16.24	N(4) – C(36) – C(33) – C(34)	21.92
C(6) – C(1) – C(9) – C(10)	5.01	C(31) – C(30) – C(22) – C(27)	2.02
C(14) – C(9) – C(1) – C(2)	8.68	C(23) – C(22) – C(30) – C(35)	2.55



1は Figure 2-6 で示すように状態の異なる 2 分子で単位格子を構成していた。単位格子を Figure 2-7 に、Figure 2-8 に隣接する分子との様子を示す。結晶構造より、スチルベンのねじれはピンクの分子が  $5.01^\circ$ 、 $8.68^\circ$  と青の分子が  $2.02^\circ$ 、 $2.55^\circ$  というようにほぼ平面構造をとっていることが分かった。しかし、NN の 5 員環と *trans*-スチルベンの二面角は、ピンクの分子が  $18.98^\circ$ 、 $16.24^\circ$  と青の分子が  $24.31^\circ$ 、 $21.92^\circ$  というように多少のねじれがあるため、ラジカルスピンの *trans*-スチルベンに伝わっているとは考えにくい。これは ESR の結果からも、NN に直結しているベンゼン環のプロトンによる分裂がないことから分かる。

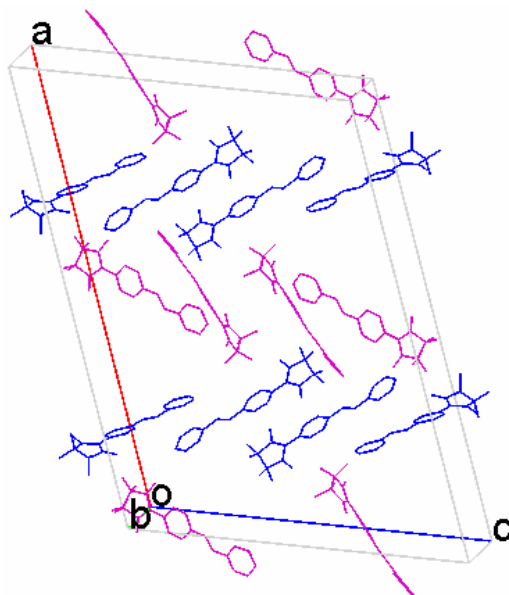


Figure 2-7. Unit cell of 1. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

O $\cdots$ H 間のファンデルワールス半径は 2.72 であるが、Figure 2-4 にあるように 4 分子間でラジカルと NN のメチル基のプロトンがファンデルワールス半径内で強磁性的に接近していた。この強磁性的接近は Figure 2-5 に示すように強磁性的接近をしている 4 分子と隣接する 4 分子の間でも一部強磁性的接近をしており、一次元鎖を形成していた。しかし、この広がりには二次元・三次元には広がっていなかった。

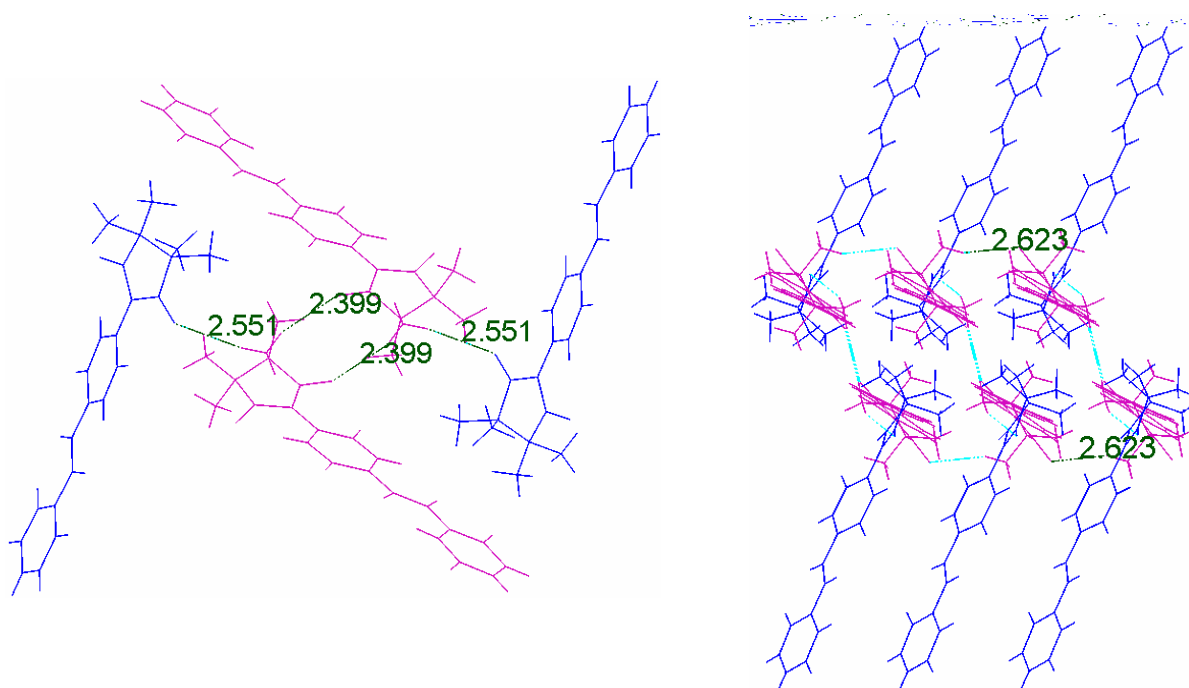
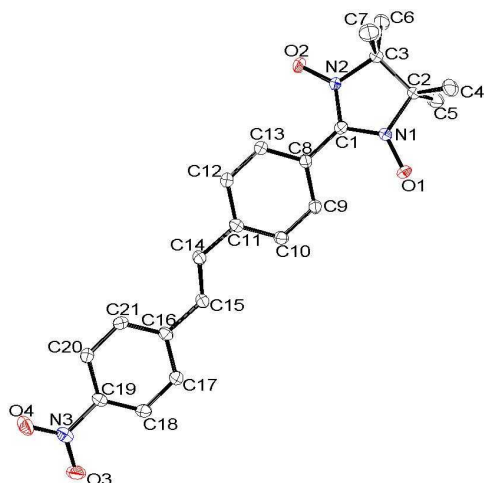


Figure 2-8. Structures of 1' with adjacent molecule.

## 2.4.2 4-(*trans*-2-(4-nitrophenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide(2)

2 をジクロロメタン - ヘキサンの液液拡散による結晶化を行ない、緑色のプレート状の単結晶を得た。分子構造を Figure 2-9 に、結晶データを Table 2-3 に、主な結合距離と結合角を Table 2-4 にそれぞれ示す。



**Figure 2-8.** ORTEP drawing of **2**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 2-3.** Crystal data for **2**.

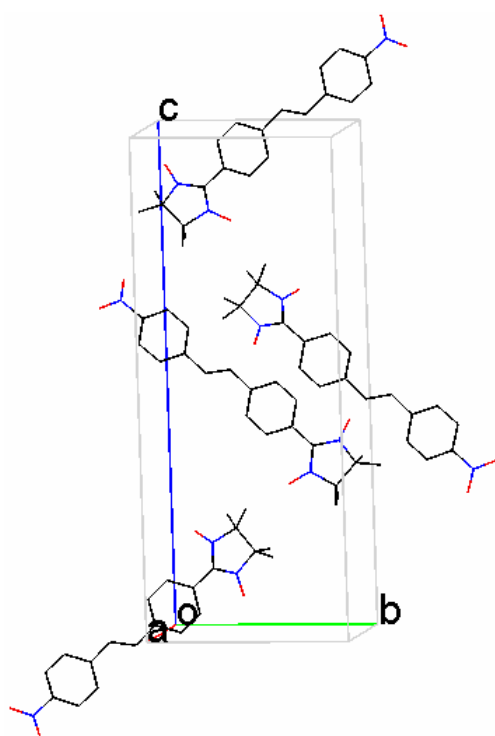
Empirical Formula	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2)
Formula Weight	380.42
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19)
<i>a</i> /	6.82(17)
<i>b</i> /	10.53(3)
<i>c</i> /	25.97(9)
<i>V</i> / <sup>3</sup>	1866.49(55)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> (All reflections)	0.050
<i>R</i> <sub>w</sub> (All reflections)	0.150
GOF	1.003

**Table 2-4.** Selected bond distances, angles, and torsion angles for **2**.

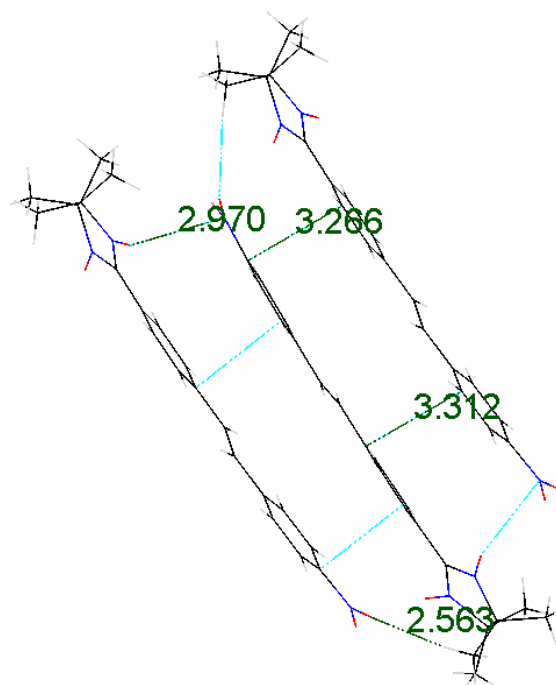
Bond distances /			
N(1) – O(1)	1.278	N(2) – O(1)	1.289
Bond Angles /			
O(1) – N(1) – C(1)	126.65	O(2) – N(2) – C(1)	126.89
Torsion angles / deg			
N(1) – C(1) – C(8) – C(9)	23.68	N(2) – C(1) – C(8) – C(13)	24.65
C(12) – C(11) – C(16) – C(21)	5.08	C(10) – C(11) – C(16) – C(17)	1.49

2は Figure 2-9 の結晶構造より、スチルベンのねじれは  $5.08^\circ$ 、 $1.49^\circ$  で 1 と同じようにほぼ平面構造をとっていることが分かった。しかし、NN の 5 員環と *trans*-スチルベンの二面角は、 $23.68^\circ$ 、 $24.65^\circ$  というように多少のねじれがあるため、ラジカルのスピンの *trans*-スチルベンに伝わっているとは考えにくい。これは ESR の結果からも、NN に直結しているベンゼン環のプロトンによる分裂がないことから分かる。単位格子を Figure 2-10 に、Figure 2-11 に隣接する分子との様子を示す。

Figure 2-11 に示すように スタッキングが見られ、その距離は  $3.266$  と  $3.312$  で C $\cdots$ C 間のファンデルワールス半径  $3.4$  よりも短かった。NN のラジカルと隣接する分子の NO<sub>2</sub> 基の N 原子、NN のメチル基のプロトンと隣接する分子の NO<sub>2</sub> 基の O 原子の距離もファンデルワールス半径より短かったが、ESR の結果からスピンの NO<sub>2</sub> 基まで伝わっていると考えられないので磁気的な相互作用はないと考えられる。



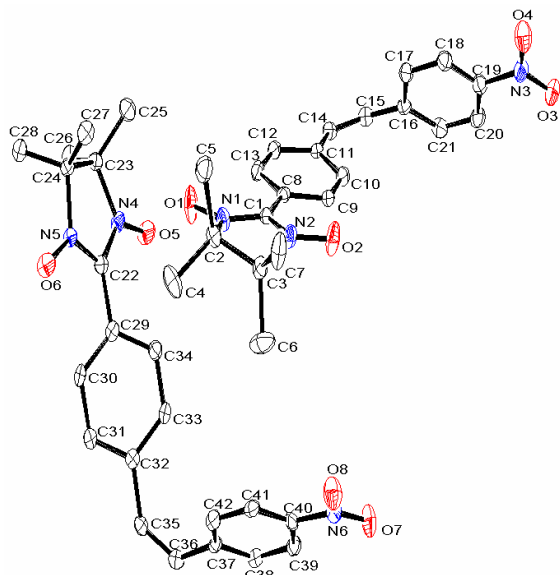
**Figure 2-10.** Unit cell of 2. All hydrogen atoms are omitted for clarity.



**Figure 2-11.** Structures of 2 with adjacent molecule.

### 2.4.3 4-(*cis*-2-(4-nitrophenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide(2')

2'をジクロロメタン-ヘキサン溶液による液液拡散による結晶化を行ない、青色のプレート状の単結晶を得た。分子構造を Figure 2-12 に、結晶データを Table 2-5 に、主な結合距離と結合角を Table 2-6 にそれぞれ示す。



**Figure 2-12.** ORTEP drawing of 2'. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 2-5.** Crystal data for 2'.

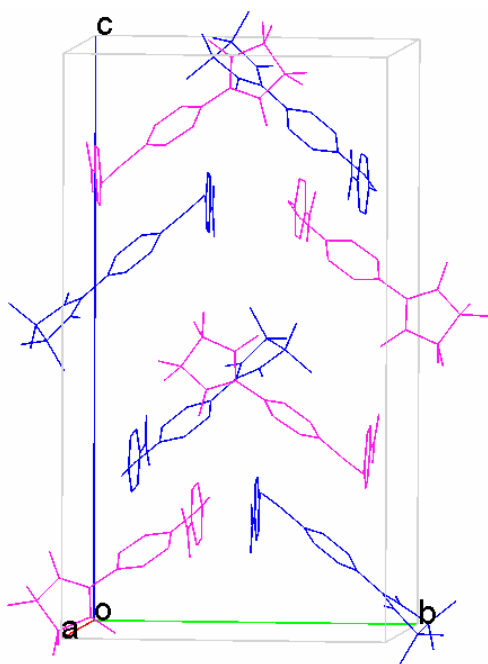
Empirical Formula	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2')
Formula Weight	380.42
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (#19)
<i>a</i> /	11.12(5)
<i>b</i> /	13.70(7)
<i>c</i> /	24.72(12)
<i>V</i> / <sup>3</sup>	3766.2(3)
<i>Z</i>	8
<i>R</i> (All reflections)	0.045
<i>R</i> <sub>w</sub> (All reflections)	0.116
GOF	0.999

**Table 2-6.** Selected bond distances, angles, and torsion angles for 2'.

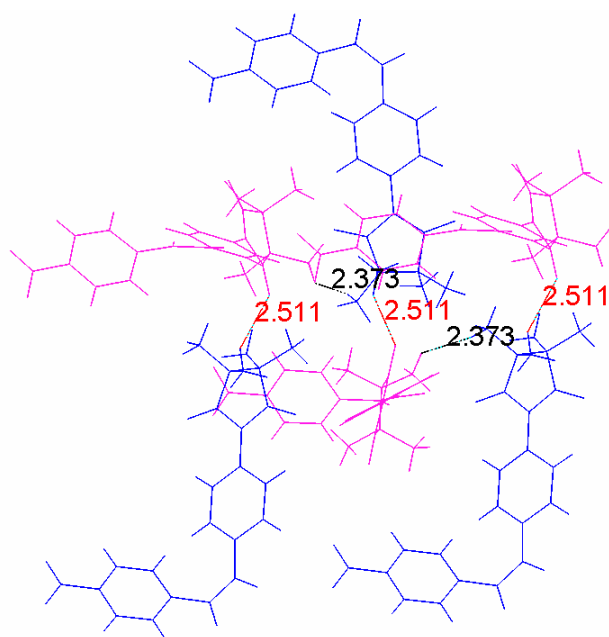
Bond distances /			
N(1) – O(1)	1.286	N(2) – O(2)	1.285
N(4) – O(5)	1.284	N(5) – O(6)	1.290
Bond Angles /			
O(1) – N(1) – C(1)	127.03	O(2) – N(2) – C(1)	126.34
O(5) – N(4) – C(22)	125.71	O(6) – N(5) – C(22)	126.08
Torsion angles / deg			
N(1) – C(1) – C(8) – C(13)	5.47	N(2) – C(1) – C(8) – C(9)	5.97
N(4) – C(22) – C(29) – C(34)	49.45	N(5) – C(22) – C(29) – C(30)	48.15
C(10) – C(11) – C(16) – C(17)	65.56	C(12) – C(11) – C(16) – C(21)	152.16
C(42) – C(37) – C(32) – C(33)	72.00	C(38) – C(37) – C(32) – C(33)	158.22

2'は Figure 2-12 で示すように状態の異なる 2 分子で単位格子を構成していた。単位格子を Figure 2-13 に、Figure 2-14 に隣接する分子との様子を示す。結晶構造より、スチルベンのねじれはピンクの分子が  $72.00^\circ$ 、 $158.22^\circ$  と青の分子が  $65.56^\circ$ 、 $152.16^\circ$  というように *cis* 型のメチレン部位が立体障害であるベンゼン環によりひどくねじれていることが分かった。NN の 5 員環と *trans*-スチルベンの二面角は、ピンクの分子が  $49.45^\circ$ 、 $48.15^\circ$  と青の分子が  $5.47^\circ$ 、 $5.97^\circ$  というように  $50^\circ$  近くねじれた分子と NN に直結したベンゼン環とはほぼ平面を保った分子が共存していた。

O $\cdots$ H 間のファンデルワールス半径は  $2.72$ 、H $\cdots$ H 間のファンデルワールス半径は  $2.4$  であるが、Figure 2-14 に示すようにピンクの分子と青の分子がファンデルワールス半径内で交互に強磁性的(ラジカルと NN のメチル基のプロトン)・反強磁性的(NN のメチル基のプロトン同士)を繰り返すように並んでいた。Figure 2-14 では、赤字が強磁性的な接近、黒字が反強磁性的な接近を示している。この接近は一次元鎖のようにつながっていた。



**Figure 2-13.** Unit cell of 2'. All hydrogen atoms are omitted for clarity.



**Figure 2-14.** Structures of 2' with adjacent molecule.

## 2.5 磁化率測定

1, 2, 2'を SQUID 磁束計により磁化率測定を行なった。測定温度範囲は 2-300 K、外部磁場は 5000 Oe とした。測定された磁化率の温度依存性を  $\chi_m - T$  プロットと  $\chi_m T - T$  プロットで示す。このプロットの見方を下図に示す。

温度変化から得られる磁気モーメント  $M$ 、この時の外部磁場  $H$  をし、サンプルの対電子純度が 100% とした時、式(2-3)が成り立つ。

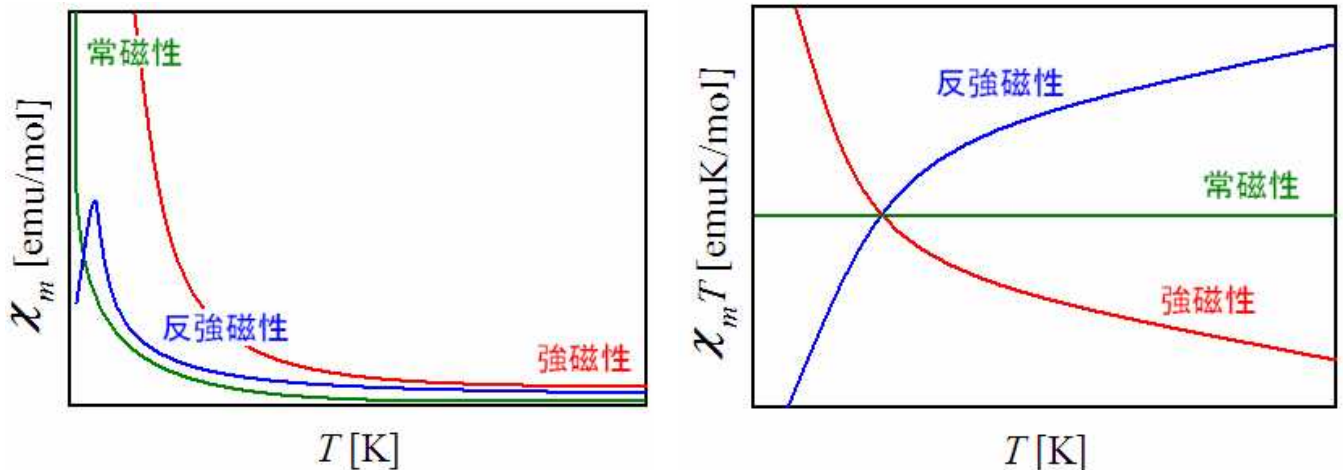
$$\text{磁化率 } \chi_m = \text{分子量} \times \text{磁気モーメント } M / \text{サンプル量(g)} \times \text{外部磁場 } H \quad (2-3)$$

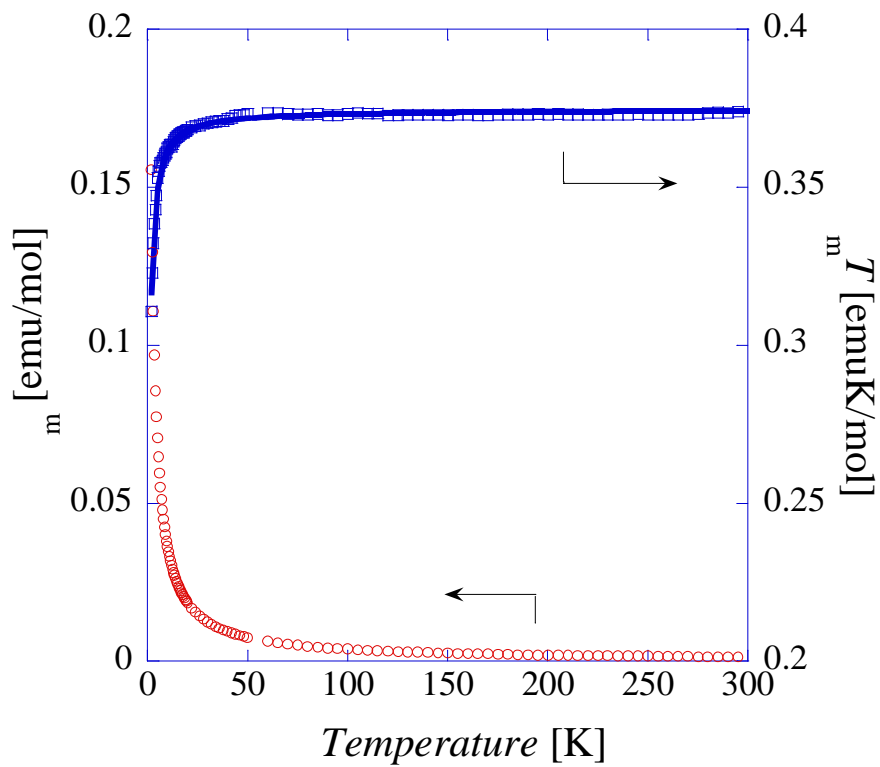
これにより  $\chi_m T - T$  プロットを求めることが出来る。求められた  $\chi_m T - T$  プロットを Curie-Weiss の式(2-4)でフィッティングすることにより Curie 定数  $C$  と Weiss 温度  $\theta$  を求めることが出来る。

$$\chi_m T = CT / (T - \theta) \quad (2-4)$$

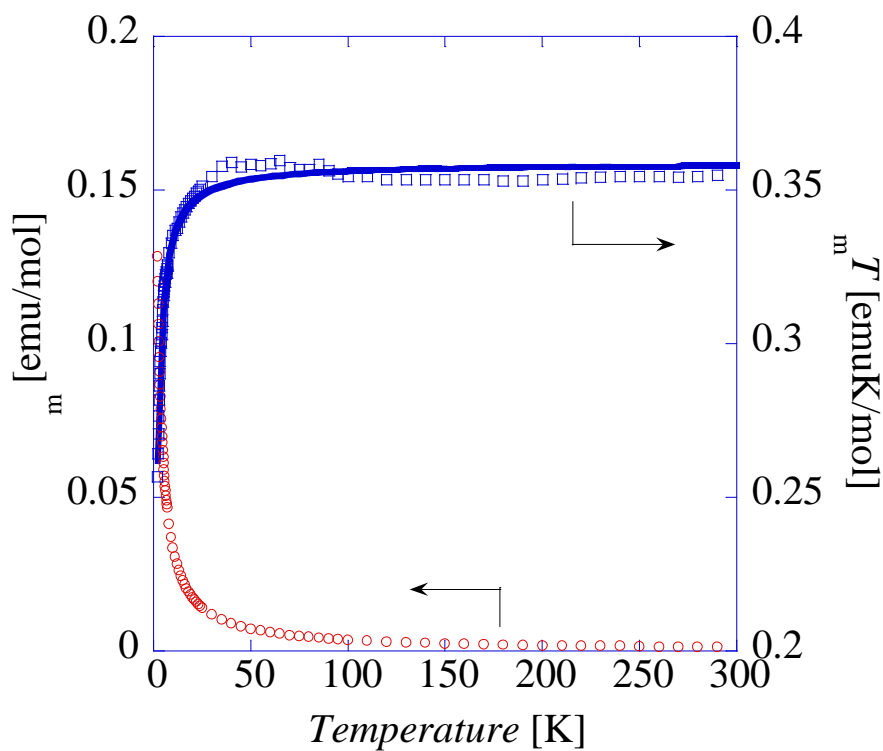
磁気モーメントを持つ分子が、互いに相互作用せずに結晶中で並ぶと、その磁化率はCurie則(2-5)に従う。NNのスピ量子数  $S = 1/2$ 、ESRスペクトルにより測定された  $g = 2$  を用い、常磁性状態でのキュリー定数  $C = 0.375 \text{ emuK/mol}$  を得た。

$$C = \mu_0 N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1) = 0.125 * g^2 S(S+1) \quad (2-5)$$

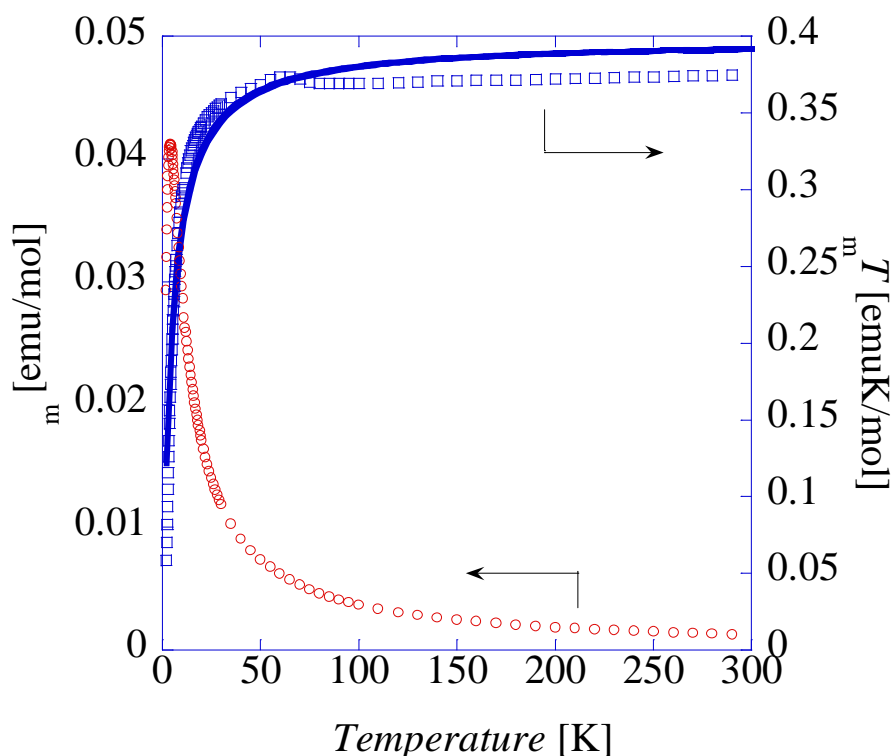




**Figure 2-15.** The temperature dependence of  $m$  and  $mT$  of **1** at 5000 Oe. The solid line is the theoretical fit calculated with Eq. (2-4).



**Figure 2-16.** The temperature dependence of  $m$  and  $mT$  of **2** at 5000 Oe. The solid line is the theoretical fit calculated with Eq. (2-4).



**Figure 2-17.** The temperature dependence of  $\chi_m$  and  $\chi_m T$  of  $2'$  at 5000 Oe. The solid line is the theoretical fit calculated with Eq. (2-4).

