法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-09

m - フェニレンビスアミノキシル誘導体の磁気特性の差異及びその遷移金属錯体の構造評価

藤谷, 徳昌 / FUJITANI, Noriaki

(発行年 / Year)

2006-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2006-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学(Hosei University)

2005 年度 修士論文

m-フェニレンビスアミノキシル誘導体の磁気特性の差異 及びその遷移金属錯体の構造評価

DIFFERENCE OF MAGNETIC PROPERTIES OF *m*-PHENYLENEBIS(AMINOXYL) DELIVATIVES AND STRUCTURAL EVALUATION OF THESE TRANSITION METAL COMPLEXES

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 04R2127

> フジタニノリアキ **藤谷徳昌**

目次

第1章序

- 1.1 研究背景
- 1.2 理論背景
- 1.3 本研究の目的
- 1.4 本論文の構成

第2章 5-[(9-アントリル)エチニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の合成

- 2.1 緒言
- 2.2 実験結果及び考察
- 2.3 結言

第3章 5-[(9-アントリル)エチニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の磁気特性

- 3.1 緒言
- 3.2 ESR 測定
- 3.3 X 線結晶構造解析
- 3.4 磁化率測定
- 3.5 結言

第4章 m-フェニレンビスアミノキシル誘導体の構造における磁気特性の差異

- 4.1 緒言
- 4.2 磁化率測定の比較
- 4.3 X 線結晶構造解析の比較
- 4.4 MO 計算による交換相互作用の検証
- 4.5 結言

第5章 5-[(9-アントリル)trans-エテニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の合成

- 5.1 緒言
- 5.2 分子軌道法による理論計算
- 5.3 実験結果及び考察
- 5.4 ESR 測定
- 5.5 磁化率測定
- 5.6 結言

第6章 m-フェニレンビスアミノキシル誘導体の遷移金属錯体の合成と磁気特性

- 6.1 緒言
- 6.2 遷移金属錯体理論
- 6.3 遷移金属錯体の合成結果及び考察
- 6.4 マンガン錯体
 - 6.4.1 マンガン錯体理論
 - 6.4.2 環状テトラマー{Mn(hfac)₂}₄·1₄
 - 6.4.3 $0 = 3 {Mn(hfac)_2}_2 \cdot 1_2$
 - 6.4.4 一次元鎖状{Mn(hfac)₂·**1**}_n
 - 6.4.5 環状ダイマー{Mn(hfac)₂}₂・2₂

- 6.5 コバルト錯体
 - 6.5.1 コバルト錯体理論
 - 6.5.2 ビスアミノキシル 1 と Co(hfac)2 の錯体の合成及び考察
- 6.6 銅錯体
 - 6.6.1 銅錯体理論
 - 6.6.2 ビスアミノキシル 1 と Cu(hfac)₂ の錯体化
- 6.7 結言

第7章 結

実験の部

参考文献

第1章

序

1.1 研究背景

磁石と言えば、鉄などの金属からなる物質を思い起こすのが普通であるが、近年、炭素や水素などの非金属元素のみからできている有機分子や、有機-無機ハイブリッド型錯体と呼ばれる物質でも、磁石になるものが見出されており、新しい学術領域を形成しつつある.

金属の場合, d 軌道や f 軌道に磁性を担う電子が局在している磁性原子が, 三次元的に配列し, かつ交換相互作用による協力現象によりスピンが平行に揃い磁性を発現する. それに対し, 有機分子を基本構成単位とする磁性体は, 通常, パウリの排他律に従い安定である共有結合の開裂や, 分子間の電子の授受で生成する遊離基(フリーラジカル)の不対電子に由来する磁気モーメントに着目している.

分子磁性体は一般に結晶性がある,比重が比較的小さい,溶媒に可溶などの「分子性」の特徴を兼ね揃えている.さらに分子設計が可能なため,構造設計,磁気構造(スピンの配列形態)設計ができ,ひいては磁性の設計が可能であることを意味する.