1, 2,  $2'$ は、 $\chi_m T$ - $T$  プロットより、ほとんどの温度領域で常磁性を示し、極低温部で  $\chi_m T$  値が減少する反強磁性的挙動を示した。また、 $\chi_m$ - $T$  プロットより、1, 2 は常磁性的挙動を示したが、 $2'$ は極低温でほんの少しであるが顕著に反強磁性的挙動を示した。式(2-4)によるフィッティングは $2'$ のときうまくフィットしなかった。 $2'$ は顕著に反強磁性を示すような結果だったため、常磁性の Curie-Weiss 式にフィットしなかったと考えられる。このフィッティングによる Curie 定数と Weiss 温度の値を Table 2-7 にまとめた。

**Table 2-7.** Curie constant and Weiss Temperature for the Radical 1, 2, and  $2'$ .

Radical	Curie constant [emuK/mol]	Weiss temperature [K]
1	0.375	-0.366
2	0.359	-0.739
$2'$	0.398	-4.527
Paramagnetic ( $S = 1/2$ )	0.375	



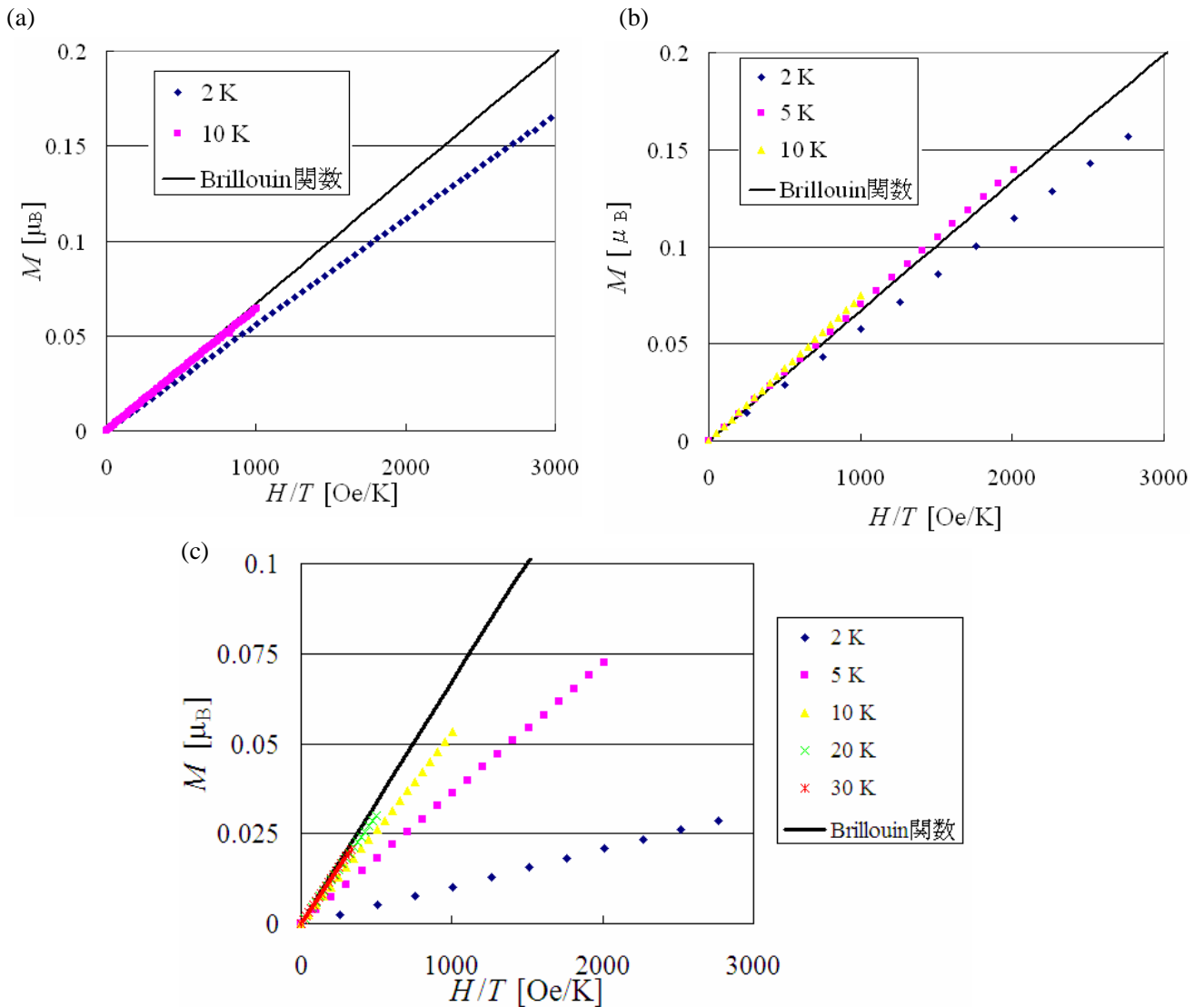


Figure 2-18. Field dependence of the magnetization of (a) **1**, (b) **2**, and (c) **2'**.

次に極低温部での反強磁性的相互作用を立証するために、磁化率の磁場に対する依存性を測定した (Figure 2-18)。実線は式(2-6)より算出した  $S = 1/2$  の時の常磁性理論曲線である。 $B_J$  はブルリアン関数で式(2-7)で定義される関数である。

$$M = Ng_J J \mu_B B_J \left( \frac{g_J J \mu_B B}{kT} \right) \quad (2-6)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2J} \right) \quad (2-7)$$

Figure 2-18 より **1** は 10 K 以下で、**2** は 5 K 以下で、**2'** は 20 K 以下で常磁性理論曲線よりも低い値で磁場に比例し、反強磁性を示すことがわかった。

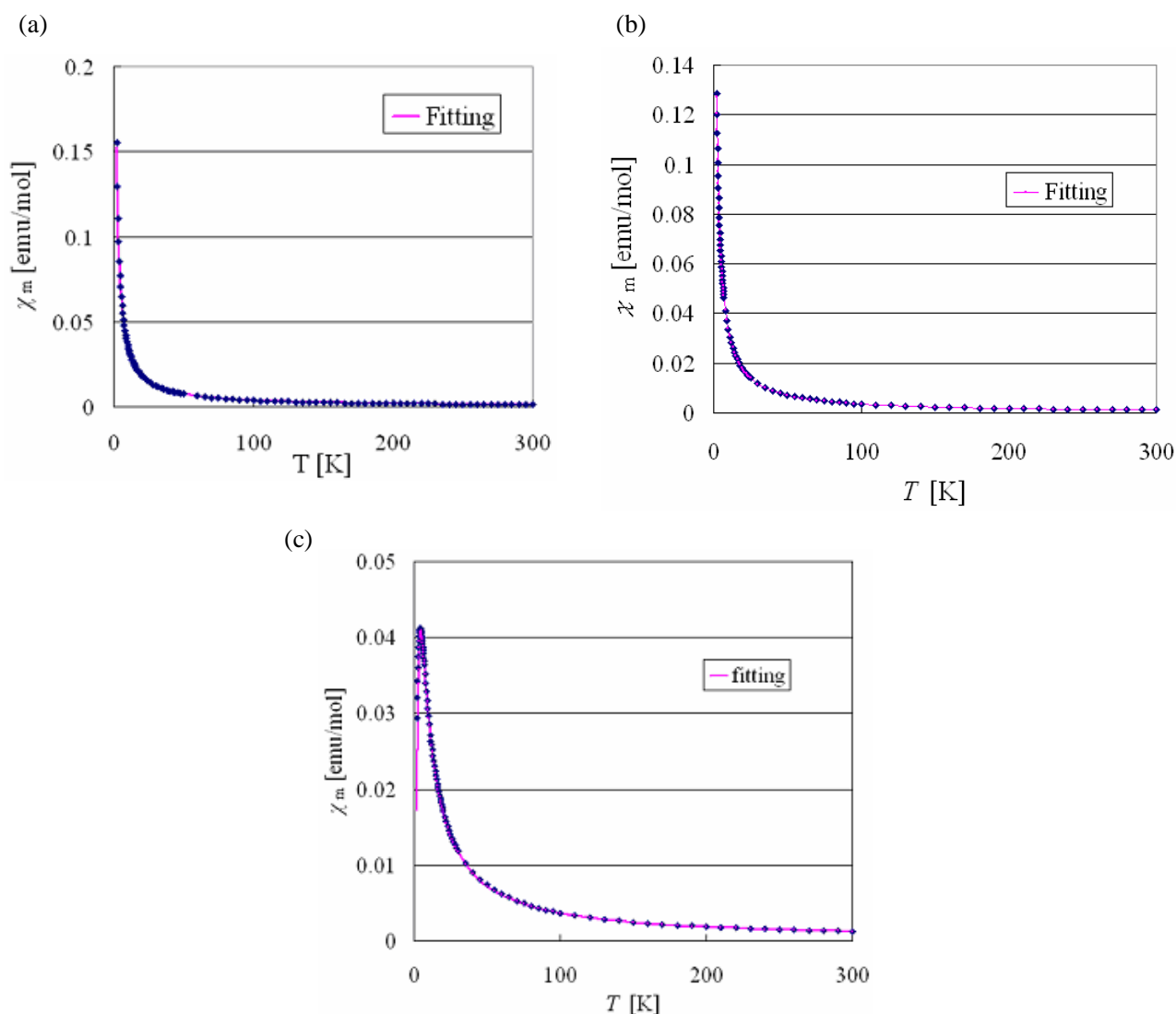
分子軌道計算の結果では NN の 4 つのメチル基は等価でなく、ラジカルがプラスのとき、エクアトリアルの C 原子がマイナスでアキシアルの C 原子はプラスであった。そのメチル基のプロトンはプラスもしくはマイナスであった。先ほどの X 線結晶構造解析では **1** は強磁性的な接近が一次元鎖のように並んでいると述べたが、強磁性的な接近が反強磁性的な接近だった可能性がある。**2** については分子軌道計

算で **1** に比べてスチルベン骨格にラジカルスピンの伝わりが弱かった。NN 同士ではなく、スチルベンと NN 間などで分子間での反強磁性的相互作用が存在していると考えられる。

先に述べたように実際どのような分子間で相互作用が存在していたかは確信はつかめない。強磁性的だと考えた部分も反強磁性的である可能性があることがわかった。極低温部で反強磁性的挙動を示していることと少なくとも同じ相互作用で一次元鎖を構築していないことから、今回相互作用  $2J$  で結ばれた 2 量体が相互作用せずに並んだ状態のダイマーモデルを用いて考察した。スピンハミルトニアンを式(2-8)に、そのときの磁化率の理論式(Bleaney-Bowers の式)を式(2-9)に示す。Figure 2-19 に示したプロットとのフィッティングを行なった結果、**1** は  $J/k_B = -0.65$  K、**2** は  $J/k_B = -0.95$  K、**2'** は  $J/k_B = -3.68$  K を得た。

$$H = -2J \sum (S_{2i-1} \cdot S_{2i} + \alpha S_{2i} \cdot S_{2i+1}) \quad (2-8)$$

$$\chi = \frac{C}{T} \frac{3}{3 + \exp(-2J/k_B T)} \quad (2-9)$$



**Figure 2-19.** Temperature dependence of  $\chi$  of (a) **1**, (b) **2**, and (c) **2'**. Solid line represents the fitting by eq.(2-8).

Figure 2-18、2-19 の結果より、 $mT$ - $T$  プロットでの極低温部での  $mT$  値の減少は分子間の反強磁性的相互作用によるもので、1, 2 においては非常に弱い相互作用であったために  $mT$  プロットで観察することはできなかった。

X線結晶構造解析とESRの結果と今回の磁化率測定の結果からラジカル1, 2, 2'の磁気特性について考察する。

磁化率測定ではすべてのラジカルが極低温部で反強磁性的挙動を示す常磁性体であった。しかし、X線結晶構造解析では、1, 2'において一部の分子間で強磁性的な接近が見られた。ESRでは、NNの4つのメチル基のプロトンで超微細分裂を観測したが、分子軌道計算の結果では、4つのメチル基のうち、エクアトリアルのC原子とアキシアルのC原子では電子密度が異なっていた。X線結晶構造解析で見られた強磁性的な接近はもしかすると、反強磁性的な接近であった可能性がある。

3つのラジカルを比較すると、1, 2, 2'の順に  $mT$ - $T$  プロットでの  $mT$  値が減少する温度が高くなっている。さらに  $mT$  値の減少する度合いも1, 2, 2'の順に大きくなっている。おそらく、X線結晶構造解析で1は強磁性的な相互作用がいくつか存在しているのに対して、2は強磁性的・反強磁性的な接近がなかったために1より2の方が分子間の反強磁性的相互作用が大きかったのではないかと考えられる。また、2'は強磁性的な接近と反強磁性的な接近を順番に繰り返すように存在していた。そのために2分子ごとに反強磁性的に相互作用をしたのではないかと考えられる。しかし、強磁性的な接近を含んでいるために反強磁性的相互作用がさほど大きくなかったのではないかと考えられる。

## 2.6 結言

ラジカル1, 1', 2, 2'をそれぞれ通算収率34%, 37%, 22%, 8%で得た。ESR測定より1, 2, 2'においては4つのメチル基のプロトンと思われる超微細分裂が見られた。しかし、分子軌道計算によると4つのメチル基では等価でなくエクアトリアルとアキシアルなメチル基で電子密度は異なっていた。X線結晶構造解析では、1と2'において理想的であったラジカルとNNのメチル基のプロトンとの強磁性的と思われる接近がいくつか存在していたが、磁化率測定ではほとんどの温度領域で常磁性を示した。2'においては極低温部でわずかであるが顕著に反強磁性を示した。1, 2, 2'について相互作用  $2J$  で結ばれた2量体が相互作用せずに並んだ状態のダイマーモデルを用いて考察したところ、1は  $J/k_B = -0.65$  K、2は  $J/k_B = -0.95$  K、2'は  $J/k_B = -3.68$  K を得た。

反強磁性を示した原因として考えられるのは、 $\pi$ - $\pi$  間相互作用に期待をした広い平面である。ラジカルスピンの  $\pi$  平面に非局在化しなく磁気的な接近は限られてしまった。さらに広い  $\pi$  平面により磁気的な接近は離れてしまった。そのために反強磁性的な接近を抑制できたが同時に強磁性的な接近も抑制されてしまったと考えられる。2'についてはスチルベンがねじれていたために分子間の接近は1, 2に比べて比較的近かった。しかし、磁気的な相互作用というのは強磁性的より反強磁性的な相互作用の方が優勢である。そのために反強磁性的相互作用を生むような配列をしたと考えられる。

## 第3章

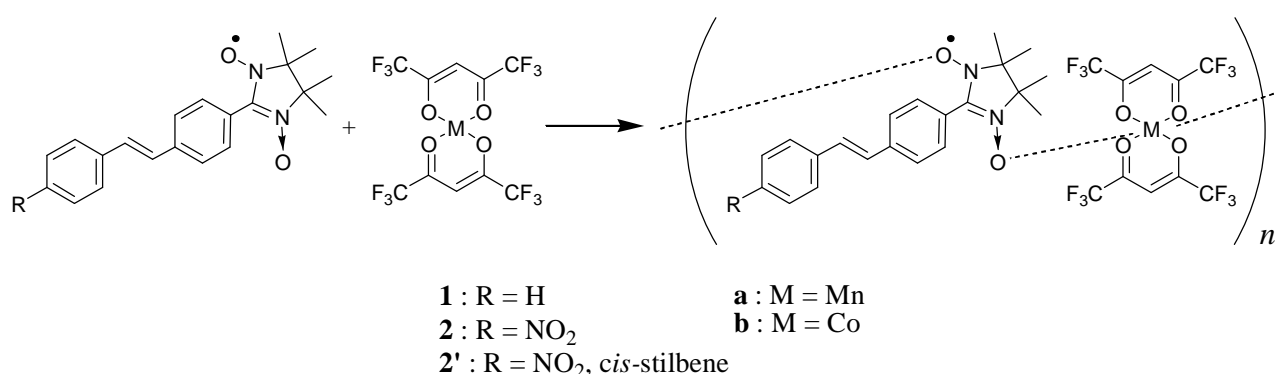
### 遷移金属錯体の合成と磁気特性

#### 3.1 緒言

本章では、1, 2, 2'の遷移金属錯体の合成し、X線結晶構造解析、SQUID測定により磁気特性について検討した。なお、遷移金属錯体についてはMn( )もしくはCo( )とヘキサフルオロアセチルアセトナート(以下、*hfac*と略す)との有機金属をラジカルと配位させている。

#### 3.2 遷移金属錯体の合成

Scheme 3-1に示すようにラジカル1, 2, 2'とM(*hfac*)<sub>2</sub> (M = Mn(a), Co(b))の配位結合により一次元鎖状錯体1a, 1b, 2a, 2a', 2bを合成した。2a, 2a', 2bは単結晶を得ることが出来ていないので、合成のみ記させていただく。



#### 1aの合成

結晶水を除いたMn(*hfac*)<sub>2</sub>のヘプタン溶媒中にラジカル1のベンゼン飽和溶液を加え、減圧濃縮を行なった。固体が析出するぎりぎりまで濃縮を止め、ガラス栓をして冷蔵庫で静置することによって黒色の六角柱の単結晶1aを得た。

#### 1bの合成

結晶水を除いたCo(*hfac*)<sub>2</sub>のヘプタン溶媒中にラジカル1のベンゼン飽和溶液を加え、減圧濃縮を行なった。固体が析出する様子がなかったのでヘキサンを加え、固体が析出する手前まで減圧濃縮を行ない、ガラス栓をして冷蔵庫で静置することによって黒色のブロック状の単結晶1bを得た。

### 2a の合成

結晶水を除いた  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  にラジカル 2 のジクロロメタン飽和溶液を加え、減圧濃縮を行なった。固体が析出するぎりぎりまで濃縮を止め、ガラス栓をして冷蔵庫で静置することによって緑色固体 2a を得た。

### 2a' の合成

結晶水を除いた  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  にラジカル 2 のジクロロメタン飽和溶液を加え、減圧濃縮を行なった。固体が析出するぎりぎりまで濃縮を止め、ガラス栓をして冷蔵庫で静置することによって緑色固体 2a' を得た。

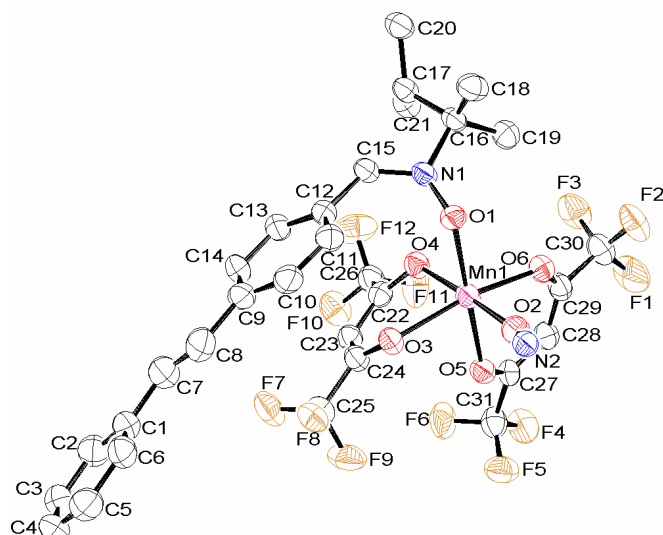
### 2b の合成

結晶水を除いた  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  にラジカル 2 のジクロロメタン飽和溶液とジエチルエーテルを加え、減圧濃縮を行なった。固体が析出するぎりぎりまで濃縮を止め、ガラス栓をして冷蔵庫で静置することによって緑色固体 2b を得た。

### 3.3 X線結晶構造解析

#### 3.3.1 1 · Mn(hfac)<sub>2</sub> (1a)

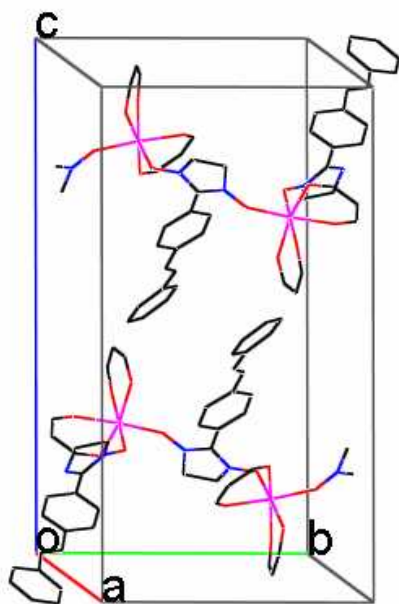
分子構造をFigure 3-1に、結晶データをTable 3-1に、主な結合距離、結合角をTable 3-2に、またユニットセル内の構造をシンプルにした図をFigure 3-2に、鎖間距離を表した図をFigure 3-3にそれぞれ示す。



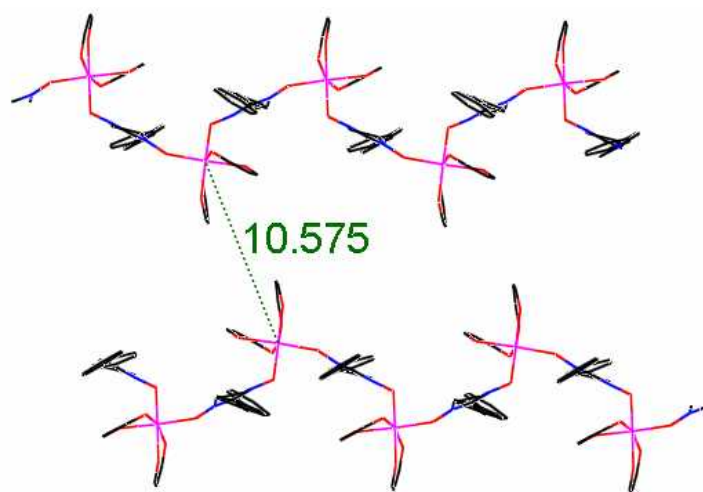
**Figure 3-1.** ORTEP drawing of **1a**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 3-1.** Crystal data for **1a**.

Empirical Formula	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> F <sub>12</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <b>1a</b> )
Formula Weight	740.47
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> /	11.84(2)
<i>b</i> /	12.68(2)
<i>c</i> /	23.28(3)
$\beta$ /deg	101.64(3)
<i>V</i> / <sup>3</sup>	3421.8(17)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> (All reflections)	0.099
<i>R</i> <sub>w</sub> (All reflections)	0.181
GOF	0.998



**Figure 3-2.** Unit cell of **1a**. The CF<sub>3</sub> and the CH<sub>3</sub> groups are omitted for clarity.



**Figure 3-3.** Crystal structure of **1a**. The CF<sub>3</sub> and the CH<sub>3</sub> groups are omitted for clarity.

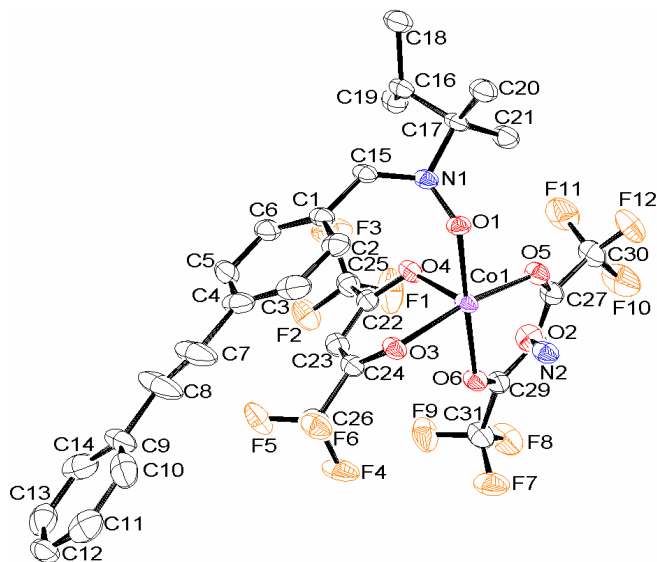
**Table 3-2.** Selected bond distances, angles, and torsion angles for **1a**.

Bond distances /			
N(1) – O(1)	1.308	N(2) – O(2)	1.289
Mn – O(1)	2.122	Mn – O(2)	2.108
Mn – O(3)	2.137	Mn – O(4)	2.144
Mn – O(5)	2.161	Mn – O(6)	2.133
Bond Angles /			
O(1) – Mn – O(2)	89.27	O(3) – Mn – O(4)	83.18
O(1) – Mn – O(3)	98.21	O(3) – Mn – O(5)	82.79
O(1) – Mn – O(4)	89.92	O(3) – Mn – O(6)	163.80
O(1) – Mn – O(5)	178.44	O(4) – Mn – O(5)	89.01
O(1) – Mn – O(6)	96.87	O(4) – Mn – O(6)	90.97
O(2) – Mn – O(3)	92.71	O(5) – Mn – O(6)	82.01
O(2) – Mn – O(4)	175.65	Mn – O(1) – N(1)	123.76
O(2) – Mn – O(5)	91.87	Mn – O(1) – N(1)	154.95
O(2) – Mn – O(6)	93.37		
Torsion angles / deg			
N(1) – C(15) – C(12) – C(11)	44.00	N(2) – C(15) – C(12) – C(13)	44.35
C(6) – C(1) – C(9) – C(10)	15.17	C(14) – C(9) – C(1) – C(2)	12.55

ラジカルと Mn(*hfac*)<sub>2</sub> が *cis* 型に配位し、一次元のジグザグ構造をもつ鎖状錯体を形成していた(Figure 3-3)。鎖内の Mn - ラジカル間の結合距離は 2.122 と 2.108 で差が 0.014 であった。スチルベンの歪みは 12.55 °、15.17 °でラジカルの時よりもねじれが大きくなっていた。さらに 1 の NN とスチルベンとの二面角は 44 °、44.35 °でラジカルの時よりも 20 °ほど大きくねじれが発生していた。Mn(*hfac*)<sub>2</sub> と配位することで立体障害となってねじれが発生してしまったと考えられる。従って、錯体状態での分子内のスピン分極はあまり期待できない。一番のスピン源である Mn - Mn 間の鎖間結合距離 10.6 で相互作用はないと考えられる。

### 3.3.2 1 · Co(hfac)<sub>2</sub> (1b)

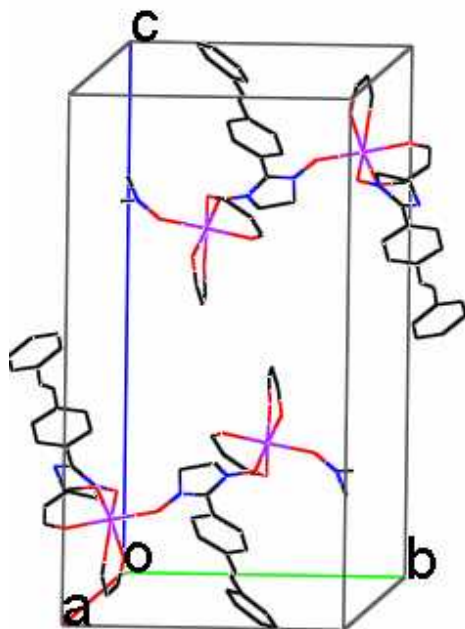
分子構造をFigure 3-4に、結晶データをTable 3-3に、主な結合距離、結合角をTable 3-4に、またユニットセル内の構造をシンプルにした図をFigure 3-5に、鎖間距離を表した図をFigure 3-6にそれぞれ示す。



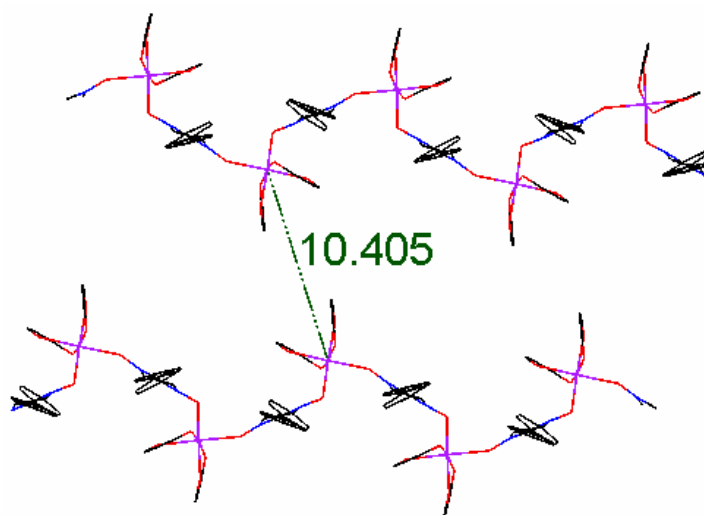
**Figure 3-4.** ORTEP drawing of **1b**. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 3-3.** Crystal data for **1b**.

Empirical Formula	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> F <sub>12</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ( <b>1b</b> )
Formula Weight	808.46
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> /	11.70(9)
<i>b</i> /	12.64(7)
<i>c</i> /	23.25(16)
$\beta$ /deg	100.96(3)
<i>V</i> / <sup>3</sup>	3375.3(38)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> (All reflections)	0.074
<i>R</i> <sub>w</sub> (All reflections)	0.103
GOF	1.011



**Figure 3-5.** Unit cell of **1b**. The CF<sub>3</sub> and the CH<sub>3</sub> groups are omitted for clarity.



**Figure 3-6.** Crystal structure of **1b**. The CF<sub>3</sub> and the CH<sub>3</sub> groups are omitted for clarity.



**Table 3-4.** Selected bond distances, angles, and torsion angles for **1b**.

Bond distances /			
N(1) – O(1)	1.314	N(2) – O(2)	1.285
Co – O(1)	2.031	Co – O(2)	2.137
Co – O(3)	2.036	Co – O(4)	2.068
Co – O(5)	2.038	Co – O(6)	2.071
Bond Angles /			
O(1) – Mn – O(2)	88.18	O(3) – Mn – O(4)	88.91
O(1) – Mn – O(3)	97.02	O(3) – Mn – O(5)	168.20
O(1) – Mn – O(4)	92.89	O(3) – Mn – O(6)	82.47
O(1) – Mn – O(5)	94.77	O(4) – Mn – O(5)	90.14
O(1) – Mn – O(6)	177.47	O(4) – Mn – O(6)	89.59
O(2) – Mn – O(3)	92.04	O(5) – Mn – O(6)	85.76
O(2) – Mn – O(4)	178.48	Mn – O(1) – N(1)	122.81
O(2) – Mn – O(5)	88.69	Mn – O(1) – N(1)	151.97
O(2) – Mn – O(6)	89.36		
Torsion angles / deg			
N(1) – C(15) – C(1) – C(2)	43.21	N(2) – C(15) – C(1) – C(6)	44.64
C(3) – C(4) – C(9) – C(10)	16.78	C(14) – C(9) – C(4) – C(5)	13.56

ラジカルと  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  が *cis* 型に配位し、一次元のジグザグ構造をもつ鎖状錯体を形成していた(Figure 3-6)。鎖内の Mn - ラジカル間の結合距離は 2.031 と 2.137 で差が 0.104 であった。スチルベンの歪みは 13.56 °、16.78 °で **1a** と同様にラジカルの時よりもねじれが大きくなっていた。さらに **1** の NN とスチルベンとの二面角は 43.21 °、44.64 °でこちらも **1a** と同様にラジカルの時よりも 20 °程大きくねじれが発生していた。同時に **1a** と **1b** は似た構造であるということが分かった。 $\text{Co}(\text{hfac})_2$  と配位することで立体障害となってねじれが発生してしまったと考えられる。従って、錯体状態での分子内のスピン分極はあまり期待できない。一番のスピン源である Co - Co 間の鎖間結合距離 10.4 で相互作用はないと考えられる。

### 3.4 磁化率測定

#### 3.4.1 $1 \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$ (**1a**)

SQUID 磁束計を用いて、**1a** の結晶を温度領域 2-300 K、磁場強度 5000 Oe で磁化率の温度依存性を測定した。その結果を  $\chi_m T$ - $T$  プロットとして Figure 3-7 に示す。温度が下がるにつれて  $\chi_m T$  値が上昇していることから **1a** は強磁性体であることがわかった。しかし、極低温部では、 $\chi_m T$  値が減少した。

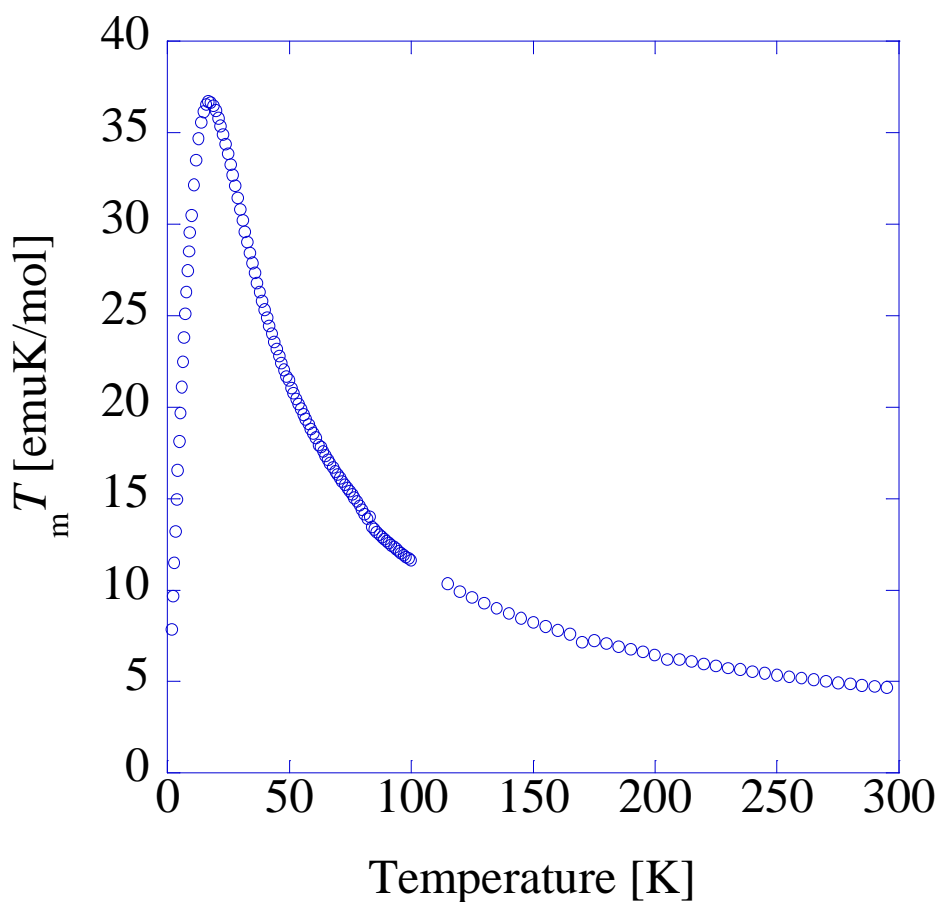


Figure 3-7. The temperature dependence of  $\chi_m T$  of **1a** at 5000 Oe.

Figure 3-7 より、**1a** は 18 K で最大値 38.2 emuK/mol をとり、その後温度が下がるにつれて  $\chi_m T$  値も下がっていった。高温部では約 5 emuK/mol を示した。ラジカルのスピン  $S_{\text{radical}} = 1/2$  と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  のスピン  $S_{\text{Mn}} = 5/2$  の一次元鎖の常温での理論値は 4.75 emuK/mol なので近似している。

一次元鎖上の Mn - ラジカル間が反強磁性的に相互作用をしているかを調べるために、磁化率の磁場に対する依存性を測定した(Figure 3-8)。

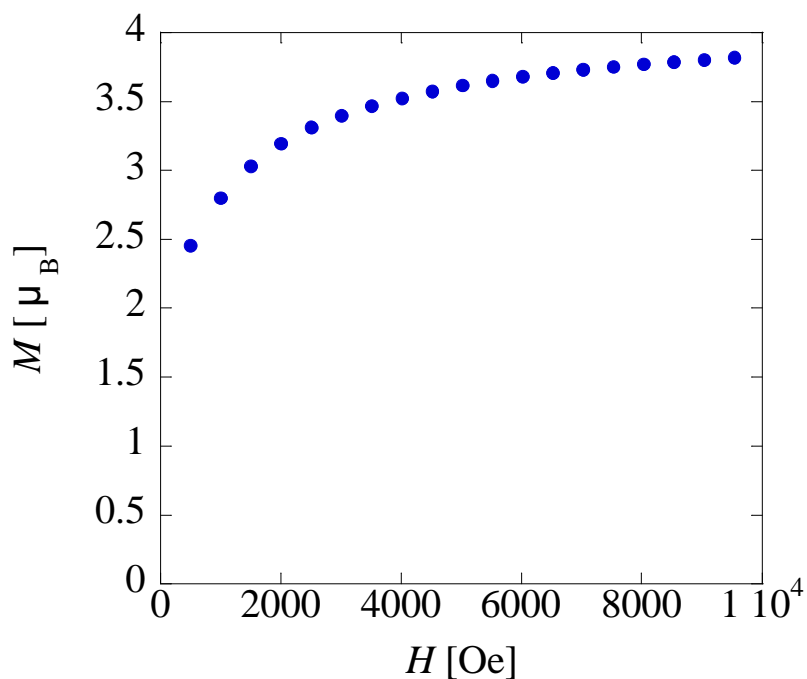


Figure 3-8. Field dependence of the magnetization of **1a** at 2 K.

Figure 3-8 に示す 2 K における  $M$ - $H$  測定により、1 kOe での磁化は約  $3.8 \mu_B$  であることがわかった。Mn - ラジカルが反強磁性的に相互作用したときの  $S=2$  の飽和磁化  $4 \mu_B$  に近似しているため、Mn - ラジカル間には反強磁性的相互作用が存在していることがわかった。これより、スピン数の差により磁性を発現しているフェリ磁性鎖であることを示した。

次に Mn-ラジカル間の相互作用を調べるために、スピンハミルトニアンから導き出された Seiden's ferrimagnetic chain model(3-1)に極低温部において影響する分子間の反強磁性成分を平均化したものを加えた式(3-2)を導き出した。 $J$  は鎖内の Mn - ラジカル間の相互作用を示し、 $zJ$  は極低温部において影響する分子間の相互作用を平均化したものを示す。

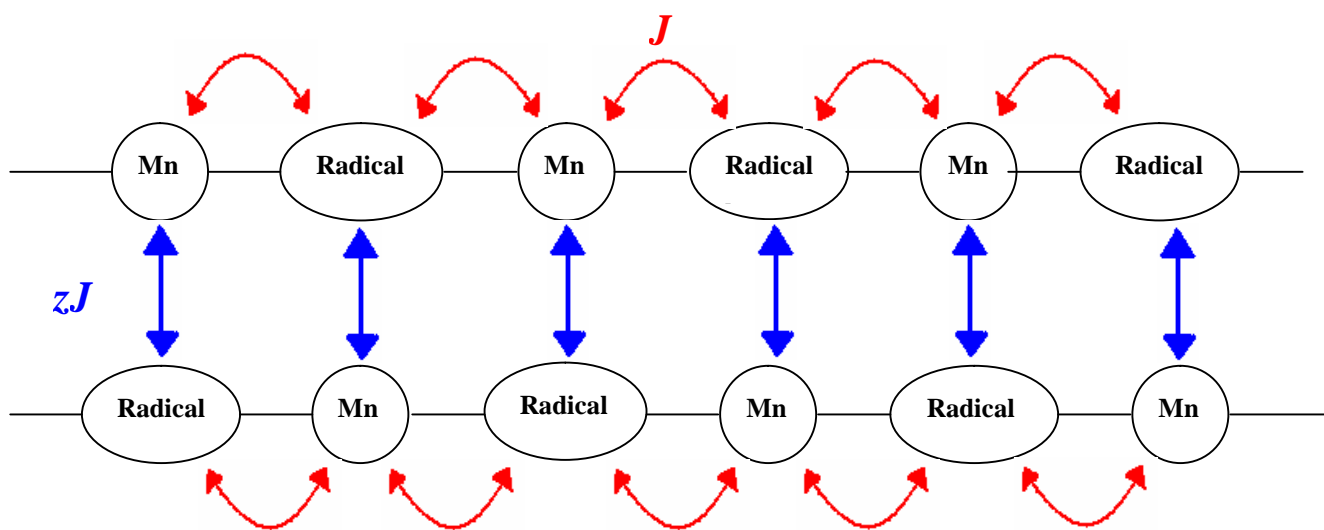


Figure 3-9. Seiden's ferrimagnetic chain model.

### Seiden's ferrimagnetic chain model

$${}_mT = \frac{1}{3} N\mu_B^2\beta \left[ g^2 s^2 \left\{ \frac{S+1}{S} + 2\frac{\delta}{1-\delta} \right\} - 4g^2 sS \frac{\tau}{1-\delta} + g^2 \left\{ s(s+1) + 2s^2 \frac{\tau^2}{1-\delta} \right\} \right] \quad (3-1)$$

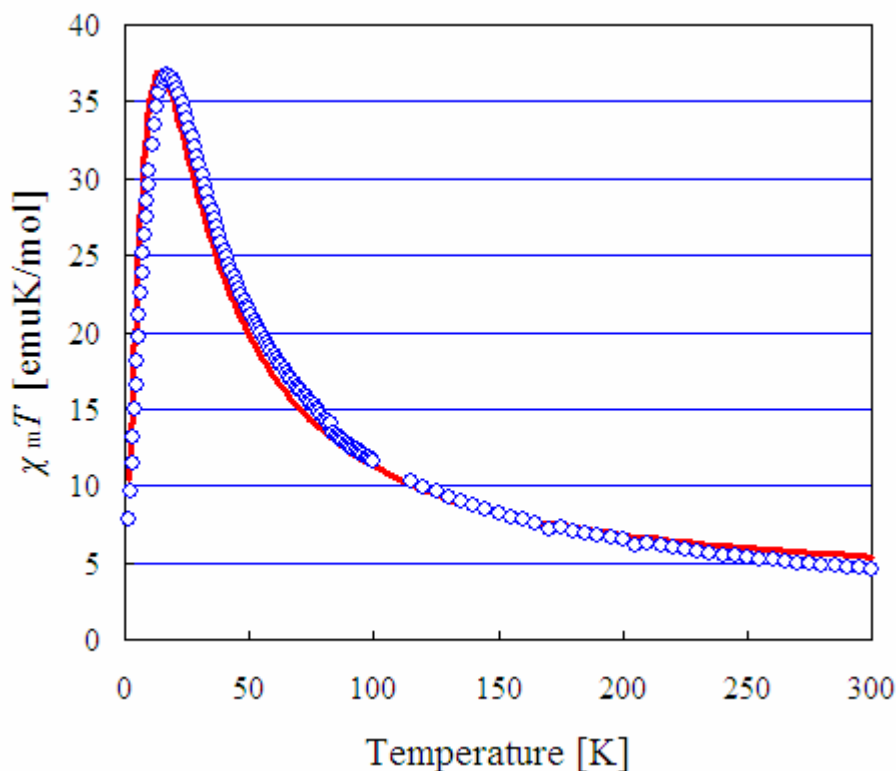
$$\tau = \frac{(2\alpha^{-1} + 4\alpha^{-3})\cosh\alpha - 4\alpha^{-2} \sinh\alpha - 4\alpha^{-3}}{2(\alpha^{-1} \sinh\alpha - \alpha^{-2} \cosh\alpha + \alpha^{-2})}$$

$$\delta = \frac{(\alpha^{-1} + 12\alpha^{-3})\sinh\alpha - (5\alpha^{-2} + 12\alpha^{-4})\cosh\alpha - \alpha^{-2} + 12\alpha^{-4}}{\alpha^{-1} \sinh\alpha - \alpha^{-2} \cosh\alpha + \alpha^{-2}}$$

$$\alpha = \frac{JS}{kT}, \beta = \frac{1}{kT}, g = 2, s = \frac{1}{2}, S = \frac{5}{2}$$

$$T = \frac{{}_mT}{1 - \frac{{}_mT}{2 \times 1.9862 \times 10^{-16} \times zJ / Ng^2 \mu_B^2}} \quad (3-2)$$

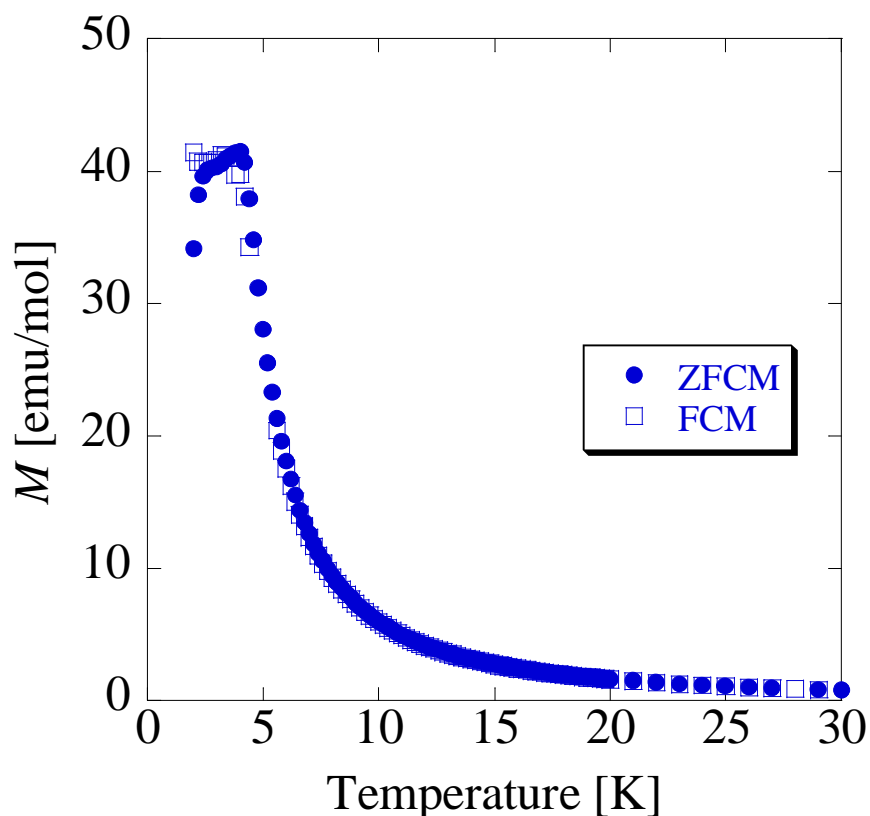
式(3-2)を用いて実測値のフィッティングを行なった(Figure 3-10)。



**Figure 3-10.** Temperature dependence of  $\chi_mT$  for **1a**. The solid line is the theoretical fit calculated with Eq.(3-2)

式(3-2)を用いて実測値をフィッティングした結果、**1a**では $J/k_B = -380$  K、 $zJ/k_B = -0.098$  Kを得た。 $J/k_B$ の結果より一次元鎖上のMnとラジカルの交換相互作用には強い反強磁性の性質があることを数値として求めることができた。また、 $zJ/k_B$ より一次元鎖間には非常に弱い反強磁性の性質があることがわかった。しかしMn錯体が強磁性を発現するためには、鎖内はもちろん鎖間においても強磁性的相互作用が必要となる。

次に強磁性相転移温度を調べるために弱磁場での磁化測定を行なった(Figure 3-11)。



**Figure 3-11.** Field-cooled magnetization (FCM) and zero-field-cooled magnetization (ZFCM) of **1a** measured at 2 Oe.

弱磁場をかけて温度を下げながら磁化測定(FCM)を行なうと、磁化は 4.0 K に変曲点をもって飽和に近づいた。弱磁場をかけて温度を上げながら磁化測定(ZFCM)を行なうと 4.0 K で最大値を示した。これにより、強磁性相転移温度  $T_c = 4.0$  K が求められた。

### 3.4.2 1 • Co(hfac)<sub>2</sub> (1b)

1b の結晶を温度領域 2-300 K、磁場強度 5000 Oe で磁化率の温度依存性を測定した。その結果を  $mT$ - $T$  プロットとして Figure 3-12 に示す。温度が下がるにつれて  $mT$  値が上昇していることから 1b は強磁性体であることがわかった。しかし、極低温部では、 $mT$  値が減少した。

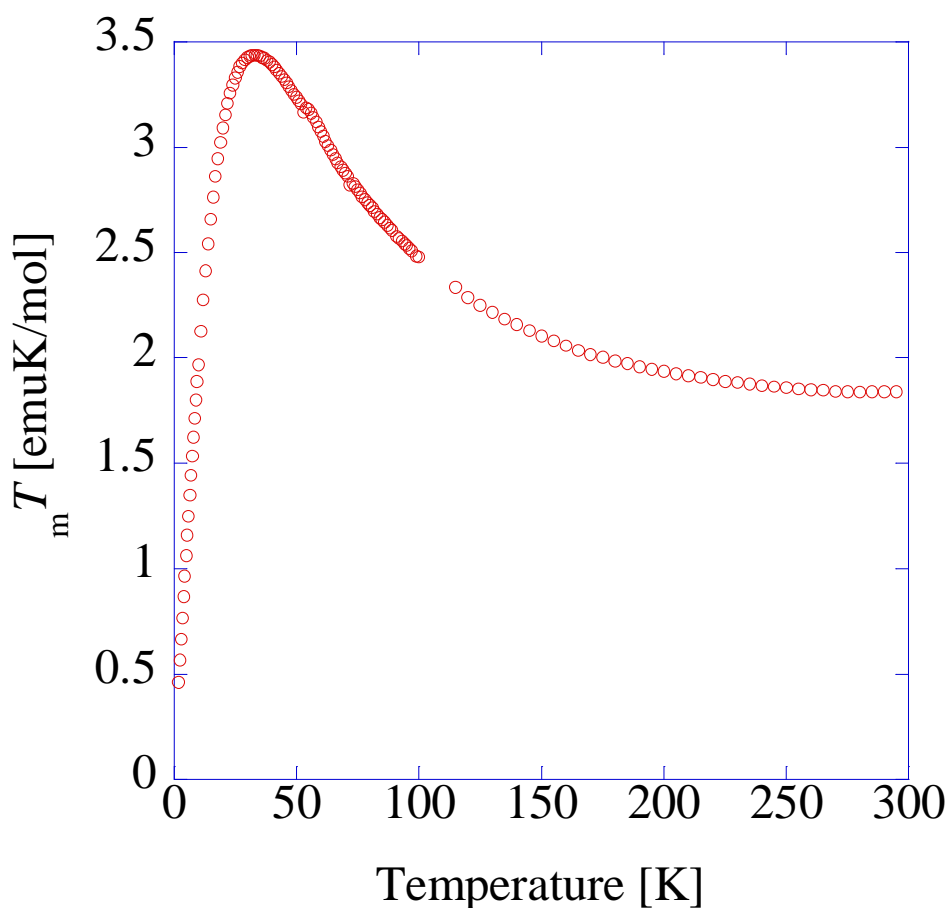


Figure 3-12. The temperature dependence of  $mT$  of 1b at 5000 Oe.

Figure 3-12 より、1b は 34 K で最大値 3.4 emuK/mol をとり、その後温度が下がるにつれて  $mT$  値も下がっていった。ラジカルのスピン  $S_{\text{radical}} = 1/2$  と  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  のスピン  $S_{\text{Co}} = 3/2$  の一次元鎖の常温での理論値は 2.25 emuK/mol であるのに対して高温部では約 2 emuK/mol を示した。おそらく、1b 以外にラジカルのみの結晶を含んでしまっていると考えられる。

1a と 1b を比べると、磁化率の最大値を示した温度は 1b の方が高かった。また、異方性が強いと言われている Co の方が大きい磁化率の値を示すと予想したが、実際は 1a が最大値 36.5 emuK/mol で 1b が 3.4 emuK/mol と、1b は 1a の 1/10 倍であった。この理由として、X 線結晶構造解析で記したように金属 - ラジカル間の距離が 1a では 0.014 nm であったのに対して 1b では 0.104 nm と約 10 倍の距離の差があったためだと考えられる。この距離の差によってスピンの伝わりが弱くなってしまって、Co(hfac)<sub>2</sub> 1つとラジカル1つの1単位でのみでしか相互作用をしなかったために磁化率の上昇が低かったのだろう。

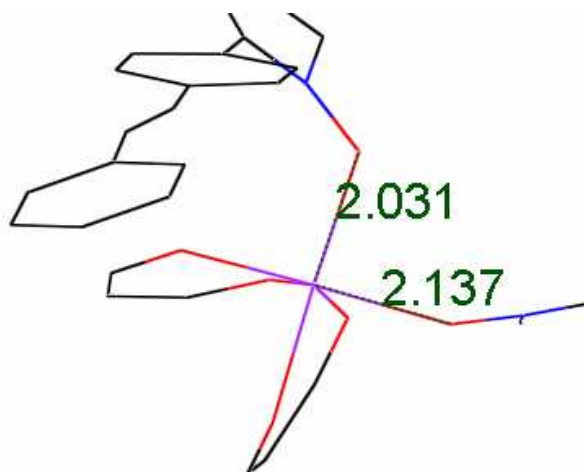


Figure 3-9. The distance between cobalt and radical.

### 3.5 結言

一次元鎖状錯体 1a, 1b の合成に成功した。X 線結晶構造解析と磁化率測定より磁気特性について解析を行なった。1a は Mn - ラジカル間が反強磁性的相互作用しているフェリ磁性であることがわかった。しかし、鎖間でも反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。強磁性相転移温度  $T_c$  は 4.0 K でヘリウム温度と程近い温度であった。

1b については磁化率測定よりサンプル純度が低いことが判明し、その後の解析を行なうことができなかった。X 線結晶構造解析より Co - ラジカル間距離の鎖が 0.1 nm と一方の距離が長かった。そのために  $mT-T$  プロットでは最大値が 3.4 emuK/mol と非常に小さい値を示した。

最大値を示した温度は 1a より 1b の方が高く、金属 - ラジカル間距離は 1a より 1b の方が短い結果を得た。また、Co イオンは異方性の大きいという性質からも高い転移温度や大きな磁化を示す可能性があると考えられる。

## 第 4 章

### スチルベン骨格を持つニトロニルニトロキシド(3)の合成

#### 4.1 緒言

1 は強磁性的な接近を見せたものの二次元・三次元的に広がっていなかった。そこで分子間で水素結合による相互作用の導入を目指し、ニトロニルニトロキシドを組み込んだスチルベンにヒドロキシ基を導入した分子 4-(*trans*-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide(2)の合成を試みた。

#### 4.2 分子軌道計算

上述した 3 の分子軌道計算を行ない、スピン密度を求めた。構造最適化を行なった分子構造を Figure 4-1 に、それぞれのスピン密度を Table 4-1 に示す。

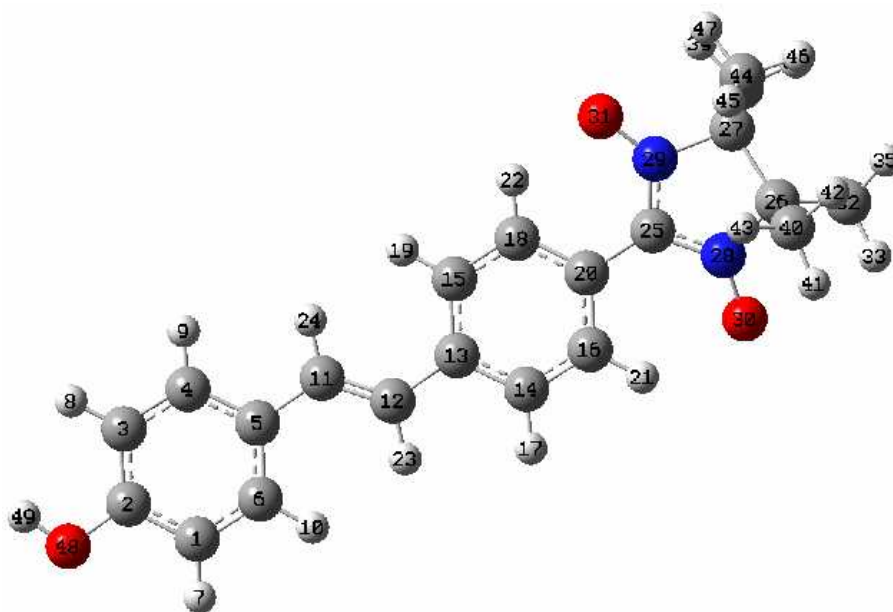


Figure 1-4. The optimized structure of 3 calculated by the UB3LYP method(basis set 6-311+G(2d, p)).



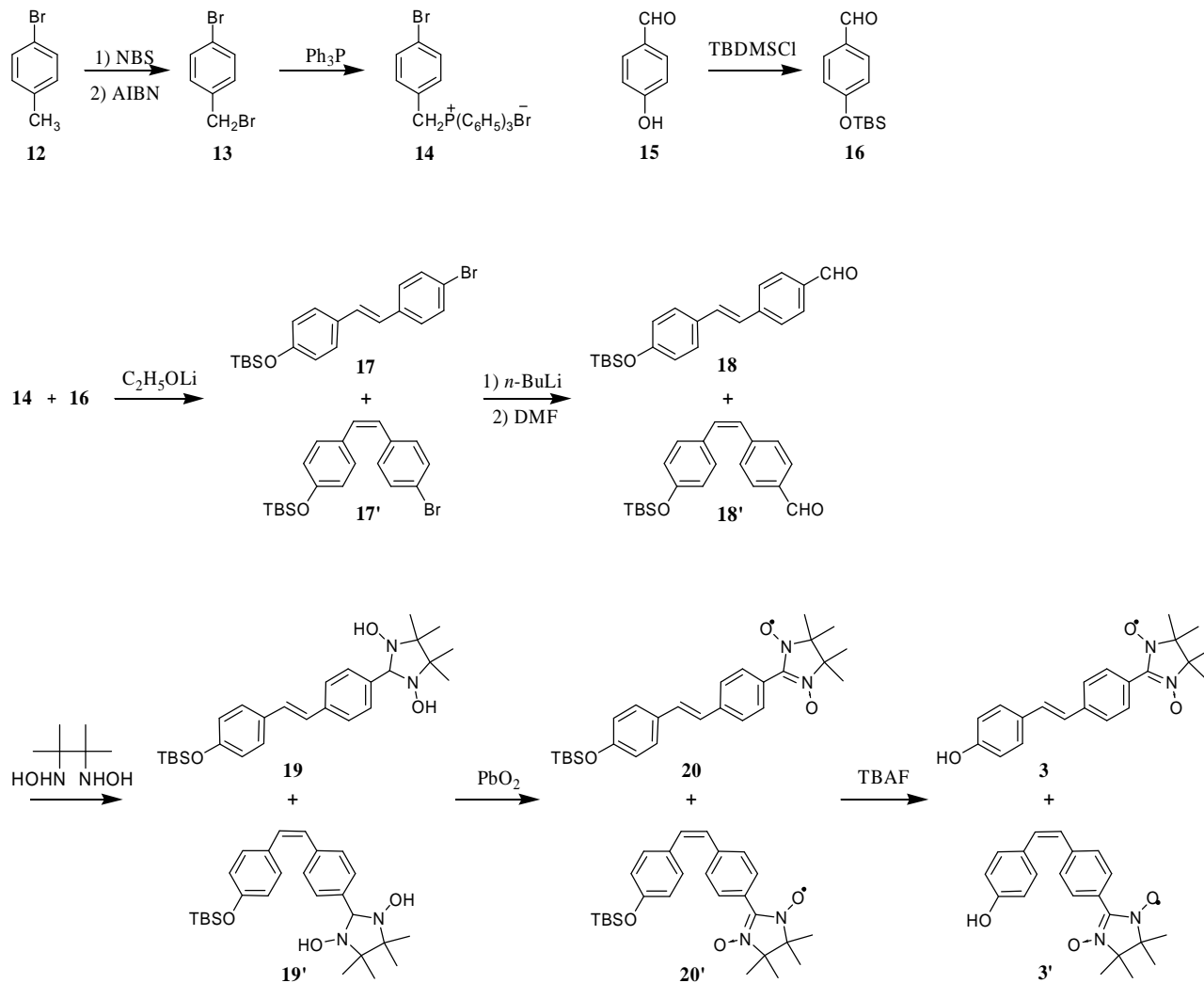
**Table 1-2.** atomic spin densities for **3** determined by MO calculations.

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
C(1)	0.002440	C(13)	-0.040296	C(26)	-0.021215	H(38)	-0.000724
C(2)	-0.006247	C(14)	0.025186	C(27)	-0.026139	H(39)	-0.001133
C(3)	0.002784	C(15)	0.021746	N(28)	0.305969	C(40)	0.023221
C(4)	-0.006716	C(16)	-0.035790	N(29)	0.307724	H(41)	-0.001137
C(5)	0.006055	H(17)	-0.001029	O(30)	0.338798	H(42)	0.000723
C(6)	-0.005863	C(18)	-0.035623	O(31)	0.337694	H(43)	-0.000694
H(7)	-0.000109	H(19)	-0.001133	C(32)	-0.003621	C(44)	-0.003438
H(8)	-0.000119	C(20)	0.032629	H(33)	-0.000508	H(45)	-0.000242
H(9)	0.000361	H(21)	0.001758	H(34)	-0.000285	H(46)	-0.000440
H(10)	0.000354	H(22)	0.001443	H(35)	-0.000445	H(47)	-0.000524
C(11)	-0.025764	H(23)	-0.000817	C(36)	0.023615	O(48)	-0.001128
C(12)	0.017171	H(24)	0.001550	H(37)	0.000692	H(49)	0.000040
		C(25)	-0.230773				

### 4.3 合成

ラジカル **3** は Scheme 4-1 に従って合成した。以下にそれぞれの物質の合成について簡単に述べる。なお、*cis* 型については **18'** の合成まで述べる。実験操作の詳細は「実験の部」に記載する。

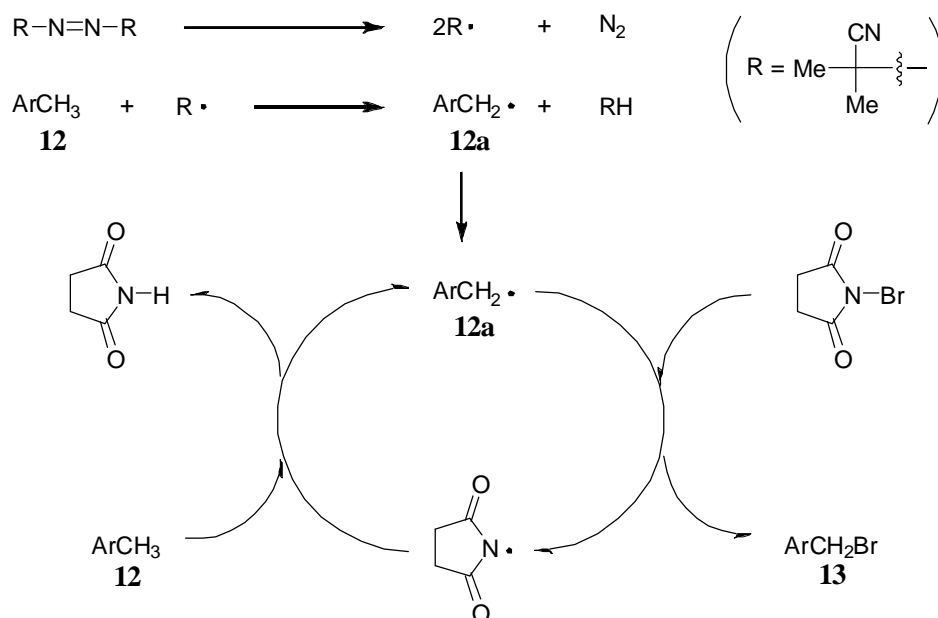
Scheme 4-1. Synthesis of the radical **3**.



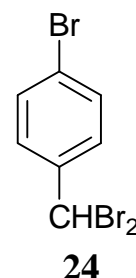
### 13 の合成

12 と NBS(N-ブロモスクシンイミド)と、ラジカル開始剤 AIBN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))を用いてラジカルプロモ化を行なった。この反応を Scheme 4-2 に示す。

Scheme 4-2. Reaction mechanism of radical bromination to 13.



AIBN が 80 以上の加熱によりラジカル開裂をお越し、生成したラジカル物質がメチル化合物 12 のメチル基から水素を期に向けてラジカル物質 12a が生成する。続いて 12a が NBS と反応し、プロモメチル化合物 13 と NBS 由来のラジカル物質が生成する。さらにこのラジカル物質が 12 のメチル基から水素を引き抜き、再び 12a とここはく酸イミドが生成する。以上の反応機構を経て、白色固体を得た。目的物質は刺激性を持つため注意を払う必要がある。副生成物としてジプロモ化合物 24 が生成するが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの分離は不可能である。しかし、ジエチルエーテル-ヘキサンの液液拡散により分離精製が可能である。



### 14 の合成

13 とトリフェニルホスフィンからウィッティッヒ反応で必要なホスホニウム塩を合成した。合成条件は 9 の時と変わらないので、詳しい説明は 9 の合成を参照してほしい。

### 16 の合成

p-ヒドロキシベンズアルデヒド(15)と TBDMSCl(t-ブチルジメチルクロロシラン)によりヒドロキシ基の保護を行なった。

### 17, 17'の合成

14 と 16 をウィッティッヒ反応により目的物質である *trans* 型 17, *cis* 型 17' を合成した。合成条件は 6, 6' の時と変わらないので、詳しい説明は 6, 6'の合成 を参照してほしい。ただし、飽和 NH<sub>3</sub>Cl 水溶液で反応を止めなければ保護基が取れてしまうことがある。

### 18, 18'の合成

無水条件下、ハロゲン化物 17 もしくは 17' を -78 °C でリチオ化し、ホルミル化することでアルデヒド 18 もしくは 18' を合成した。しかし、リチオ化した際に THF の水素と反応し、プロトン化してしまうことがある。このプロトン化を防ぐために *n*-BuLi を加えた後すぐに DMF を加えた。また、17, 17'の合成 と同様に保護基が外れてしまうのを防ぐために飽和 NH<sub>3</sub>Cl 水溶液で反応を止めている。*cis* 型 17' は約 50% がこの反応の際に *trans* 型に異性化をしていた。この時点での *trans* 型と *cis* 型の分離はシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いたが非常に困難であったので、以後の *cis* 型の合成は行なっていない。

### 19 の合成

*trans* 型 18 とビスヒドロキシルアミンにより目的物質である *trans* 型 19 を合成した。合成条件は 7, 7' の時とほとんど変わらないので、詳しい説明は 7, 7'の合成 を参照してほしい。ただし、反応性が 19 のほうが低かったので反応活性化剤としてビスヒドロキシルアミン硫酸塩を加えた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で中和して反応を止めた。

### 20 の合成

*trans* 型 19 と PbO<sub>2</sub> で酸化することで目的物質である *trans* 型 20 を得た。合成条件は 1, 1' の時と変わらないので、詳しい説明は 1, 1'の合成 を参照してほしい。

### 3 の合成

TBAF・3H<sub>2</sub>O を用いて 20 の脱保護を行なった。3 は熱に非常に弱いため、少しでも熱を加えると壊れてしまう。さらに酸にも非常に弱いため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでも壊れてしまう。アルミナカラムクロマトグラフィーによる分離も試みようとして TLC プレートによる展開を行なったが、少しずつ壊れていくことがわかったので分離を行なっていない。反応終了後に MS 測定を行なったが、気化する前に分解してしまうのかピークを確認することは出来なかった。

## 4.4 結言

ラジカル 3 は合成を行なったが、確認が出来ることなく分解してしまった。また、ラジカル 3' は合成途中の段階で異性化し、*trans* 体との分離が困難で合成することが出来なかった。

分子軌道計算の結果では、1, 2, 3 を比べると 3 が一番 NN の ONCNO に非局在化しており、分子全体への伝わりは一番弱かった。しかし、ヒドロキシ基は分子間で NO との水素結合をする可能性があるため、強磁性体への可能性は示唆される。

## 実験の部

NMR スペクトルは、JEOL LA400 を用いて測定した。EI-MS スペクトルは、JEOL JMS-AM SUN200 により測定した。融点測定は、Mitamura Riken kogyo MEL-TEMP により測定し未補正である。磁化率測定は、Quantum Design MPMS-5S SQUID 磁束計及び MPMS-XL により測定した。X 線結晶構造解析は、Rigaku RAXIS-RAPID-SH により測定し、CrystalStructure R Ver.3.6 を用いて構造解析を行なった。ESR スペクトルは、JEOL JES-FA300 により測定した。

THF は、窒素雰囲気下、LAH と共に蒸留精製したものをを用いた。

カラムクロマトグラフィーには、和光純薬(株)ワコーゲル C-200 をを用いた。

分子軌道計算には、Gaussian03(Rev.B.04)を用いた。

### 4-*trans*-Styrylbenzaldehyde(6)及び 4-*cis*-Styrylbenzaldehyde (6')

アルデヒド 4(348.7 mg, 2.6 mmol)とホスホニウム塩 5(777.7 mg, 2 mmol)にエタノール(18 mL)を加え、1 等量のリチウムエトキシドを滴下した。70 °C で 30 分攪拌した後、水を加え反応を止め、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 2 : 1)で分離精製し、白色固体の *trans* 体 6(最高収率 54.6%)及び黄色油状液体の *cis* 体 6'(最高収率 59.1%)を得た。

m.p. 6 : 108 ~ 112

6 : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.98 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.39-7.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.32-7.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H).

6' : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.93 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.22 (m, 5H), 6.74 (d, *J* = 12.3 Hz, 1H), 6.60 (d, *J* = 12.3 Hz, 1H).

### 4,4,5,5-tetramethyl-2-(*trans*-4-styrylphenyl)imidazolidine-1,3-diol (7)

窒素雰囲気下、6(104 mg, 0.5 mmol)と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenbis(hydroxylamine)(111 mg, 0.75 mmol)にエタノール(10 mL)を加え、60 °C で一晩攪拌した。室温に戻した後、冷水を加え反応を止め、桐山ロートで濾過を行い、濾過物を精製水、冷エタノール、冷ヘキサンで洗浄した。真空ポンプで十分に乾燥させ、白色固体 7(収率 69.1%)を得た。

m.p. 144 ~ 148

7 : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.77 (s, 2H), 7.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.39-7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.27-7.23 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 4.50 (s, 1H), 1.07 (s, 6H), 1.04 (s, 6H).

#### 4,4,5,5-tetramethyl-2-(*cis*-4-styrylphenyl)imidazolidine-1,3-diol (7')

窒素雰囲気下、6'(104 mg, 0.5 mmol)と2,3-Dimethyl-2,3-butylenbis(hydroxylamine)(111 mg, 0.75 mmol)にエタノール(10 mL)を加え、60 °Cで一晩攪拌した。室温に戻した後、冷水を加え反応を止め、桐山ローテで濾過を行い、濾過物を精製水、冷エタノール、冷ヘキサンで洗浄した。真空ポンプで十分に乾燥させ、白色固体7'(収率75.4%)を得た。

m.p. 127

7' : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.76 (s, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.27-7.21 (m, 5H), 7.17 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.62 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 6.58 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 4.50 (s, 1H), 1.05 (s, 6H), 1.01 (s, 6H).

#### 4-*trans*-(2-Phenylethenyl)phenylnitronyl nitroxide (1)

乾燥させた7(101.5 mg, 0.3 mmol)とPbO<sub>2</sub>(2.2 g, 9 mmol)と少量のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>にベンゼン(15 mL)を加え、10分間激しく攪拌した後、鉛の除去を行なった。少し濃縮した後、再びPbO<sub>2</sub>(2.2 g, 9 mmol)を加え、10分間激しく攪拌し、鉛の除去を行なった。固体が析出しない程度まで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 1)で分離精製し、青緑色固体1(収率91.0%)を得た。

m.p. 137

ESR : *g* = 2.00648, *a*<sub>N</sub> = 0.746 mT, *a*<sub>H</sub> = 0.023 mT.

#### 4-*cis*-(2-Phenylethenyl)phenylnitronyl nitroxide (1')

乾燥させた7'(101.5 mg, 0.3 mmol)とPbO<sub>2</sub>(2.2 g, 9 mmol)と少量のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>にベンゼン(15 mL)を加え、10分間激しく攪拌した後、鉛の除去を行なった。少し濃縮した後、再びPbO<sub>2</sub>(2.2 g, 9 mmol)を加え、10分間激しく攪拌し、鉛の除去を行なった。固体が析出しない程度まで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 1)で分離精製し、青色油状液体1'(収率83.6%)を得た。

ESR : *g* = 2.00651, *a*<sub>N</sub> = 0.743 mT

#### (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphonium bromide (9)

ニトロ化物8(1080.2 mg, 5 mmol)とトリフェニルホスフィン(1442.6 mg, 5.5 mmol)に溶媒としてDMF(10 mL)を加え、3時間加熱還流した。室温まで冷却した後、真空ポンプで濃縮すると固体が析出したので、桐山ローテで濾過を行ない、濾過物をジエチルエーテルで洗浄し、茶色固体9(収率 quant.)を得た。

m.p. 201 ~ 211

#### 4-(*trans*-4-Nitrostyryl)benzaldehyde (10) 及び 4-*cis*-(4-Nitrostyryl)benzaldehyde (10')

アルデヒド **4**(348.7 mg, 2.6 mmol)と **9**(956.6 mg, 2 mmol)にエタノール(20 mL)を加え、1 等量のリチウムエトキシドを滴下した。室温で一晩攪拌した後、水を加え反応を止め、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。ジエチルエーテルを加えて、反応していない **9** を析出させ、桐山ロートで濾過を行なった。濾液を減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 2 : 1)で分離精製し、黄色固体の *trans* 体 **10**(収率 35.8%)及び半透明な黄色固体の *cis* 体 **10'**(収率 12.8%)を得た。

m.p. **10** : 210 ~ 216 、 **10'** : 147

**10** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.01 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.28 (s, 2H).

**10'** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.96 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.82 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H).

#### 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(*trans*-4-nitrostyryl)phenyl)imidazolidine-1,3-diol (11)

窒素雰囲気下、**10**(101.3 mg, 0.4 mmol)と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenbis(hydroxylamine)(88.8 mg, 0.6 mmol)にエタノール(20 mL)を加え、60 で一晩攪拌した。室温に戻した後、冷水を加え反応を止め、桐山ロートで濾過を行い、濾過物を精製水、冷ジクロロメタンで洗浄した。十分に真空乾燥し、蛍光の黄色固体 **11**(収率 79%)を得た。

m.p. 193

**7** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 4.53 (s, 1H), 1.08 (s, 6H), 1.04 (s, 6H).

#### 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(*cis*-4-nitrostyryl)phenyl)imidazolidine-1,3-diol (11')

窒素雰囲気下、**10'**(76.0 mg, 0.3 mmol)と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenbis(hydroxylamine)(66.6 mg, 0.45 mmol)と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenbis(hydroxylamine)sulfate salt(44.2 mg, 0.18 mmol)にエタノール(10 mL)を加え、60 で一晩攪拌した。室温に戻した後、冷却した K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で中和し、桐山ロートで濾過を行い、濾過物を精製水、冷エタノール、冷ジクロロメタン、冷ヘキサンで洗浄した。真空ポンプで十分に乾燥させ、黄白色固体 **11'**(収率 71%)を得た。

m.p. 135

**11'** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.46 (s, 1H), 1.05 (s, 6H), 1.01 (s, 6H).



#### 4-*trans*-(2-(4-Nitrophenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide (2)

乾燥させた **11** (76.7 mg, 0.2 mmol) と  $\text{PbO}_2$  (2.9 g, 12 mmol) と少量の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  にアセトン (10 mL) を加え、TLC プレートで反応状況を観察しながら 30 分程激しく攪拌した後、再び  $\text{PbO}_2$  (1.4 g, 6 mmol) を加え、10 分間激しく攪拌し、鉛の除去を行なった。減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : ジエチルエーテル : ヘキサン = 1 : 1 : 2) で分離精製し、緑色固体 **2** (収率 80%) で得た。

m.p. 221

ESR :  $g = 2.00744$ ,  $a_N = 0.744$  mT,  $a_H = 0.023$  mT.

#### 4-*cis*-(2-(4-Nitrophenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide (2')

乾燥させた **11'** (76.7 mg, 0.2 mmol) と  $\text{PbO}_2$  (1.5 g, 6 mmol) と少量の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  にアセトン (10 mL) を加え、TLC プレートで反応状況を観察しながら 30 分程激しく攪拌した後、再び  $\text{PbO}_2$  (1.5 g, 6 mmol) を加え、5 分間激しく攪拌し、鉛の除去を行なった。固体が析出しない程度まで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : ジエチルエーテル : ヘキサン = 2 : 2 : 1) で分離精製し、青色固体 **2'** (収率 88.0%) で得た。

m.p. 170-173

ESR :  $g = 2.00755$ ,  $a_N = 0.743$  mT,  $a_H = 0.023$  mT.

#### 1-Bromo-4-(bromomethyl)benzene (13)

*p*-プロモトルエン (**12**) (1.8 mL, 15.0 mmol) と NBS (2670 mg, 15 mmol) にベンゼン (150 mL) を加え、加熱還流した。その溶液に AIBN を少量加え、3 時間後に再び AIBN を加え、さらに 3 時間加熱還流した。溶液を室温まで戻し、桐山ルートで濾過を行ない、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離し、ジエチルエーテル-ヘキサンの液液拡散で精製し、白色針状結晶 **13** (収率 43%) で得た。

m.p. 60

**13** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.45 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 4.42 (s, 2H).

#### 4-Bromo-1-benzyltriphenylphosphonium bromide (14)

臭化 4-プロモベンジル (**13**) (1249.7 mg, 5 mmol) とトリフェニルホスフィン (1442.6 mg, 5.5 mmol) に溶媒として DMF (10 mL) を加え、3 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、氷水で冷却することで溶解度を下げた。桐山ルートで濾過を行ない、濾過物をジエチルエーテルで洗浄し、白色固体 **14** (収率 99%) を得た。

#### 4-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-benzaldehyde (16)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシベンズアルデヒド(**15**)(610.6 mg, 5.0 mmol)とイミダゾール(510.6 mg, 7.5 mmol)をDMF(7 mL)で溶解し、溶液に TBDMSCl(1130.4 mg, 7.5 mmol)を加え、55 °C で 20 時間攪拌した。室温まで冷却し、水を加え反応を止め、ヘキサンで分液抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン : ヘキサン = 1 : 1)で分離精製し、黄色液体 **16**(収率 97%)を得た。

**13** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.87 (s, 1H), 7.77 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.23 (s, 6H).

#### (4-(*trans*-4-Bromostyryl)phenoxy)(*tert*-butyl)dimethylsilane (17)

##### 及び(4-(*cis*-4-Bromostyryl)phenoxy)(*tert*-butyl)dimethylsilane (17')

**14**(512.2 mg, 1.0 mmol)と **16**(236.3 mg, 1.0 mmol)にエタノール(12 mL)を加え、1 等量のリチウムエトキシドを滴下した。70 °C で 30 分攪拌した後、飽和  $\text{NH}_4\text{Cl-aq}$ (10 mL)を加え反応を止め、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮した。ジエチルエーテルを加えて、反応していない **9** を析出させ、桐山ロートで濾過を行なった。濾液を減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製し、白色固体の *trans* 体 **17**(収率 23.4%)及び無色液体の *cis* 体 **17'**(収率 33.5%)を得た。

m.p. **17** : 132

**17** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.44 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.02 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H), 6.87 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H), 6.81 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.19 (s, 6H).

**17'** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.08 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.70 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.54 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1H), 6.39 (d,  $J = 12.3$  Hz, 1H), 0.96 (s, 9H), 0.18 (s, 6H).

#### 4-(*trans*-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)styryl)benzaldehyde (18)

アルゴン雰囲気下、よく乾燥させた **17**(116.8 mg, 0.3 mmol)を無水 THF 溶媒で溶かし、-78 °C にした。そして、*n*-BuLi(0.38 mL, 0.6 mmol)を加えた後すぐに DMF(0.09 mg, 1.2 mmol)を加え、5 分攪拌し、室温にして 1 時間攪拌した。 $\text{NH}_4\text{Cl-aq}$ (6 mL)で反応を止め、ジクロロメタンで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮を行なった。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : ジクロロメタン = 2 : 1)で分離精製し、白色固体 **18**(収率 72.3%)を得た。

m.p. **18** : 108 ~ 112

**18** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.96 (s, 1H), 7.83 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.60 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.19 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H), 6.98 (d,  $J = 16.2$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.20 (s, 6H).

#### 4-(*cis*-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)styryl)benzaldehyde (18')

アルゴン雰囲気下、よく乾燥させた 17' (116.8 mg, 0.3 mmol) を無水 THF 溶媒で溶かし、 $-78^{\circ}\text{C}$  にした。そして、*n*-BuLi (0.38 mL, 0.6 mmol) を加えた後すぐに DMF (0.09 mg, 1.2 mmol) を加え、5 分攪拌し、室温にして 1 時間攪拌した。NH<sub>4</sub>Cl-*aq* (6 mL) で反応を止め、ジクロロメタンで抽出、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮を行なった。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジクロロメタン=2:1)で分離精製し、白色固体 18' を得た。

#### 2-(4-(*trans*-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)styryl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine-1,3-diol (19)

窒素雰囲気下、18 (236.96 mg, 0.7 mmol) と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine) (155.4 mg, 1.05 mmol) と 2,3-Dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine)sulfate salt (103.3 mg, 0.42 mmol) にエタノール (20 mL) を加え、60 で一晩攪拌した。室温に戻した後、冷却した K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で中和し、桐山ロートで濾過を行い、濾過物を精製水、冷エタノール、冷ジクロロメタン、冷ヘキサンで洗浄した。真空ポンプで十分に乾燥させ、白黄色固体 20 (収率 81%) を得た。

19 : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.75 (s, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.49 (s, 1H), 1.07 (s, 6H), 1.04 (s, 6H), 0.95 (s, 9H), 0.19 (s, 6H).

#### 4-(*trans*-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)styryl)phenylnitronyl nitroxide (20)

乾燥させた 19 (234.35 mg, 0.5 mmol) と PbO<sub>2</sub> (7.2 g, 30.0 mmol) と少量の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> にアセトン (20 mL) を加え、25 分間 TLC プレートで反応状況を観察しながら激しく攪拌した後、鉛の除去を行なった。少し濃縮した後、再び PbO<sub>2</sub> (3.6 g, 15 mmol) を加え、3 分間激しく攪拌し、鉛の除去を行なった。固体が析出しない程度まで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジエチルエーテル)で分離精製し、青色固体 3 (収率 88%) を得た。

#### 4-(*trans*-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)phenylnitronyl nitroxide (3)

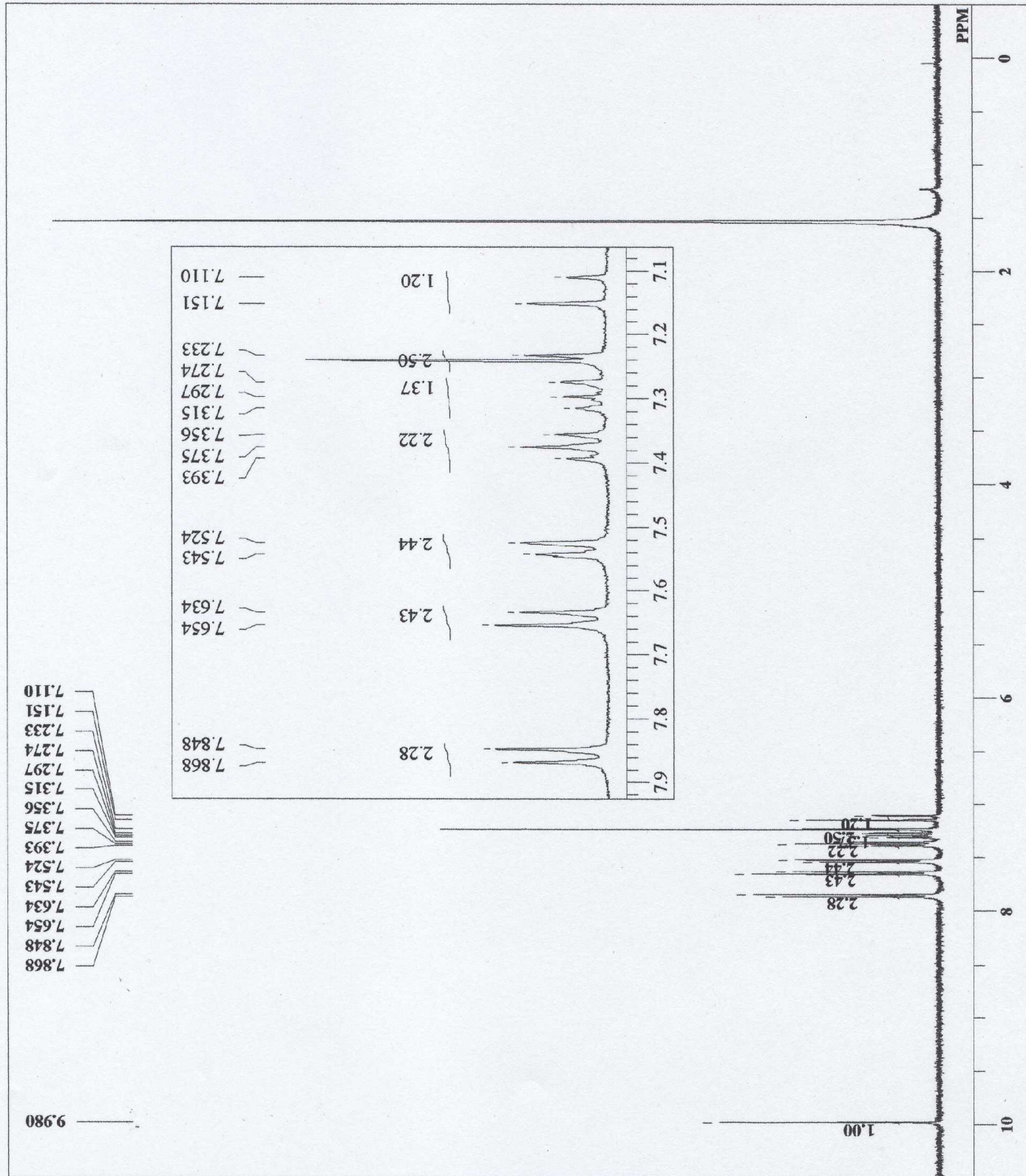
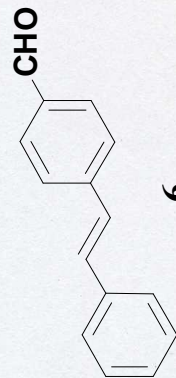
窒素雰囲気下、20 (116.4 mg, 0.25 mmol) に無水 THF 溶媒 (5 mL) を加え、氷冷水浴で冷却した。TBAF · 3H<sub>2</sub>O (95 mg, 0.3 mmol) の THF 溶液をゆっくり滴下すると青色から深緑色に変化した。氷冷水浴中で 15 分攪拌し、室温に戻し 30 分攪拌した。その後、冷却 HCl のメタノール溶液で中和すると青色に変化した。減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジエチルエーテル:ジクロロメタン=1:1)で分離精製し、青色固体 3 (収率 96%) を得た。

trans-CHO-Stilbene

4-trans-CHO-Stilbene\_non.als  
 trans-CHO-Stilbene  
 Mon Apr 25 15:14:38 2005

1H non  
 399.65 MHz  
 0.00 KHz  
 134500.00 Hz  
 32768  
 5998.80 Hz  
 4  
 5.4624 sec  
 0.2000 sec  
 9.00 usec  
 1H  
 21.6 c  
 CDCL3  
 7.24 ppm  
 0.12 Hz  
 29

DFILE  
 COMINT  
 DATIM  
 OBNUC  
 EXMOD  
 OBFRQ  
 OBSET  
 OBFIN  
 POINT  
 FREQU  
 SCANS  
 ACQTM  
 PD  
 PW1  
 IRNUC  
 CTEMP  
 SLVNT  
 EXREF  
 BF  
 RGAIN





**cis-CHO-Stilbene**

wittig-{\lambda}CE7-fJf% fCE;

cis-CHO-Stilbene

Tue Jul 12 13:42:32 2005

1H non

399.65 MHz

0.00 KHz

134500.00 Hz

32768

5998.80 Hz

8

5.4624 sec

1.0000 sec

9.00 usec

1H

23.1 c

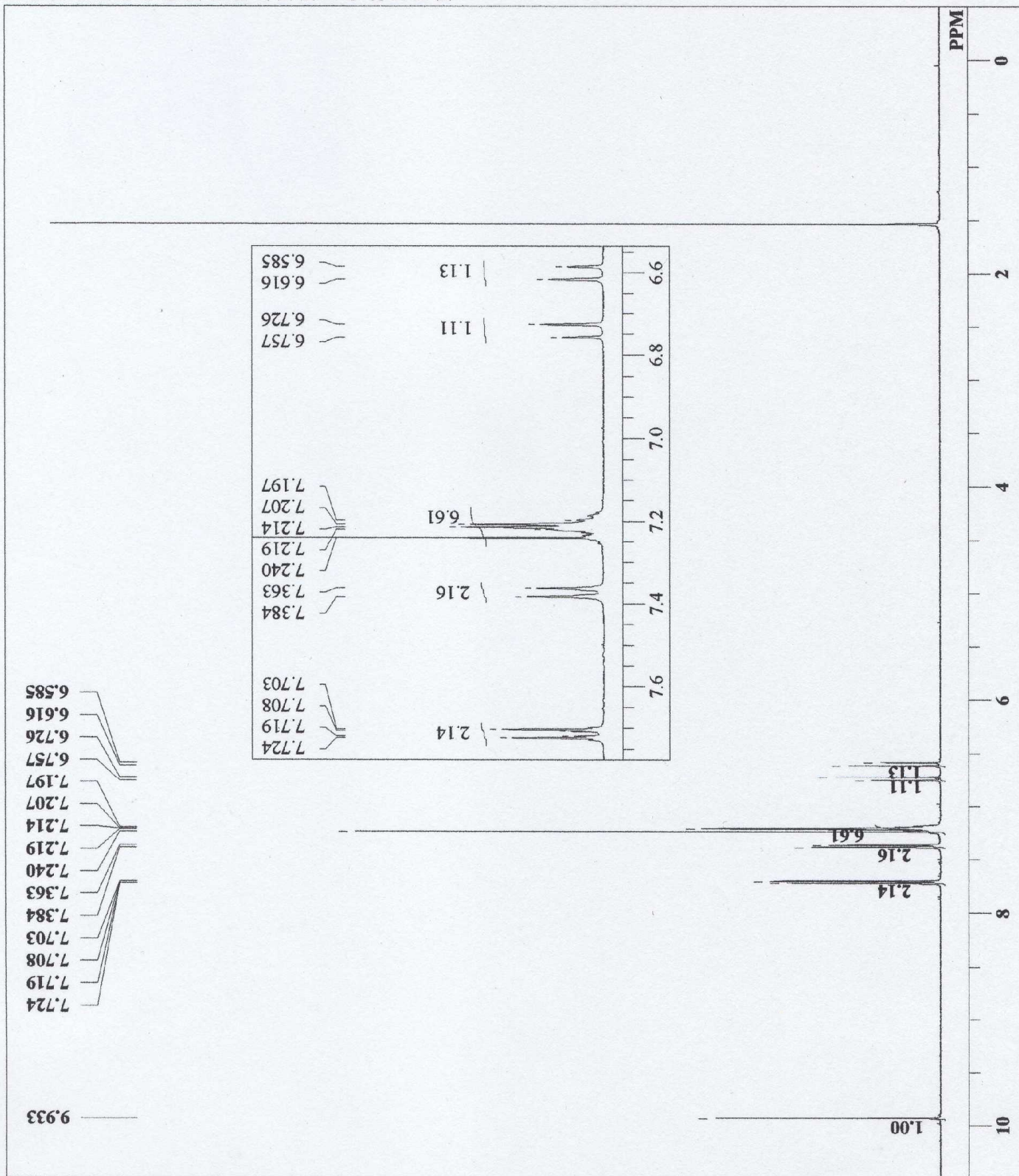
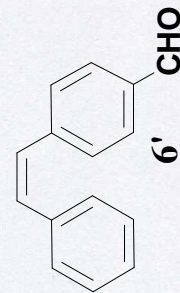
CDCL3

7.24 ppm

0.05 Hz

22

DFILE  
COMNT  
DATIM  
OBNUC  
EXMOD  
OBFRQ  
OBSET  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PW1  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
BF  
RGAIN





trans-diol-Stilbene

SA%»1%»Údiol-DMSO.als

trans-diol-Stilbene

Wed Jun 22 13:09:41 2005

1H

non

399.65 MHz

0.00 KHz

134500.00 Hz

32768

5998.80 Hz

16

5.4624 sec

1.0000 sec

9.00 usec

1H

22.0 c

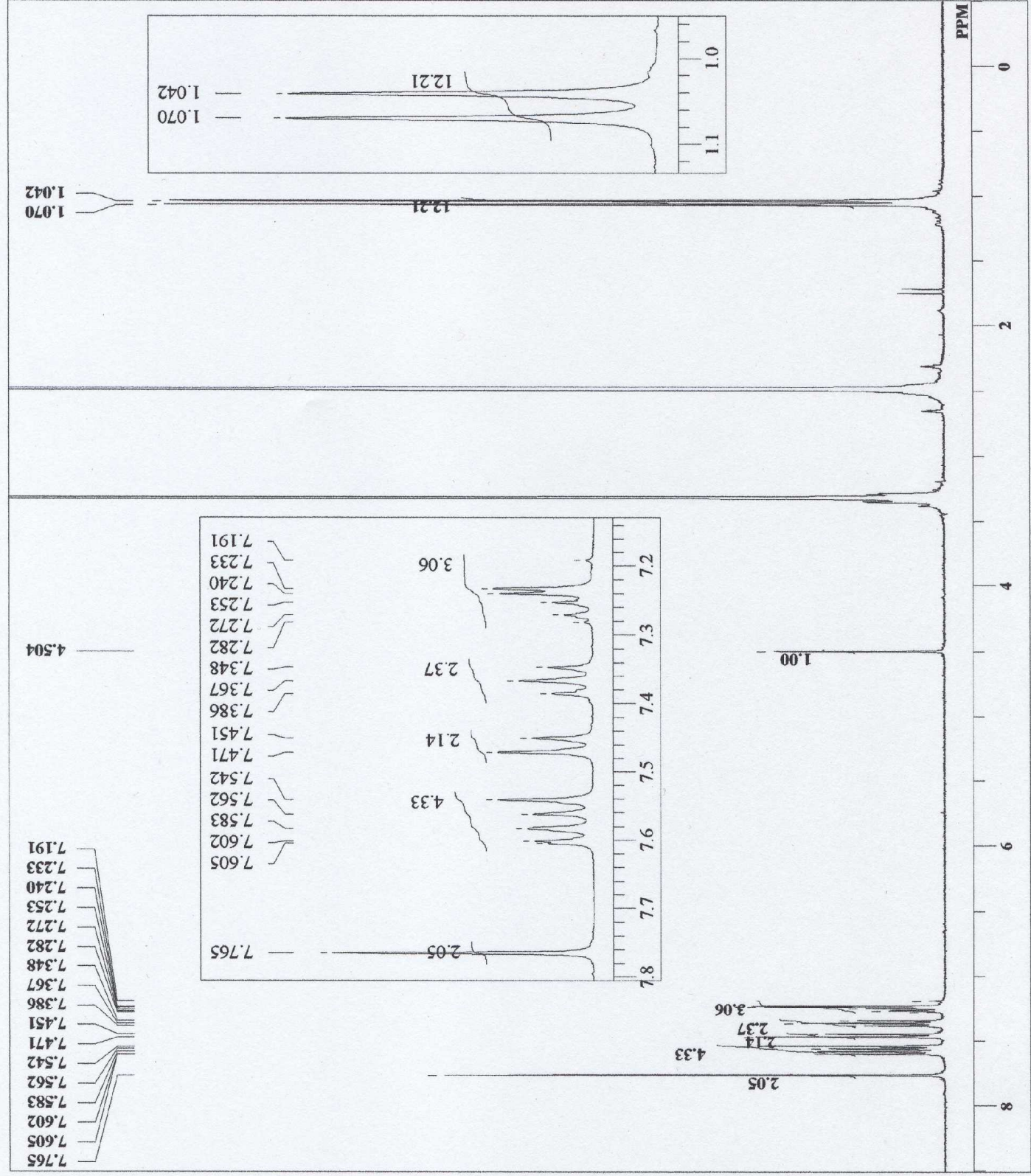
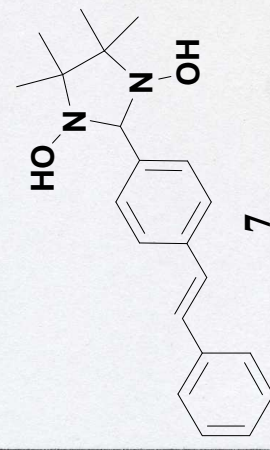
DMSO

2.49 ppm

0.12 Hz

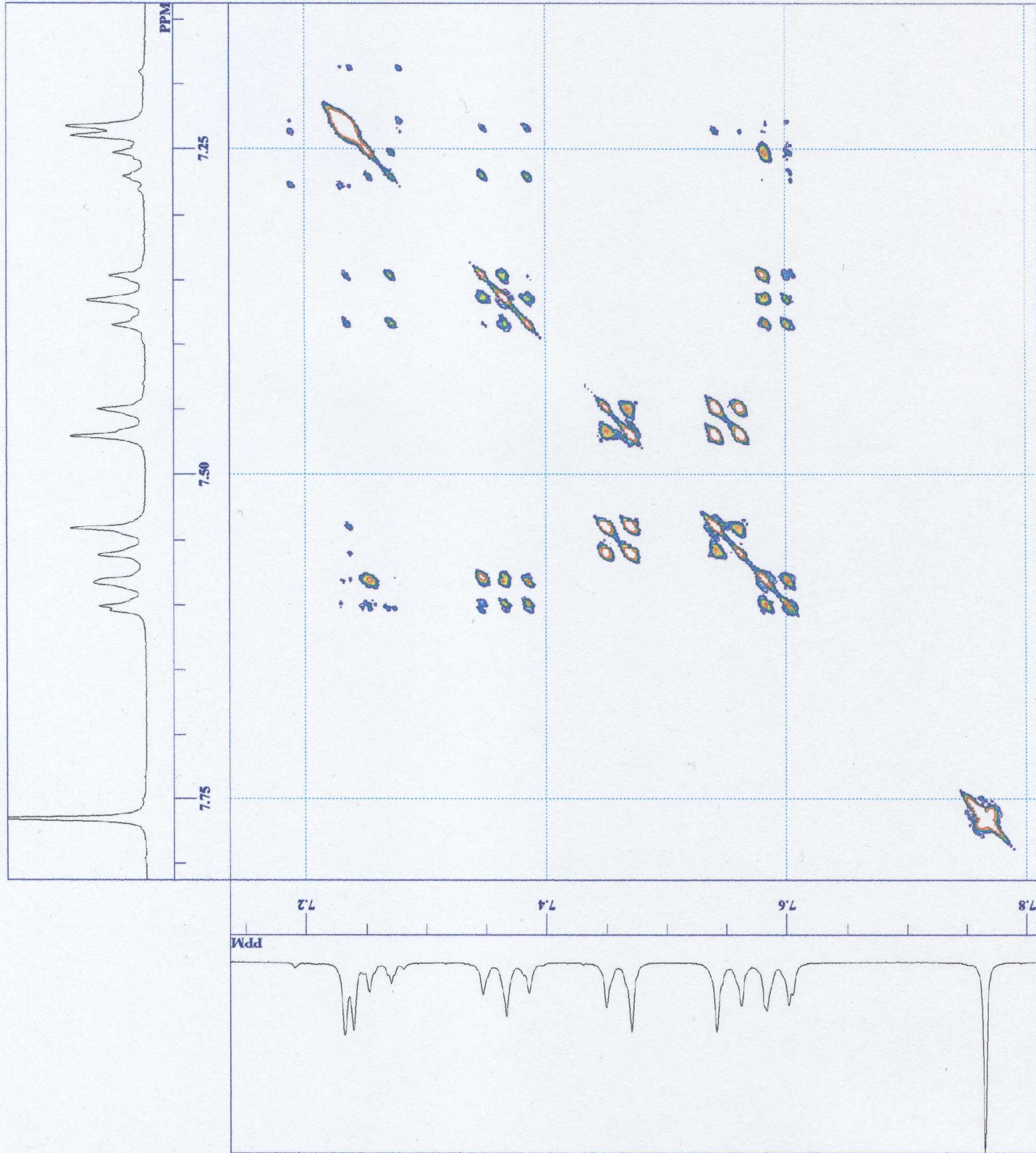
19

DFILE  
COMNT  
DATIM  
OBNUC  
EXMOD  
OBFRQ  
OBSET  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PWI  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
BF  
RGAIN

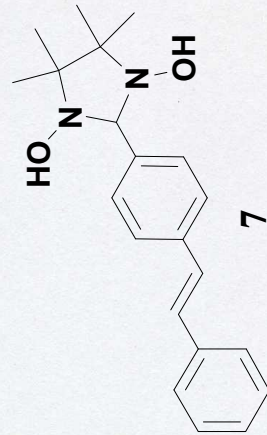




trans-diol-Stilbene



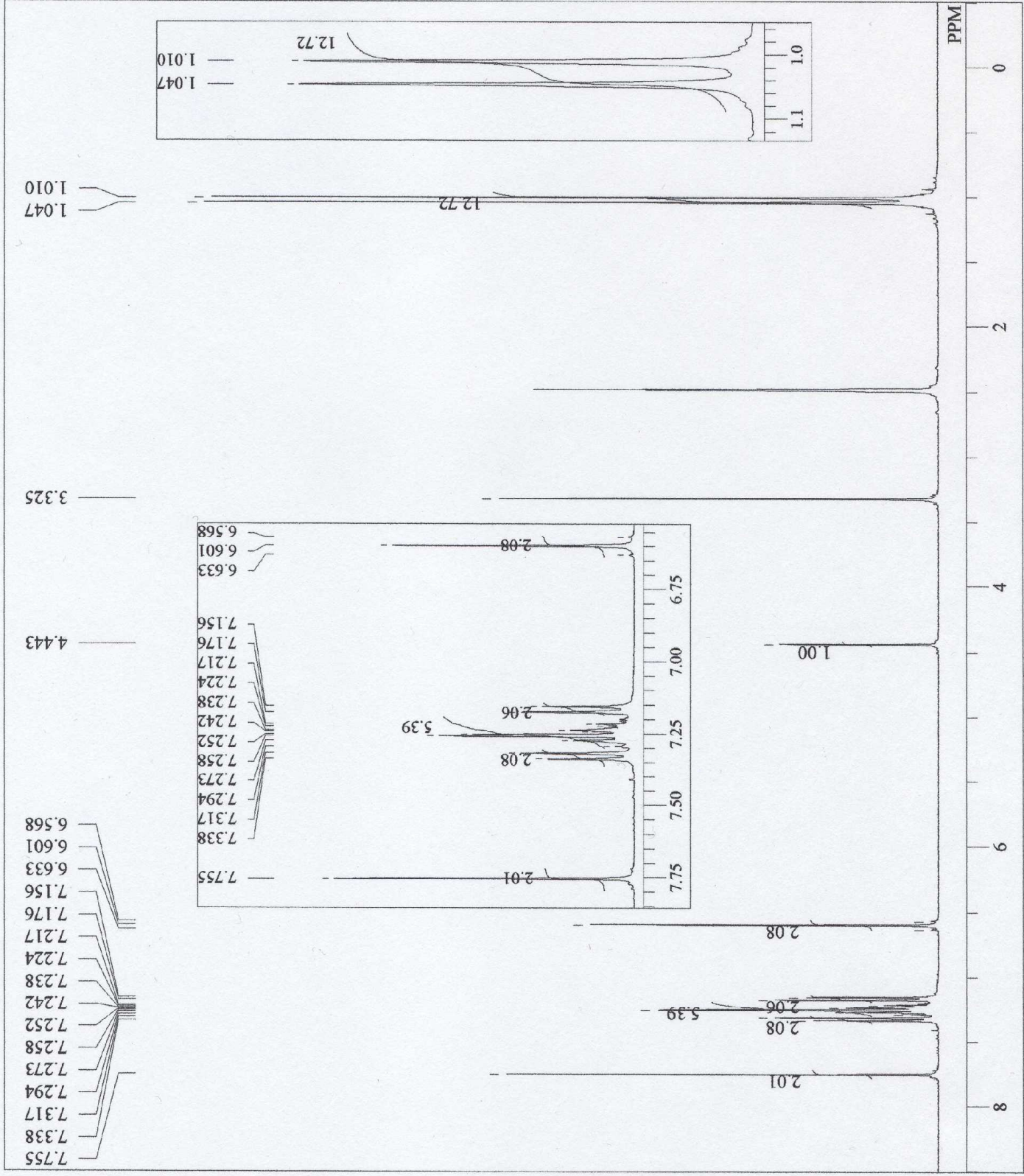
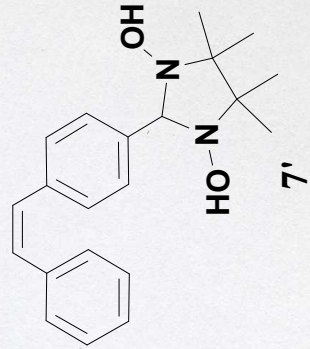
DFILE S:\nuc\diol\_fid\_cosy.als  
 COMNT trans-diol-Stilbene  
 DATIM Wed Jun 22 15:50:48 2005  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135495.89 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 269.70 Hz  
 CLPNT 256  
 TODAY 256  
 CLFRQ 269.70 Hz  
 SCANS 8  
 ACQIM 1.8984 sec  
 PD -0.8984 sec  
 PW1 11.00 usec  
 PW2 11.00 usec  
 PW3 10.00 usec  
 P11 0.2500 msec  
 P12 0.2500 msec  
 P13 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 22.8 c  
 SLVNT DMSO  
 EXREF 2.49 ppm  
 CLEXR 2.49  
 RGAIN 13





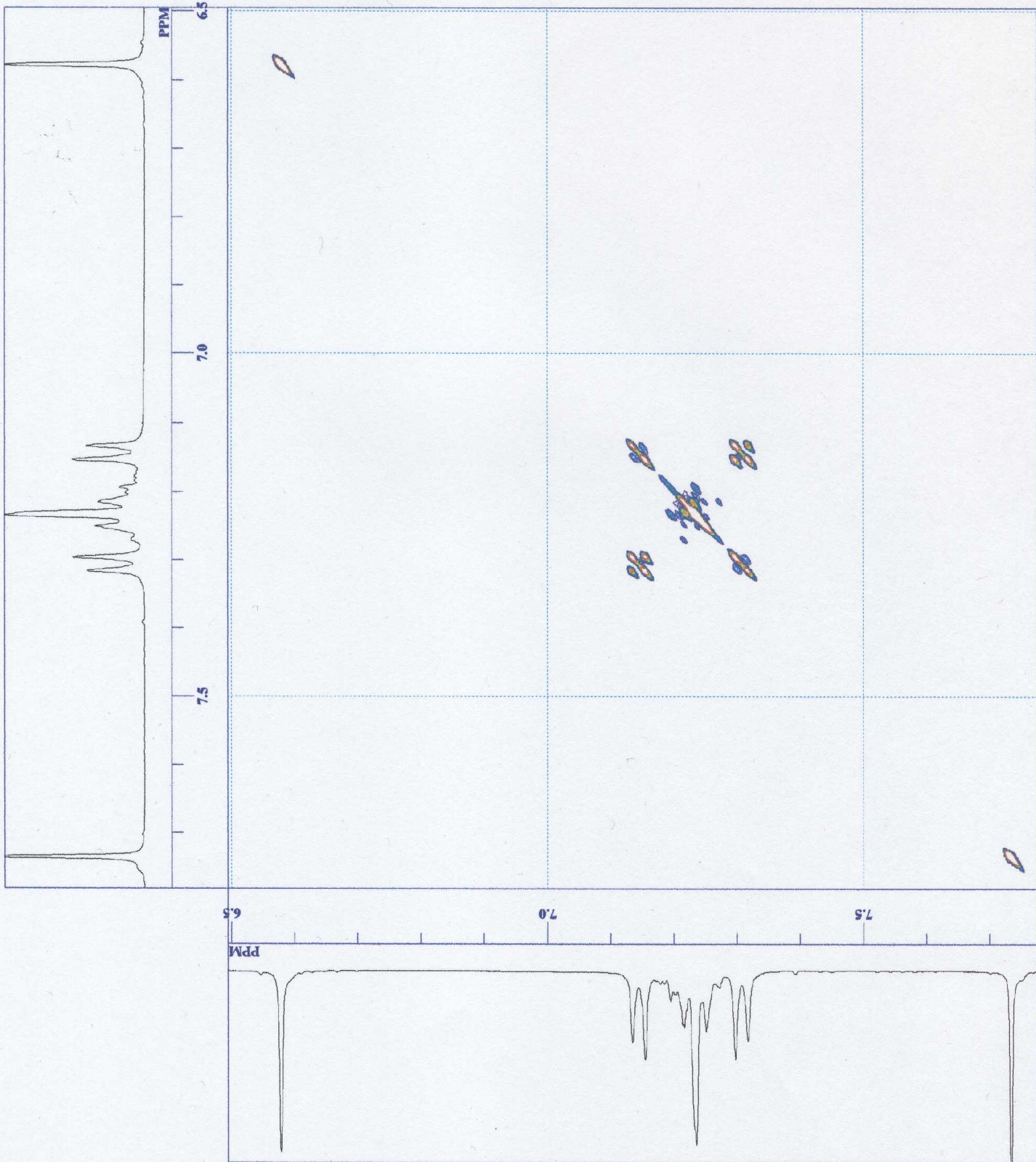
cis-diol-Stilbene

DFILE cis-diol-DMSO-non.als  
 COMNT cis-diol-Stilbene  
 DATIM Tue Nov 22 12:57:31 2005  
 OBNUC 1H  
 EXMOD non  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSET 0.00 KHz  
 OBFIN 134500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 5998.80 Hz  
 SCANS 16  
 ACQTM 5.4624 sec  
 PD 1.0000 sec  
 PW1 9.00 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 21.1 c  
 SLVNT DMSO  
 EXREF 2.49 ppm  
 BF 0.12 Hz  
 RGAIN 20



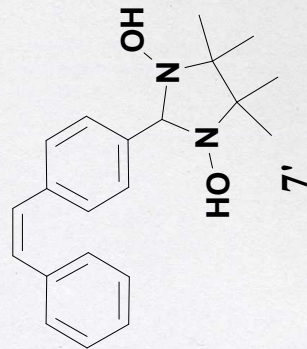


cis-diol-Stilbene



DFTL E  
 COMNT  
 DATIM  
 EXMOD  
 OBNUC  
 OBFRO  
 OBSET  
 OBFIN  
 POINT  
 FREQU  
 CLPNT  
 TODAT  
 CLFRQ  
 SCANS  
 ACQTM  
 PD  
 PW1  
 PW2  
 PW3  
 P11  
 P12  
 P13  
 IRNUC  
 CTEMP  
 SLYNT  
 EXREF  
 CLEXR  
 RGAIN

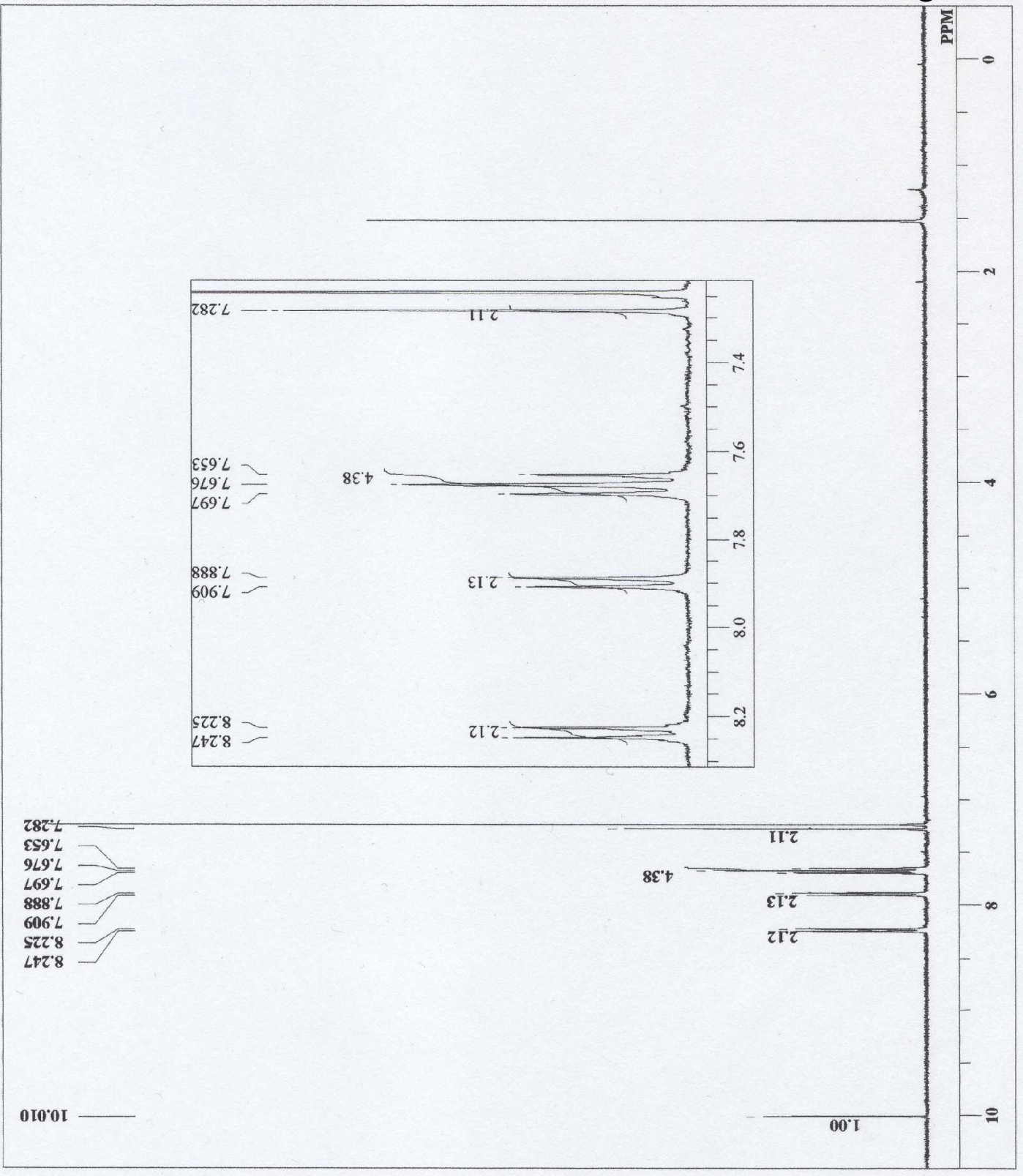
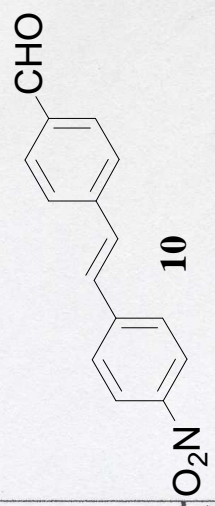
cis-diol-data-cosy1-1125.als  
 cis-diol-Stilbene  
 Fri Nov 25 10:31:51 2005  
 cosy  
 1H  
 399.65 MHz  
 0.00 KHz  
 135368.70 Hz  
 512  
 513.90 Hz  
 512  
 256  
 513.90 Hz  
 4  
 0.9963 sec  
 1.2000 sec  
 11.00 usec  
 11.00 usec  
 10.00 usec  
 0.2500 msec  
 0.2500 msec  
 1.0000 msec  
 1H  
 21.2 c  
 DMSO  
 7.24 ppm  
 7.24  
 16





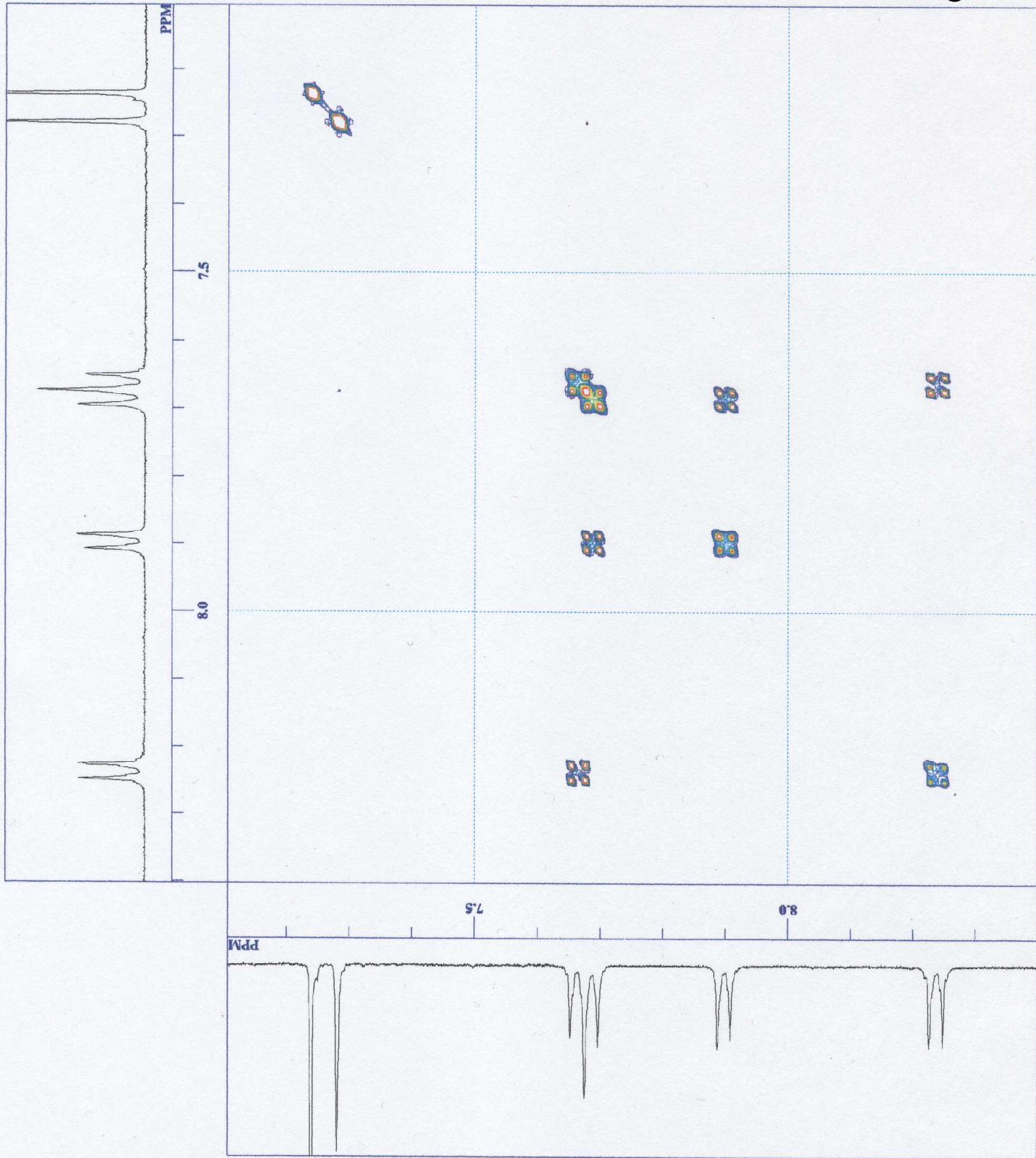
trans-CHO-Stilbene-NO2

DFILE \_DEFAULT.ALS  
COMNT trans-CHO-Stilbene-NO2  
DATIM Fri Feb 08 16:56:06 2008  
OBNUC 1H  
EXMOD non  
OBFRQ 399.65 MHz  
OBSET 0.00 KHz  
OBFIN 134500.00 Hz  
POINT 32768  
FREQU 5998.80 Hz  
SCANS 8  
ACQTM 5.4624 sec  
PD 1.0000 sec  
PW1 5.50 usec  
IRNUC 1H  
CTEMP 22.1 c  
SLVNT CDCL3  
EXREF 7.24 ppm  
BF 0.02 Hz  
RGAIN 27

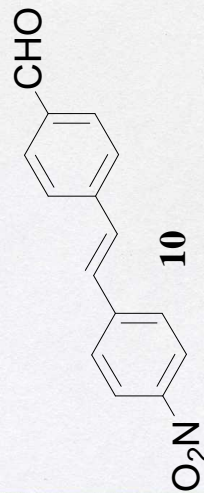




trans-CHO-Stilbene-NO2



DFILE trans-CHO-Stilbene-NO2\_data\_cesy.ak  
 COMNT trans-CHO-Stilbene-NO2  
 DATIM Fri Feb 08 17:21:47 2008  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBSFRQ 399.65 MHz  
 OBSSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135614.91 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 517.01 Hz  
 CLPNT 512  
 TODAT 128  
 CLFRQ 517.01 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 0.9903 sec  
 PD 0.9150 sec  
 PW1 11.00 usec  
 PW2 11.00 usec  
 PW3 10.00 usec  
 P11 0.2500 msec  
 P12 0.2500 msec  
 P13 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 22.0 c  
 SLVNT CDCL3  
 EXREF 7.24 ppm  
 CLEXR 7.24  
 RGAIN 27

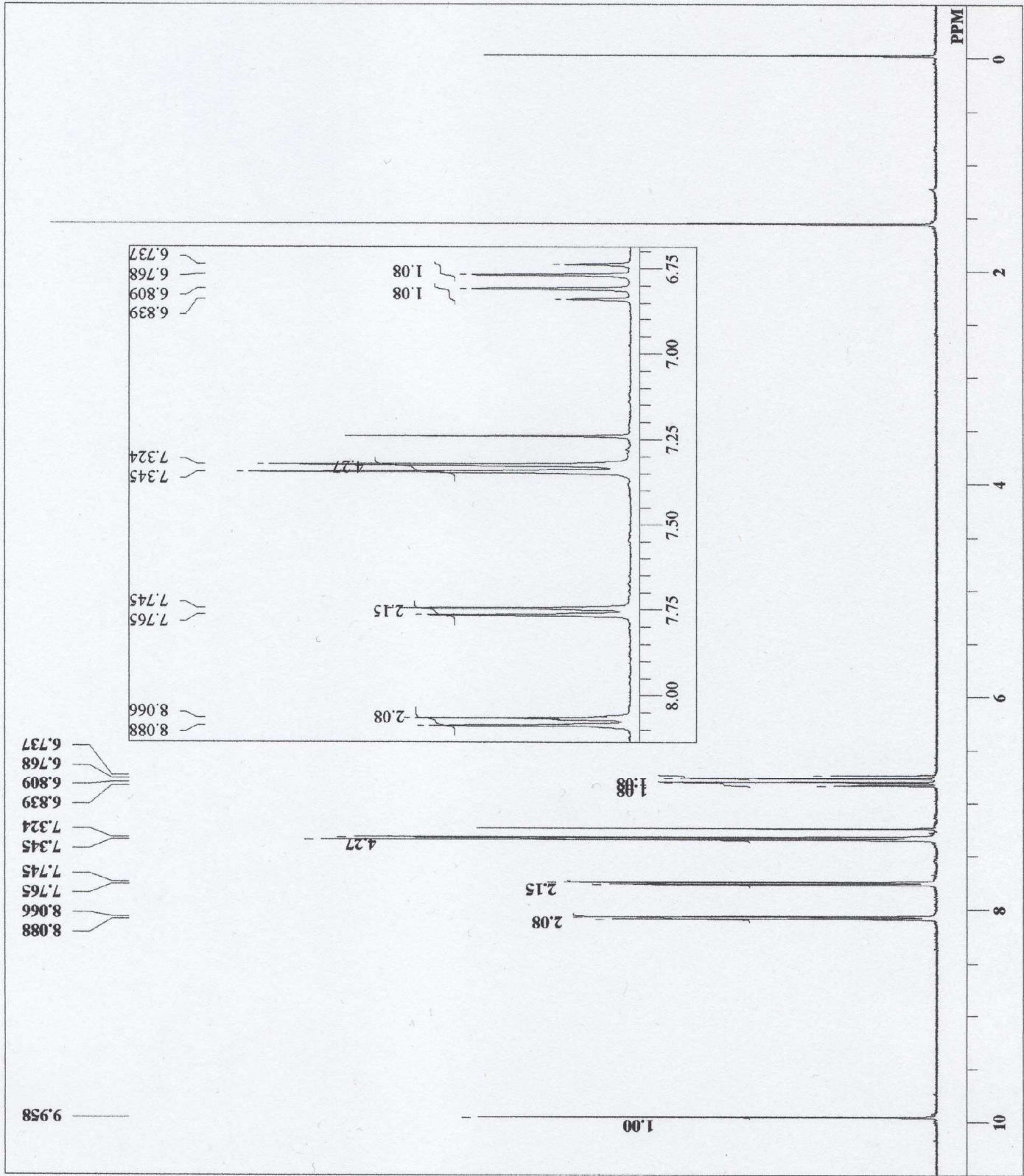
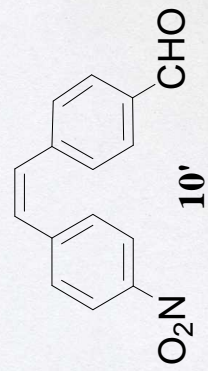




**cis-CHO-Stilbene-NO2**

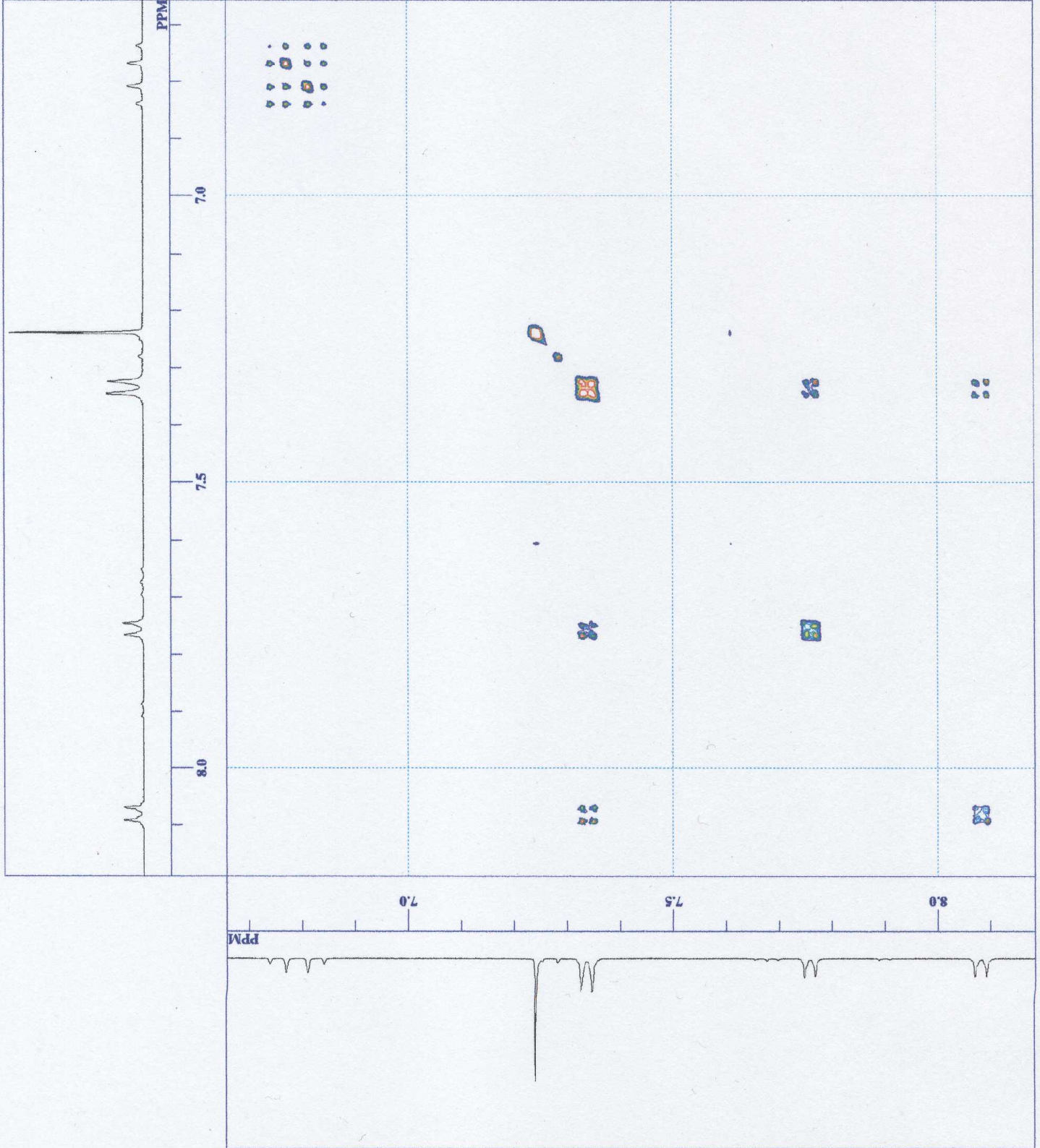
cis-CHO-stilbene-NO2, <<f, >>.als  
 cis-CHO-Stilbene-NO2  
 Mon Jul 23 15:15:00 2007

DFILE  
 COMNT  
 DATIM  
 OBNUC 1H  
 EXMOD non  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSET 0.00 KHz  
 OBFIN 134500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 5998.80 Hz  
 SCANS 8  
 ACQTM 5.4624 sec  
 PD 1.0000 sec  
 PW1 5.50 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 24.7 c  
 SLVNT CDCL3  
 EXREF 7.24 ppm  
 BF 0.02 Hz  
 RGAIN 21

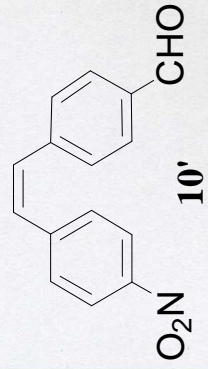




cis-CHO-Stilbene-NO2



DRILE NO2-Stilbene-CHO cosy\_data.als  
 COMNT cis-CHO-Stilbene-NO2  
 DATIM Sun Jul 01 16:38:54 2007  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSST 0.00 KHz  
 OBFIN 135482.50 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 612.18 Hz  
 CLPNT 256  
 TODAT 128  
 CLFRQ 612.18 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 0.8364 sec  
 PD 0.1640 sec  
 PW1 11.00 usec  
 PW2 11.00 usec  
 PW3 10.00 usec  
 PH 0.2500 msec  
 PIZ 0.2500 msec  
 PE 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 22.5 c  
 SLYNT CDCL3  
 EXREF 7.24 ppm  
 CLEXR 7.24  
 RGAIN 24



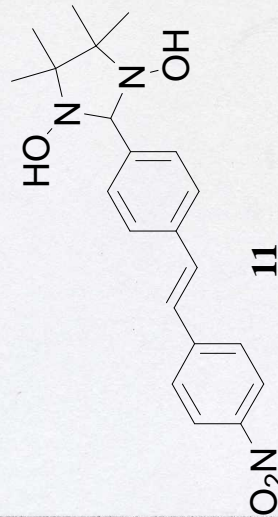
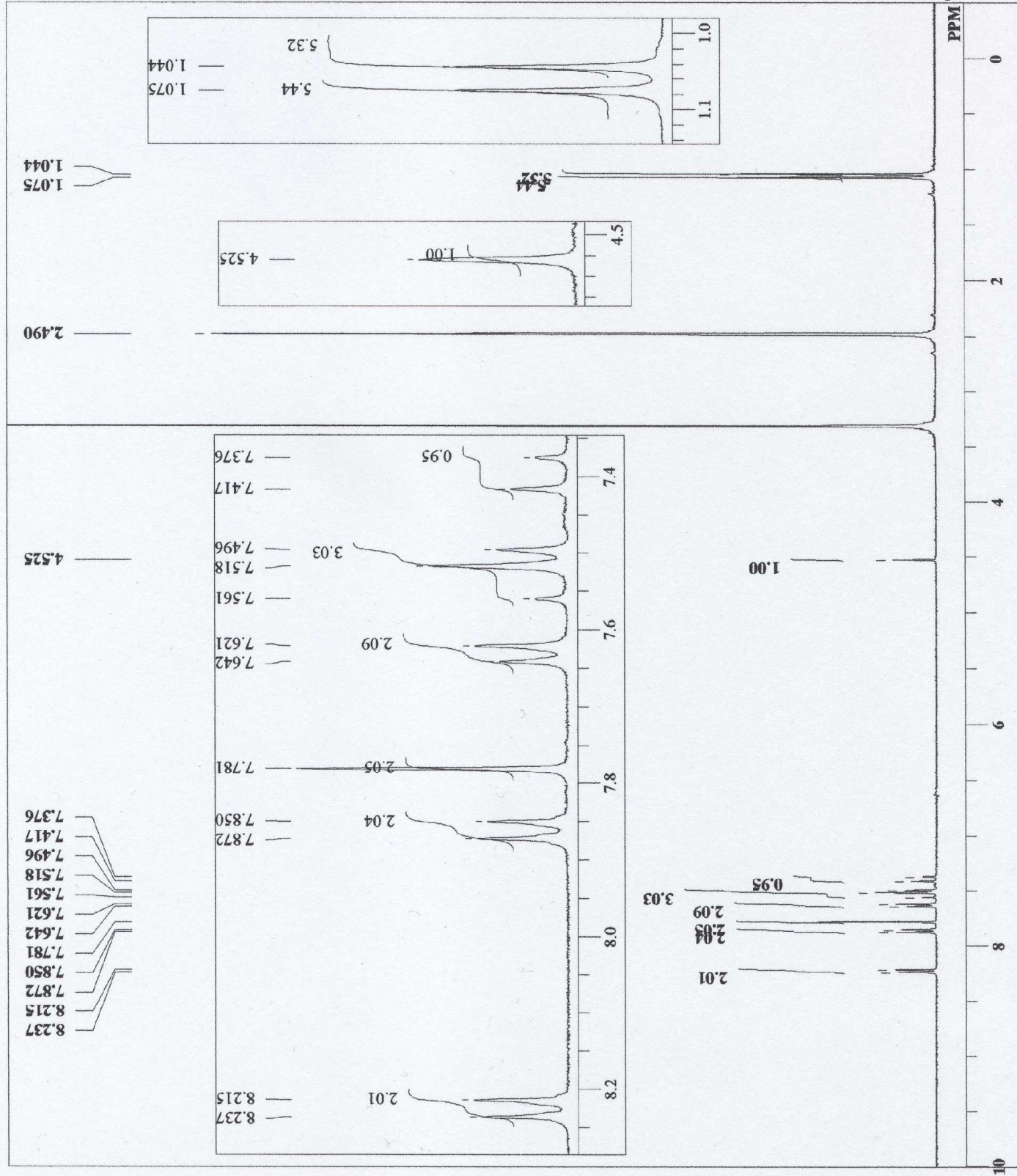


trans-diol-Stilbene-NO2

trans-diol non DMSO\_070112.al  
 trans-diol-Stilbene-NO2  
 Sat Jan 12 14:30:07 2008

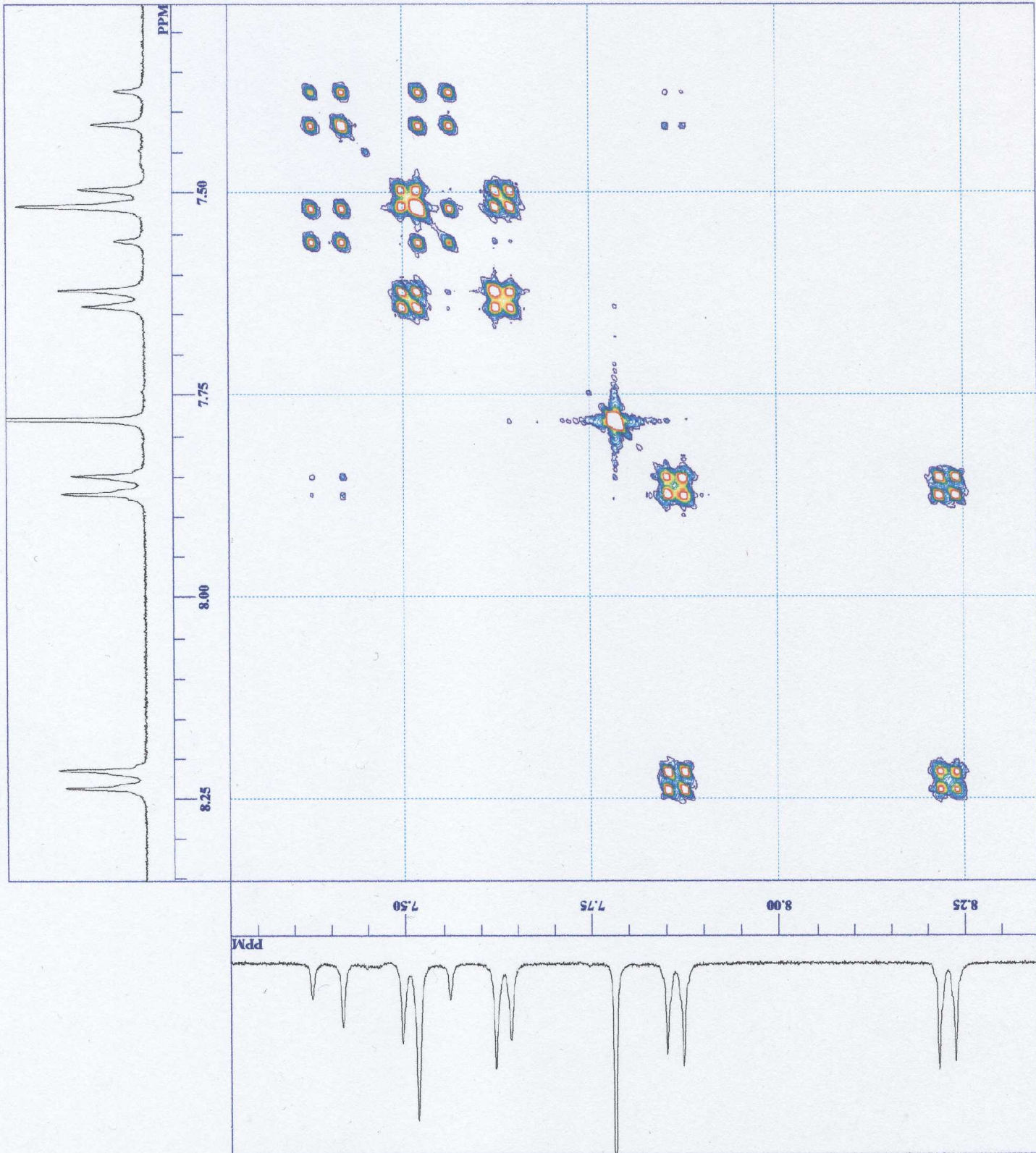
DFILE  
 COMNT  
 DATIM  
 OBNUC  
 EXMOD  
 OBFREQ  
 OBSSET  
 OBFIN  
 POINT  
 FREQU  
 SCANS  
 ACQTM  
 PD  
 PW1  
 IRNUC  
 CTEMP  
 SLVNT  
 EXREF  
 BF  
 RGAIN

1H  
 non  
 399.65 MHz  
 0.00 KHz  
 134500.00 Hz  
 32768  
 5998.80 Hz  
 8  
 5.4624 sec  
 1.0000 sec  
 5.50 usec  
 1H  
 24.6 c  
 DMSO  
 2.49 ppm  
 0.02 Hz  
 20

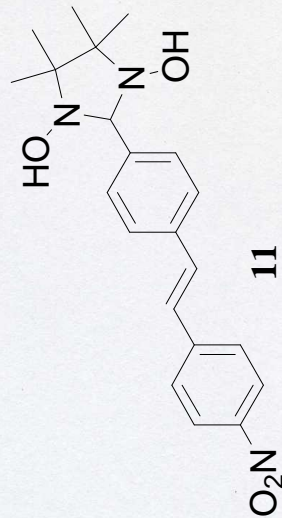




trans-diol-Stilbene-NO2



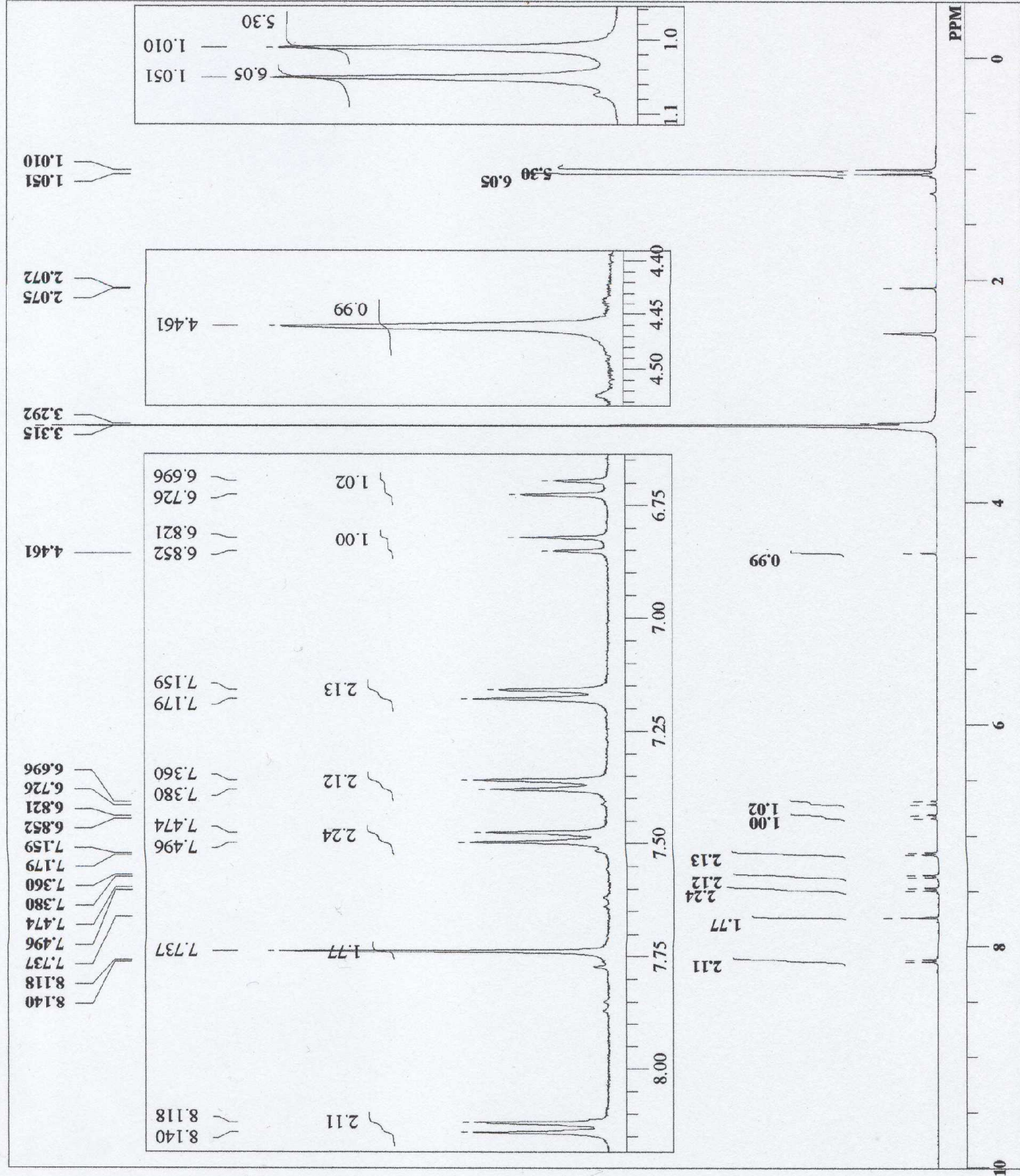
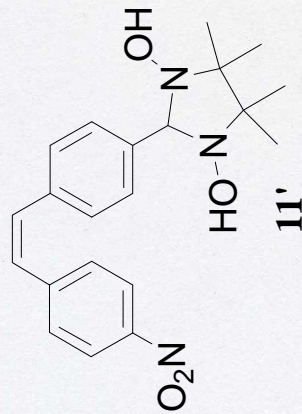
DFILE trans-diol\_data\_cosy\_DMSO\_070112.a  
 COMINT trans-diol-Stilbene-NO2  
 DATIM Sat Jan 12 14:59:47 2008  
 EXMOD cosy  
 OBRNUC 1H  
 OBFREQ 399.65 MHz  
 OBSSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135630.81 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 433.90 Hz  
 CLPNT 512  
 TODAT 128  
 CLFRQ 433.90 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 1.1800 sec  
 PD 0.9150 sec  
 PW1 11.00 usec  
 PW2 11.00 usec  
 PW3 10.00 usec  
 P11 0.2500 msec  
 P12 0.2500 msec  
 P13 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 24.4 c  
 SLVNT DMSO  
 EXREF 2.49 ppm  
 CLEXR 2.49  
 RGAIN 20





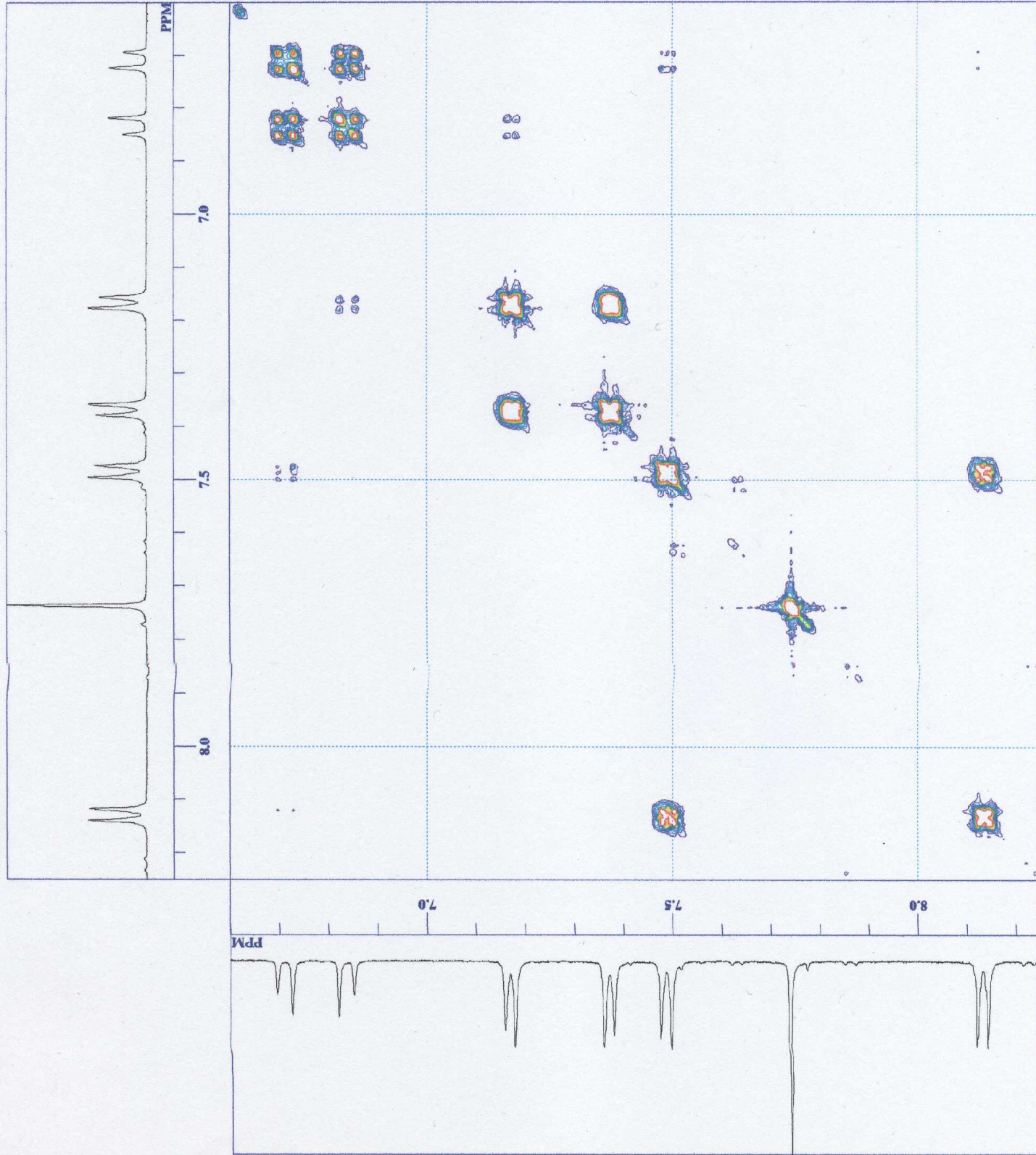
cis-diol-Stilbene-NO2

DFILE cis-diol\_non\_DMSO.als  
 COMNT cis-diol-Stilbene-NO2  
 DATIM Tue Nov 06 18:01:18 2007  
 OBNUC 1H  
 EXMOD non  
 OBFREQ 399.65 MHz  
 OBSSET 0.00 KHz  
 OBBIN 134500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 5998.80 Hz  
 SCANS 16  
 ACQTM 5.4624 sec  
 PD 1.0000 sec  
 PW1 5.50 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 26.1 c  
 DMSO  
 SLVNT  
 EXREF 2.49 ppm  
 BF 0.12 Hz  
 RGAIN 20

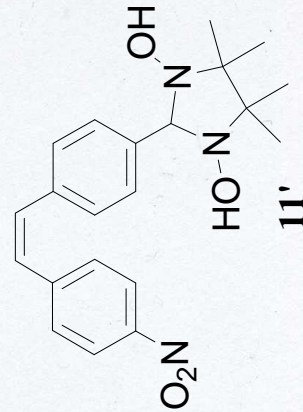




cis-diol-Stilbene-NO2



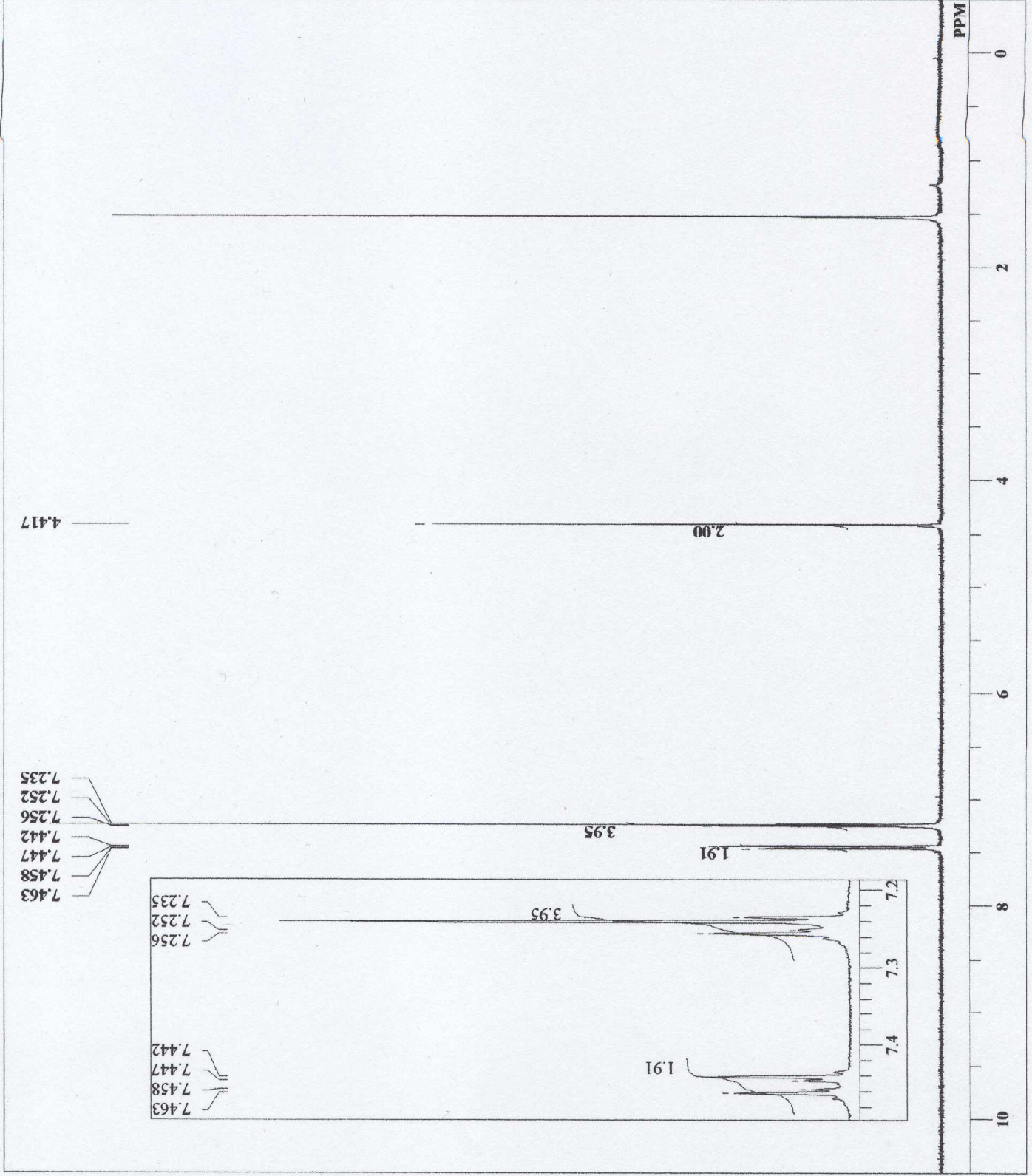
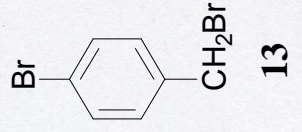
DFILE cis\_diol\_cosy\_DMSO\_data.als  
 COMNT cis-diol-Stilbene-NO2  
 DATIM Tue Nov 06 18:25:49 2007  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSFREQ 0.00 KHz  
 OBSSET 135478.30 Hz  
 OBFIN 512  
 POINT 659.98 Hz  
 FREQ 128  
 CLPNT 659.98 Hz  
 TODAT 4  
 CLFRQ 0.7758 sec  
 SCANS 0.9150 sec  
 ACQTM 11.00 usec  
 PD 11.00 usec  
 PW1 10.00 usec  
 PW2 0.2500 msec  
 PW3 1.0000 msec  
 PH 1H  
 PI2 26.1 c  
 PI3 DMSO  
 IRNUC 2.49 ppm  
 CTEMP 2.49  
 SLYNT 20  
 EXREF  
 CLEXR  
 RGAIN





Br-Ph-CH2Br

DFILE Br-Ph-CH2Br.als  
COMNT Br-Ph-CH2Br  
DATIM Thu May 25 20:52:23 2006  
OBNUC 1H  
EXMOD non  
OBFRQ 399.65 MHz  
OBSET 0.00 KHz  
OBFIN 134500.00 Hz  
POINT 32768  
FREQU 5998.80 Hz  
SCANS 8  
ACQTM 5.4624 sec  
PD 1.0000 sec  
PW1 5.50 usec  
IRNUC 1H  
CTEMP 24.0 c  
SLVNT CDCL3  
EXREF 7.24 ppm  
BF 0.05 Hz  
RGAIN 24





CHO-Ph-OTBS

CHO-Ph-OTBS 070405.als

CHO-Ph-OTBS

Thu Apr 05 11:57:20 2007

1H  
non

399.65 MHz

0.00 KHz

134500.00 Hz

32768

5998.80 Hz

4

5.4624 sec

1.0000 sec

5.50 usec

1H

21.8 c

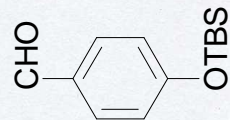
CDCL3

7.24 ppm

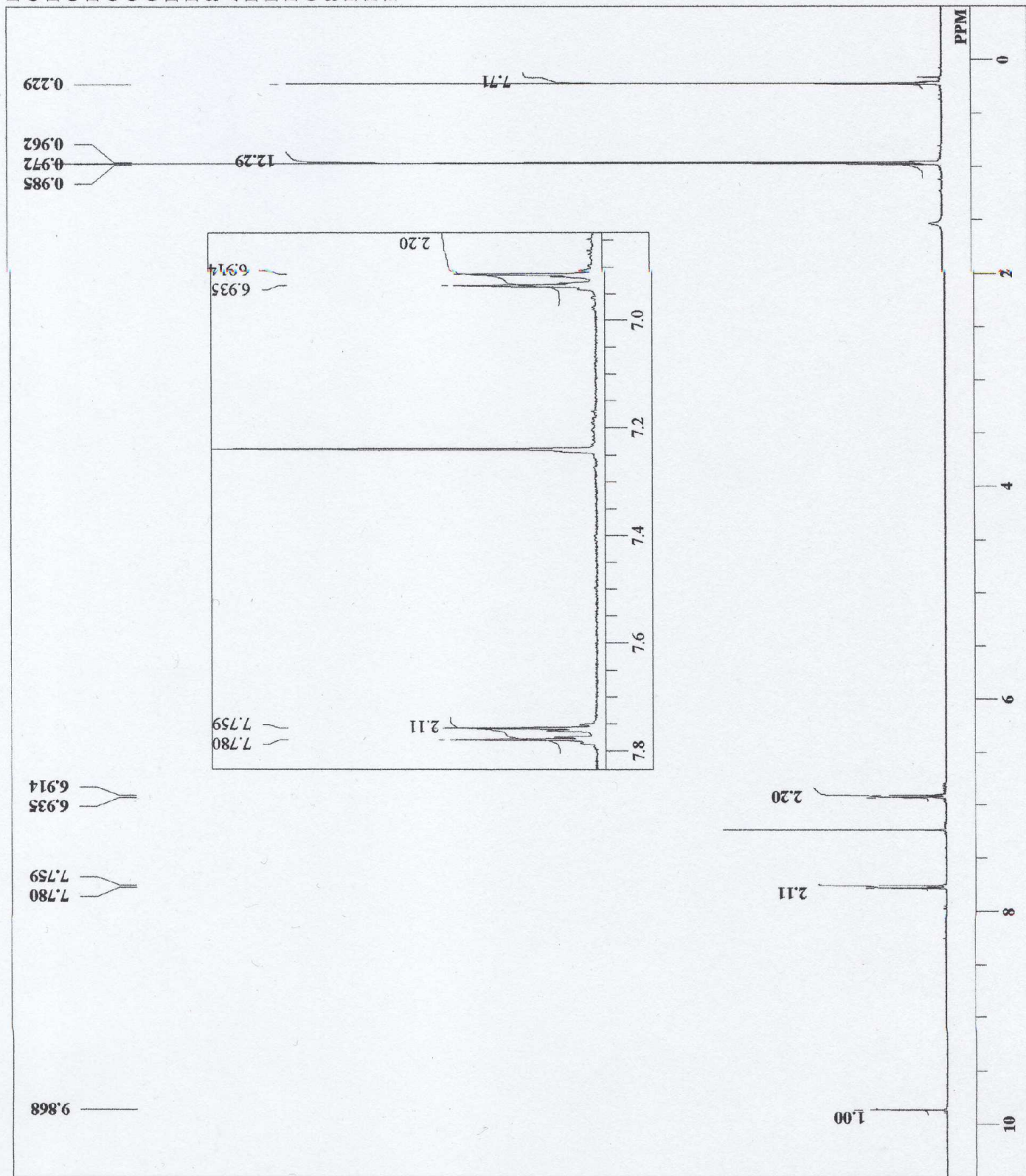
0.02 Hz

19

DFILE  
COMNT  
DATIM  
OBNUC  
EXMOD  
OBFREQ  
OBSET  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PW1  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
BF  
RGAIN



16



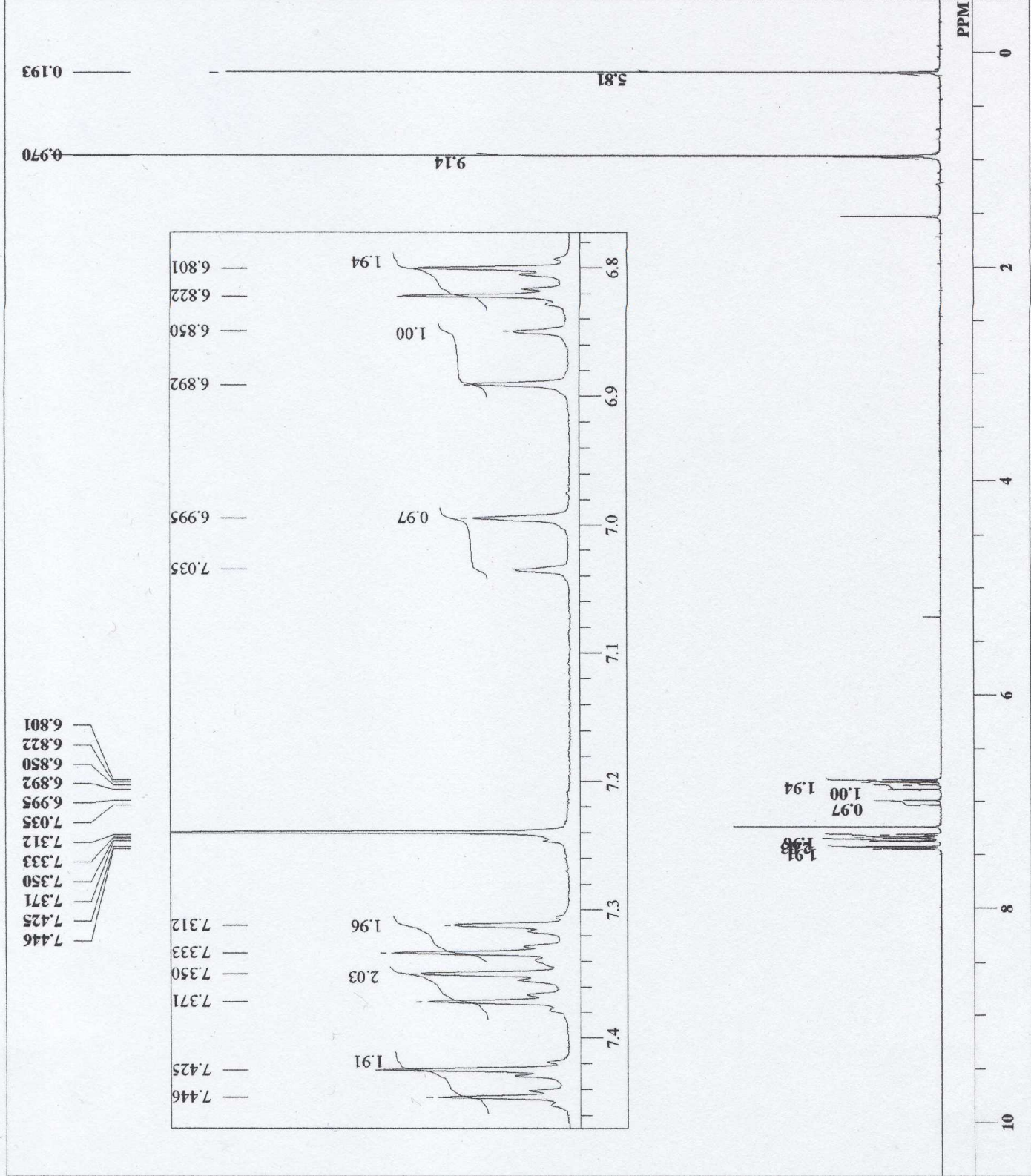


trans-Br-Stilbene-OTBS

trans-Br-stilbene-OTBS1204\_not  
 trans-Br-Stilbene-OTBS  
 Mon Dec 04 20:30:17 2006

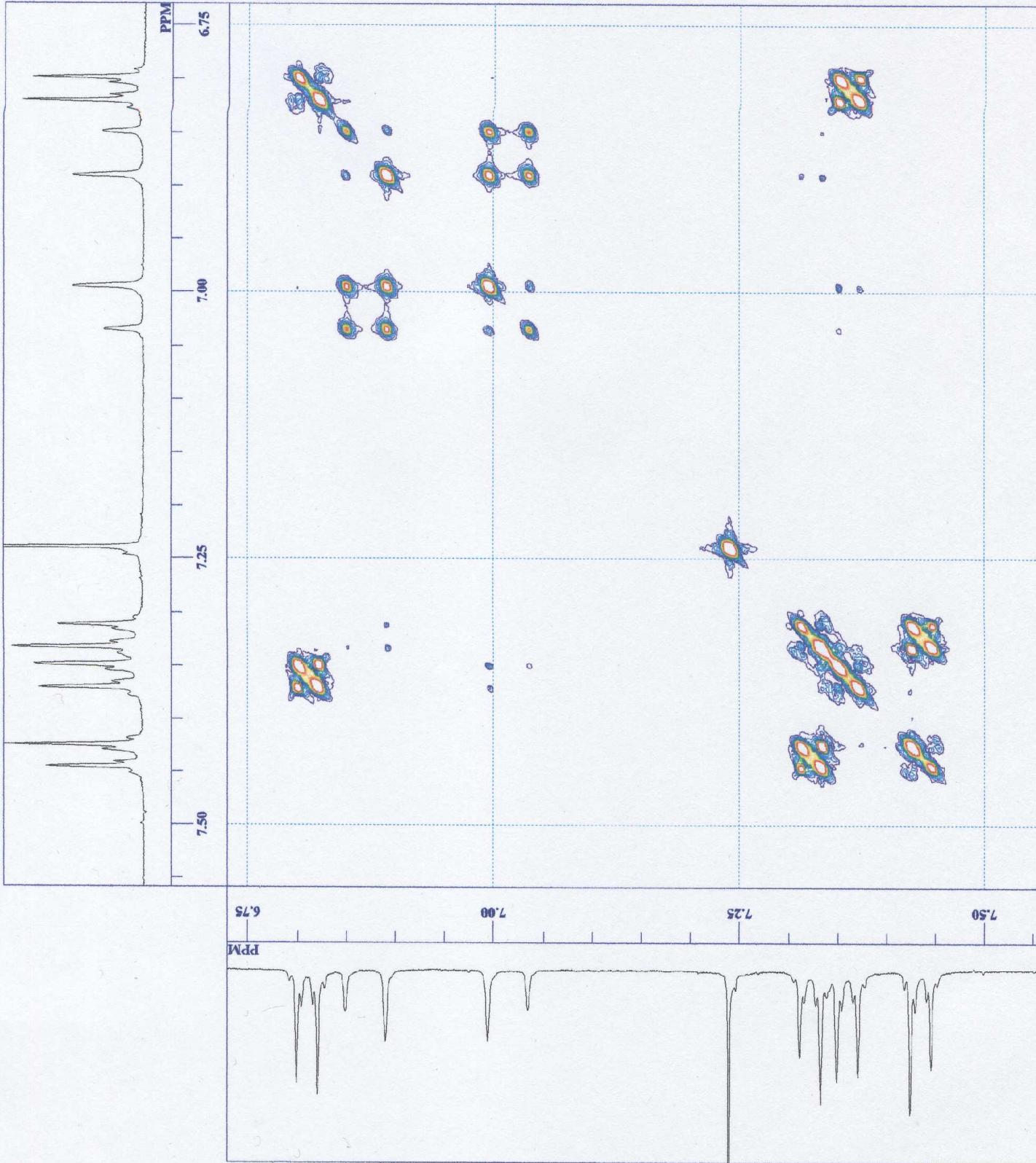
1H non  
 399.65 MHz  
 0.00 KHz  
 134500.00 Hz  
 32768  
 5998.80 Hz  
 8  
 5.4624 sec  
 1.0000 sec  
 5.50 usec  
 1H  
 22.1 c  
 CDCL3  
 7.24 ppm  
 0.02 Hz  
 19

DFILE  
 COMNT  
 DATIM  
 OBNUC  
 EXMOD  
 OBFRQ  
 OBSET  
 OBFIN  
 POINT  
 FREQU  
 SCANS  
 ACQTM  
 PD  
 PW1  
 IRNUC  
 CTEMP  
 SLVNT  
 EXREF  
 BF  
 RGAIN



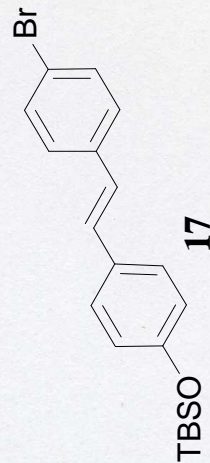


trans-Br-Stilbene-OTBS



DEFILE  
COMINT  
DATIM  
EXMOD  
OBNUC  
OBFRQ  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
CLPNT  
TODAT  
CLFRQ  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PW1  
PW2  
PW3  
P11  
P12  
P13  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
CLEXR  
RGAIN

trans-Br-stilbene-OTBS1204\_data\_cosy  
trans-Br-Stilbene-OTBS  
Mon Dec 04 21:00:52 2006  
cosy  
1H  
399.65 MHz  
0.00 KHz  
135371.41 Hz  
512  
331.20 Hz  
512  
128  
331.20 Hz  
4  
1.5459 sec  
0.9150 sec  
5.50 usec  
5.50 usec  
10.00 usec  
0.2500 msec  
0.2500 msec  
1.0000 msec  
1H  
22.3 c  
CDCl3  
7.24 ppm  
7.24  
19





**cis-Br-Stilbene-OTBS**

DFILE cis-Br-stilbene-OTBS1204\_non.a

COMNT cis-Br-Stilbene-OTBS

DATIM Mon Dec 04 19:32:42 2006

OBNUC 1H

EXMOD non

OBFREQ 399.65 MHz

OBSSET 0.00 KHz

OBFIN 134500.00 Hz

POINT 32768

FREQU 5998.80 Hz

SCANS 8

ACQTM 5.4624 sec

PD 1.0000 sec

PW1 5.50 usec

IRNUC 1H

CTEMP 21.8 c

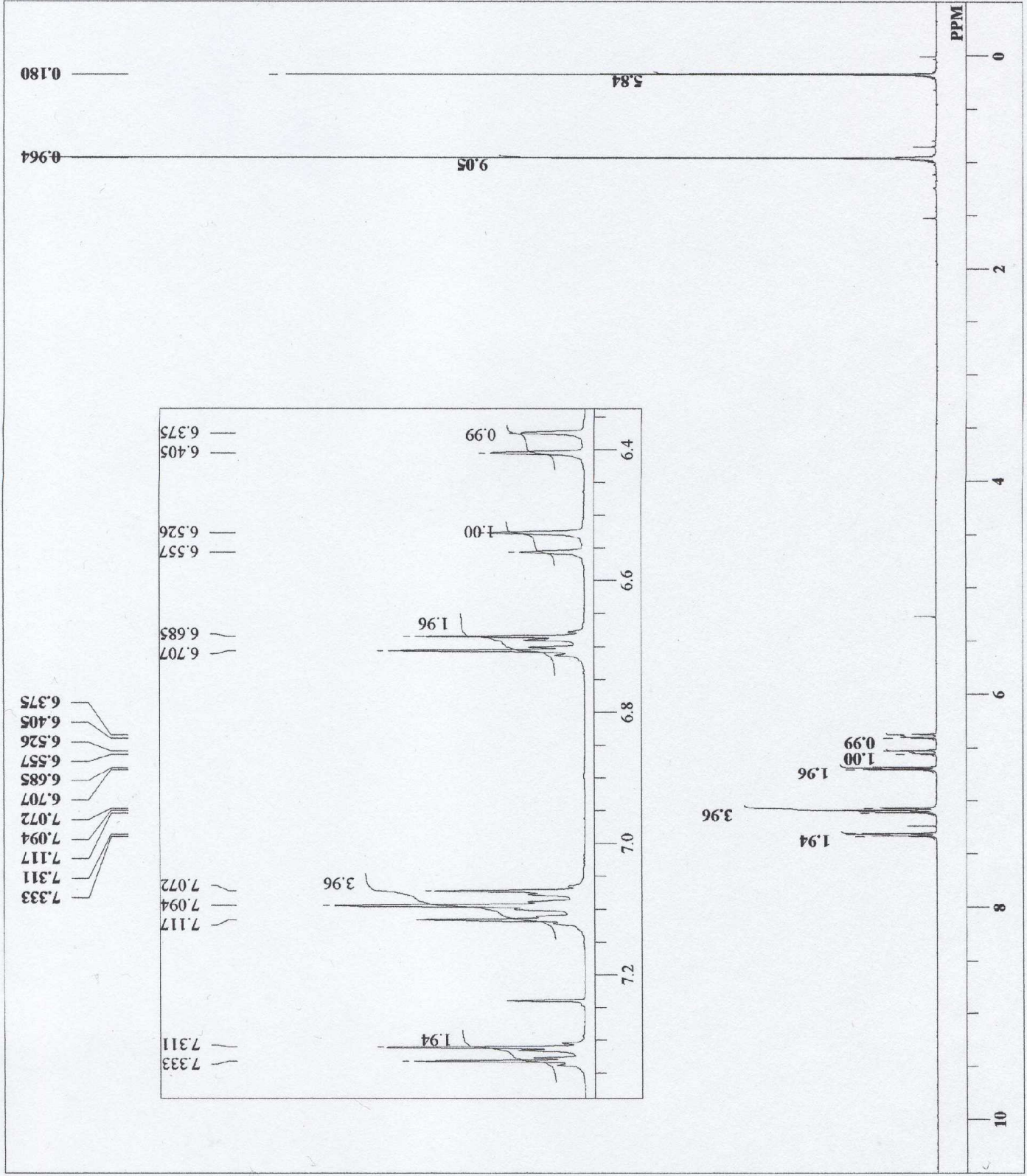
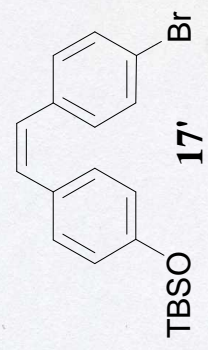
SLVNT CDCL3

EXREF 7.24 ppm

BF 0.02 Hz

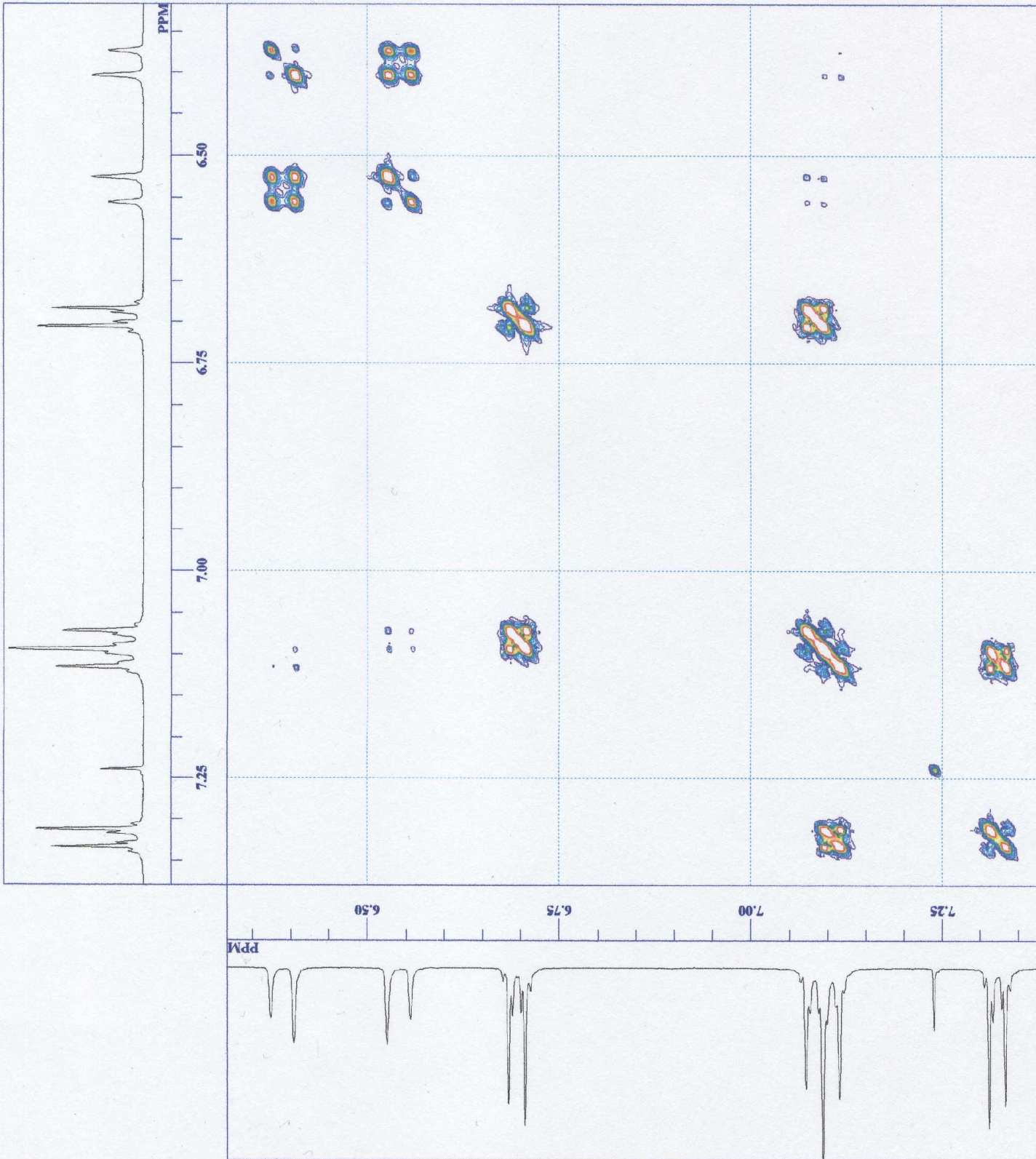
RGAIN 13

DFILE  
COMNT  
DATIM  
OBNUC  
EXMOD  
OBFREQ  
OBSSET  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PW1  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
BF  
RGAIN

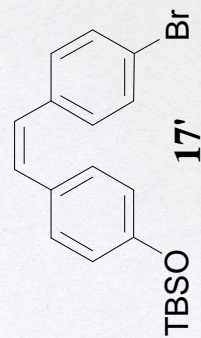




cis-Br-stilbene-OTBS



DEFILE cis-Br-stilbene-OTBS1204\_data\_cesy.a  
 COMINT cis-Br-stilbene-OTBS  
 DATIM Mon Dec 04 20:01:59 2006  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFREQ 399.65 MHz  
 OBSSET 0.00 KHz  
 OBFIN 135253.00 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 424.50 Hz  
 CLPNT 512  
 TODAT 128  
 CLFRQ 424.50 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 1.2061 sec  
 PD 0.9150 sec  
 PW1 5.50 usec  
 PW2 5.50 usec  
 PW3 10.00 usec  
 P11 0.2500 msec  
 P12 0.2500 msec  
 P13 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 21.6 c  
 SLVNT CDCL3  
 EXREF 7.24 ppm  
 CLEXR 7.24  
 RGAIN 13

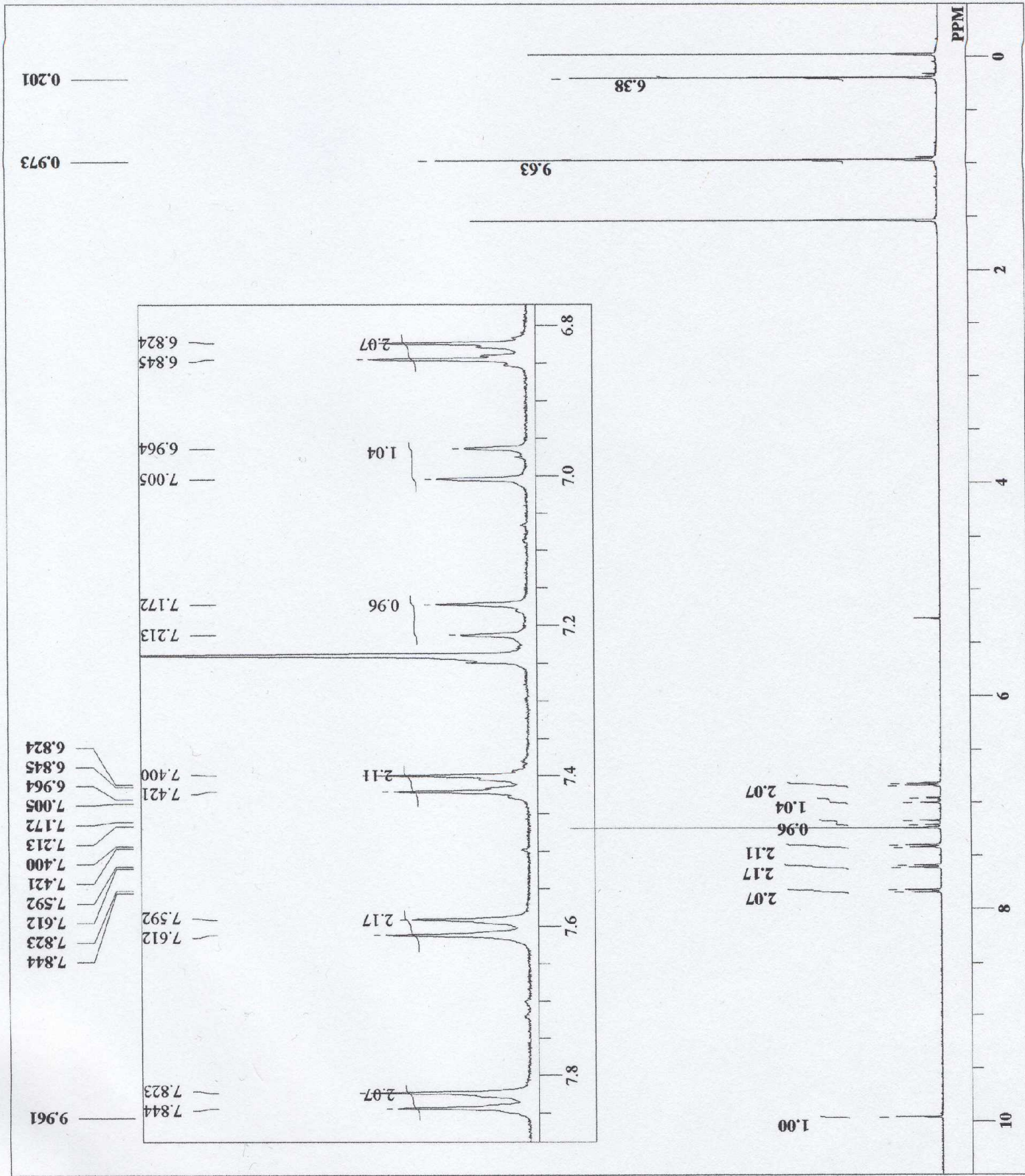




trans-CHO-Stilbene-OTBS

DFILE trans-CHO-Stilbene-OTBS\_non.  
 COMNT trans-CHO-Stilbene-OTBS  
 DATIM Tue May 29 20:00:12 2007  
 OBNUC 1H  
 EXMOD non

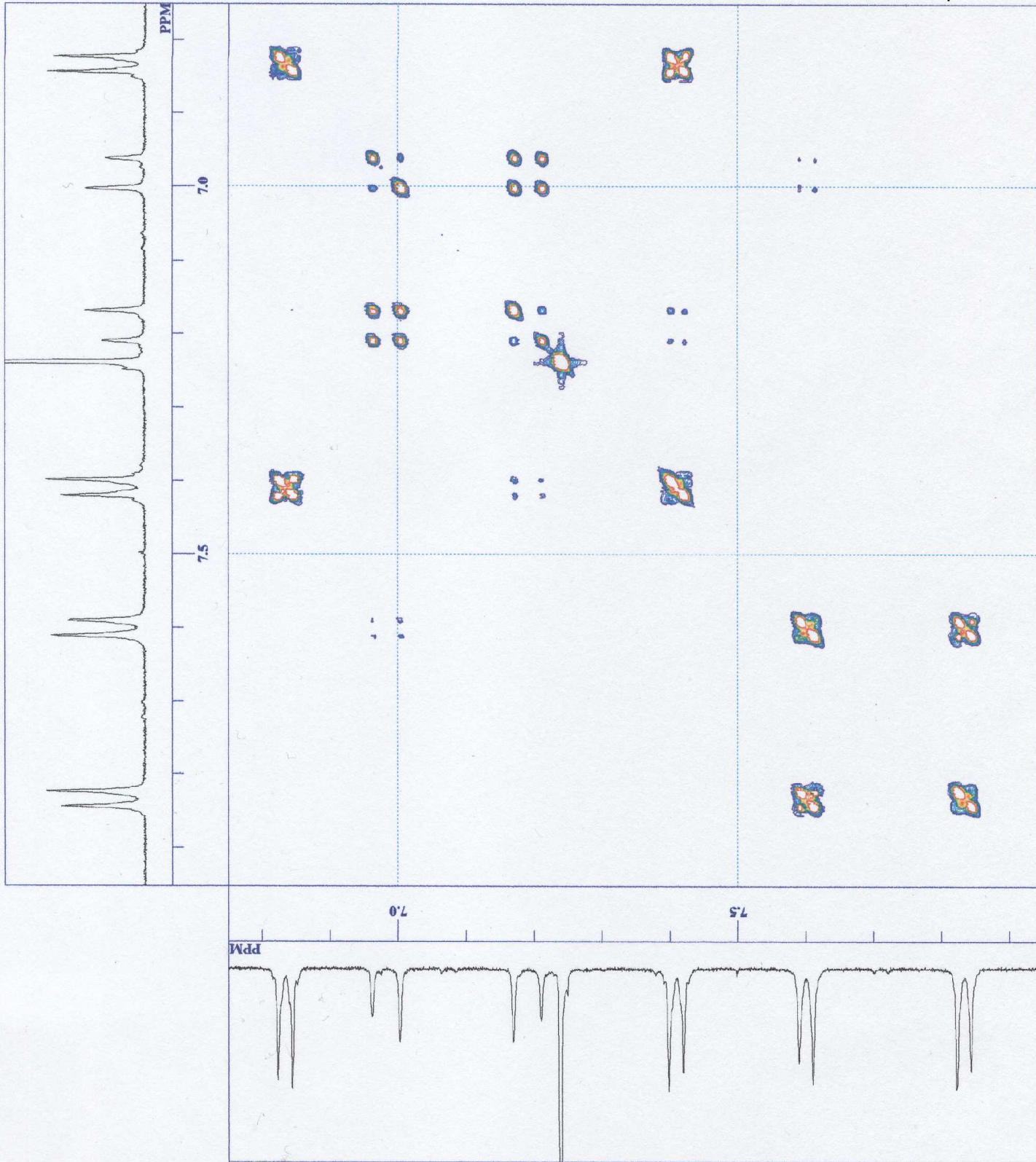
OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSST 0.00 KHz  
 OBFIN 134500.00 Hz  
 POINT 32768  
 FREQU 5998.80 Hz  
 SCANS 16  
 ACQTM 5.4624 sec  
 PD 1.0000 sec  
 PW1 5.50 usec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 21.4 c  
 SLVNT CDCL3  
 EXREF 7.24 ppm  
 BF 0.02 Hz  
 RGAIN 22



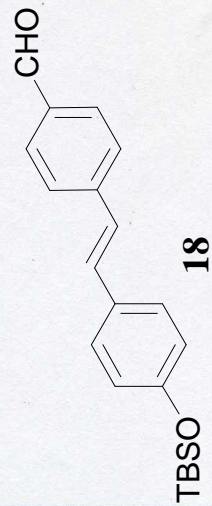
TBSO 18



trans-CHO-Stilbene-OTBS



DFFLE trans-CHO-Stilbene-OTBS1019\_data\_c  
 COMNT trans-CHO-Stilbene-OTBS  
 DATIM Fri Oct 19 17:43:53 2007  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFRQ 399.65 MHz  
 OBSST 0.00 KHz  
 OBFIN 135453.59 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 479.59 Hz  
 CLPNT 256  
 TODAT 128  
 CLFRQ 479.59 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 1.0676 sec  
 PD 0.9150 sec  
 PW1 5.50 usec  
 PW2 5.50 usec  
 PW3 10.00 usec  
 PH 0.2500 msec  
 PI2 0.2500 msec  
 PI3 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 25.9 c  
 SLVNT CDCl3  
 EXREF 7.24 ppm  
 CLEXR 7.24  
 RGAIN 23



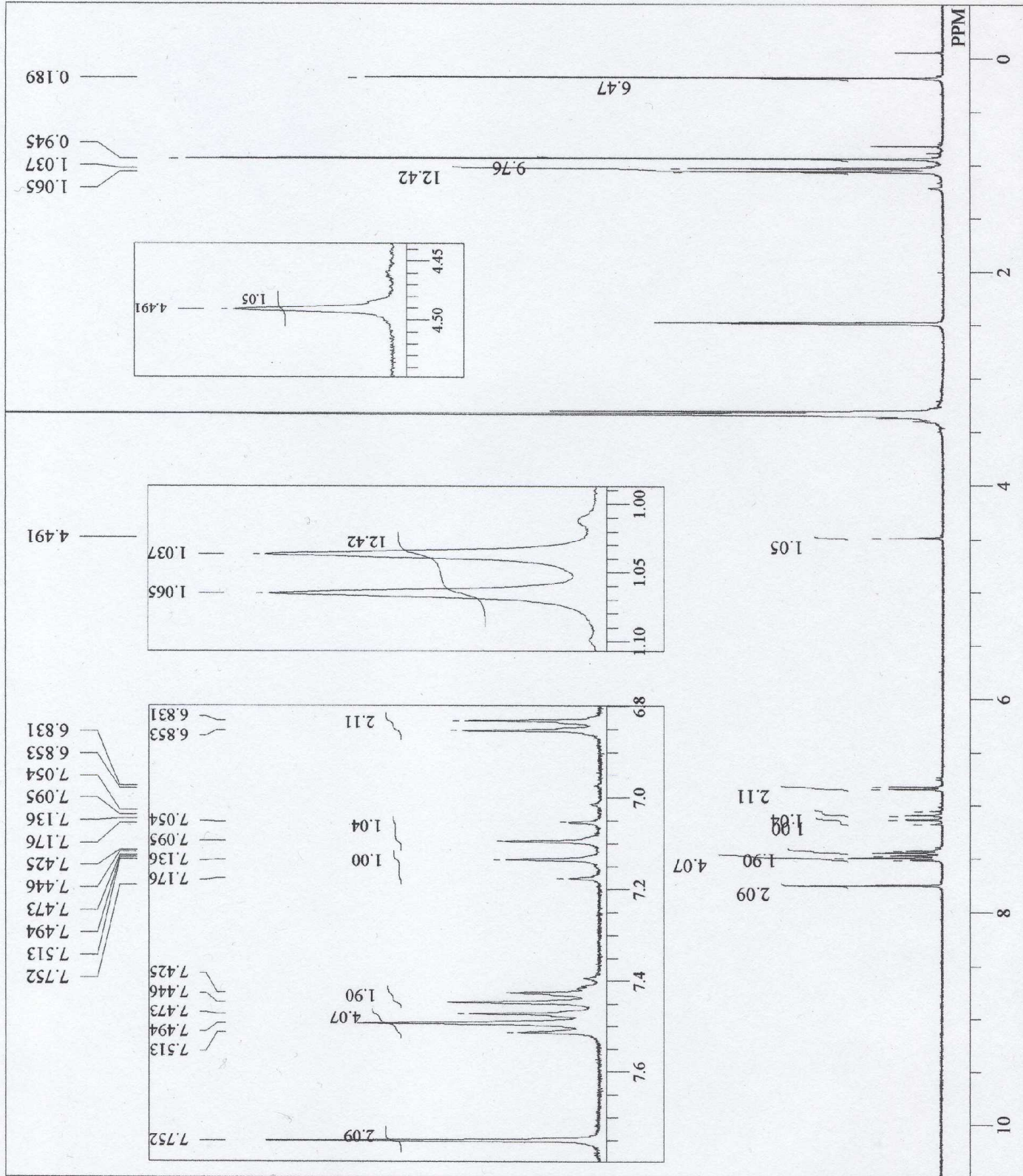
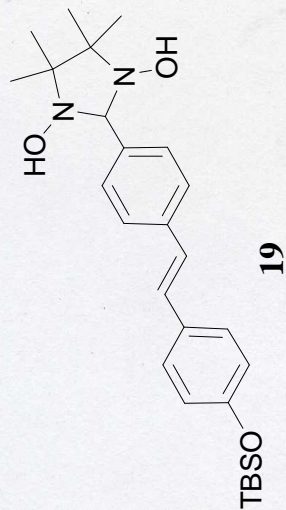


trans-diol-Stilbene-OTBS

0531diol\_DMSO\_non.als  
trans-diol-Stilbene-OTBS  
Thu May 31 11:42:40 2007

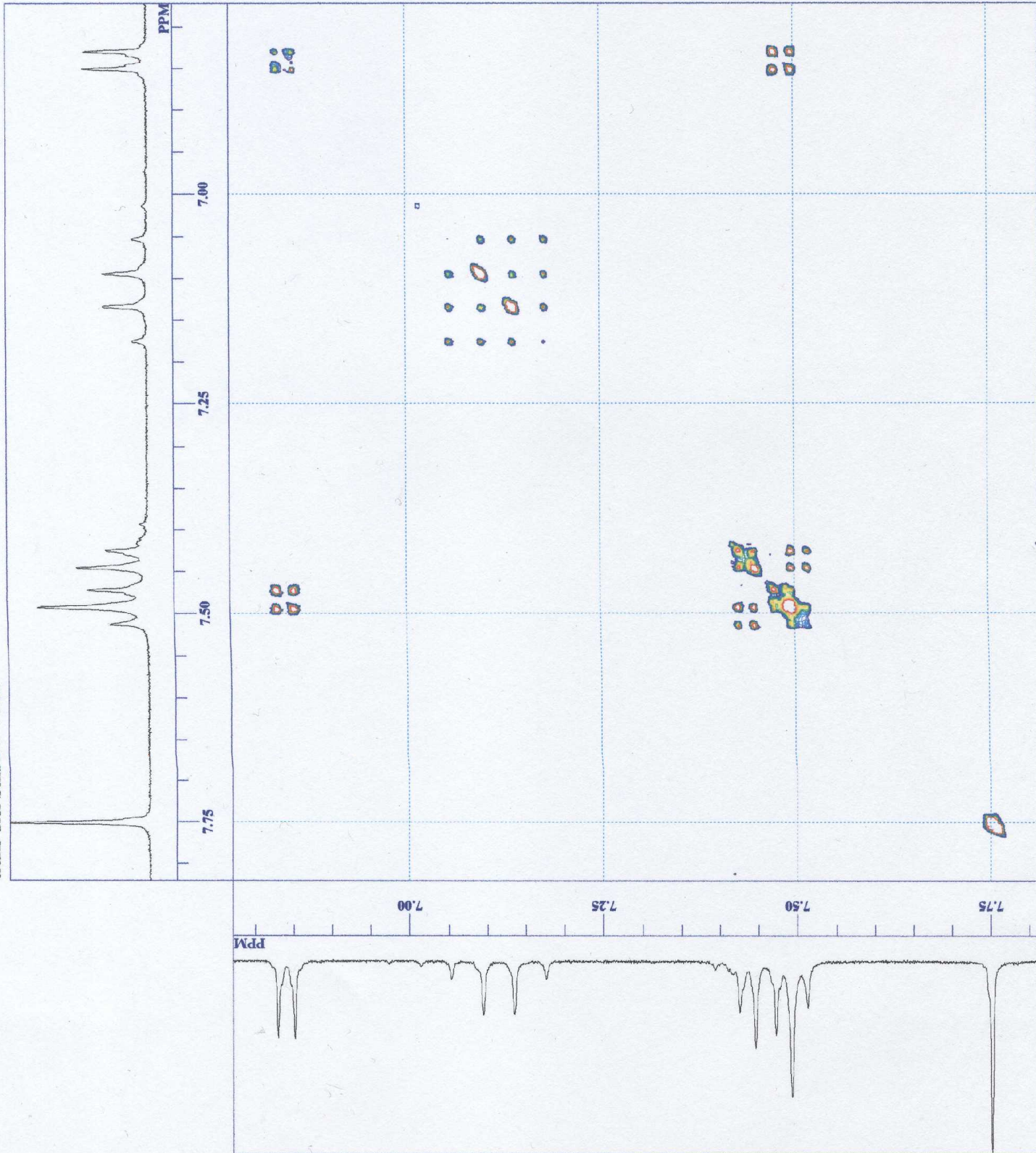
DFILE  
COMNT  
DATIM  
OBNUC  
EXMOD  
OBFRQ  
OBSET  
OBFIN  
POINT  
FREQU  
SCANS  
ACQTM  
PD  
PW1  
IRNUC  
CTEMP  
SLVNT  
EXREF  
BF  
RGAIN

1H  
non  
399.65 MHz  
0.00 KHz  
134500.00 Hz  
32768  
5998.80 Hz  
16  
5.4624 sec  
1.0000 sec  
5.50 usec  
1H  
22.1 c  
DMSO  
2.49 ppm  
0.02 Hz  
17

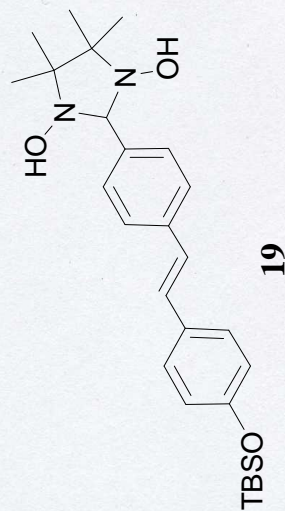




trans-diol-Stilbene-OTBS



DFTL 0531diol DMSO cosy data.als  
 COMNT trans-diol-Stilbene-OTBS  
 DATIM Thu May 31 12:15:10 2007  
 EXMOD cosy  
 OBNUC 1H  
 OBFRO 399.65 MHz  
 OBSST 0.00 KHz  
 OBFIN 135424.30 Hz  
 POINT 512  
 FREQU 418.90 Hz  
 CLPNT 256  
 TODAT 128  
 CLFRQ 418.90 Hz  
 SCANS 4  
 ACQTM 1.2222 sec  
 PD 0.9150 sec  
 PW1 11.00 usec  
 PW2 11.00 usec  
 PW3 10.00 usec  
 PH 0.2500 msec  
 PI2 0.2500 msec  
 PI3 1.0000 msec  
 IRNUC 1H  
 CTEMP 22.8 c  
 SLVNT DMSO  
 EXREF 2.49 ppm  
 CLEXR 2.49  
 RGAIN 17



## 参考文献

- 1) 杉本豊成, 電子系有機固体, 日本化学会(1998).
- 2) 菅原正, 役立つ分子をデザインする, 物質(もの)とはその機能と変換, 30-45 (1997).
- 3) Y.Hosokoshi, M.Tamura, K.Nozaawa, S.Suzuki, M.Kinoshita, H.Sawa, and R.Kato, *Synth. Met.*, **71**, 1795-1976(1995).
- 4) 須藤啓介, 2005 年度修士論文(2006).
- 5) 桜井弘, ESR スペクトルの実際(1989).
- 6) 小林健佑, 2003 年度修士論文(2004).
- 7) 能勢宏, 佐藤徹哉, 磁気物性の基礎, 裳華房(1997).
- 8) 大川尚士, 磁性の化学, 朝倉書店(2004).
- 9) A.Caneschi, D.Gatteschi, P.Rey, and R.Sessoli, *Inorg. Chem.*, **30**, 3936-3941(1991).
- 10) A.Caneschi, D.Gatteschi, J.Pierre Renard, P.Rey, and R.Sessoli, *Inorg. Chem.*, **28**, 1976-1980(1989).
- 11) A.Caneschi, D.Gatteschi, J.Pierre Renard, P.Rey, and R.Sessoli, *Inorg. Chem.*, **28**, 3314-3319(1989).
- 12) A.Caneschi, D.Gatteschi, P.Rey, and R.Sessoli, *Inorg. Chem.*, **27**, 1756-1761(1988).
- 13) T.Ise, T.Ishida, D.Hashizume, F.Iwasaki, and T.Nogami, *Inorg. Chem.*, **42**, 6106-6113(2003).
- 14) 市村義貴, 2004 年度修士論文(2005).

## 謝辞

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻の中村暢男教授には、本論文のみならず学生生活においても多大なご指導をいただきました。また、暖かい眼差しで見守っていただけたことをここに厚く御礼申し上げます。

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻の緒方啓典教授には、本論文の副査を担当していただくとともに、日頃からご指導いただき深く感謝致します。

法政大学工学部物質化学科の佐藤研究室、今井研究室、片岡研究室、緒方研究室の皆様には、質量分析、ESR 測定、分子軌道計算、X 線結晶構造解析、SQUID 測定等で本論文にご協力していただき深く感謝致します。

中村研究室の卒業生である江藤崇弘さん、須藤啓介さん、藤谷徳昌さん、小出泰之さん、西川裕平さんには研究において一から指導していただき、また、学生生活においてもお心をかけていただきましたことを心より感謝致します。そして、同期である清水朗君、柿沼純子さん、島田貴由君、渡邊恭子さんには研究のみならず日頃から多くの助言をいただきました。修士 1 年の金井孝一郎君、永岩秀樹君、橋本章平君、本橋隼君、吉村哲哉君、学部 4 年の安藤智昭君、川又友喜君、木俣絵美子さん、高木晶子さん、藤澤亮君、吉原裕美さん、両口奈穂さん、渡邊美岐さん、卒業生の小林弘侑君には暖かく接していただきました。他の研究室の皆様にもたくさんの助言をいただきました。皆様のおかげで楽しい研究生生活を過ごすことができました。

最後に、大学院進学を認めてくれて、研究生生活を見守って下さいました両親に心から感謝致します。

皆様のご支援なくしては本論文の完成はありませんでした。この場を借りて御礼申し上げます。

2008 年 3 月

浦口 玲子