分子磁性体の構築は、結晶中でスピンを強磁性的またはフェリ磁性的に配列することが必要である。そしてスピン源として 有機ラジカル、スピンを有する遷移金属イオンが用いられる。利用するスピンの種類により

- (1) 純有機強磁性体・純有機フェリ磁性体
- (2) 遷移金属イオンを含む有機ラジカル錯体(ハイブリッド分子磁性体)

の 2 つに分類できる. (1)の純有機磁性体は、スピン源が安定ラジカルである分子性結晶であり、スピン間相互作用は結晶中分子のスタッキングに支配される。そのため非常に高度な分子設計を必要とし、現在でも成功例は稀である。また分子間相互作用はファンデルワールス力であるため弱く、強磁性転移温度(キュリー温度、 $T_{\rm C}$)は最高でも $1.48~{\rm K}$ である.

(2)のハイブリッド分子磁性体は 2 個以上の配位座を持つ有機ラジカルを架橋配位子に用い、スピンを有する遷移金属イオンとの高度に拡張した構造を構築することができる。 岩村、井上らにより、多座配位子の高スピンオリゴニトロキシドラジカルを用いることで、高次元の錯体構築方法が見出され、一次元から三次元錯体が合理的に作成されるようになった $^{1)}$. その結果 $T_{\rm C}$ = 46 K のものが得られている.

1.2 理論背景

通常, スピン源であるラジカルは化学的に非常に活性であり, 安定に取り出すことは難しい. ラジカルを安定化する方法として次の2つが挙げられる.

- (1) 立体的に嵩高い置換基でラジカル部位を覆う(立体効果)
- (2) ベンゼン環などのπ電子系にラジカルを分散させる(非局在化、共鳴効果)

このような方法で、ラジカルを非常に安定な物質として扱うことが可能となる。本研究では安定ラジカル置換基としてよく知られている *N-tert-ブチルアミノ*キシル(*N-tert-ブチルニトロキシドともいう、以後アミノキシルと略記*)を用いる.

有機ラジカルの不対電子スピンは多くの場合 π 電子スピンが担っており、π 共役系の広がりを利用することによって分子内でスピンを揃えることができる。 閉殻 π 電子系のスピン分極効果が(↑↓↑↓…)と伝達されることを利用すると、ラジカル 2 個の中心にベンゼン環をメタ位で繋ぐと、スピンが揃い三重項になる。 実際に、m-フェニレン構造をもつビスアミノキシルは一部の例外を除き²⁾、分子内でスピンが整列して高スピン(三重項)が基底状態になることがよく知られている^{3,4)}. そこで本研究ではこの m-フェニレンビスアミノキシル(Figurel-1)を有効なスピン源として用いる。

Figure 1-1. m-Phenylenebisaminoxyl.

しかし、これらのラジカルは分子間の相互作用がほとんど得られず、働いたとしても弱い反強磁性的である。

分子間でスピンを揃える方法として、周知の「McConnell の提案」がある。 1960 年代に McConnell は、強磁性的分子間力を得るために 2 つの提案をしている。

Model I: 隣接分子間での,正のスピン密度と負のスピン密度の反強磁性的な相対

Model Ⅱ: 三重項電荷移動励起状態との共鳴

本研究では Model I を特に意識した. Model I は、あるスピン密度分布をもつ有機ラジカル分子が、一定の配向をもって相互作用する場合を想定した理論である. 分子間での交換相互作用は一般的に反強磁性的であるので、2 つのラジカル分子が強く相互作用する部位でのスピン密度が異符号となる場合、効果的には交換相互作用が強磁性的であるのと同じことになるという考え方である. 岩村、泉岡らは、2 つのジフェニルカルベン分子のスタッキングをモデル化した二量体を用いた実験によって、この理論が有効的な指導原理 ⁵になることを証明した. このようにスピンを持つ分子の重なり方が、空間的スピン整列を支配している.

そこで当研究室の坂口らはアントラセン環を導入した 5-(9-アントリル)-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)(1) (Figure1-2)を設計した 6. アミノキシルにより誘起されたスピン分極の波がアントラセン環上に伝わり、アントラセン環の広い π 平面間での強い相互作用でスタッキングした場合、空間を通して巨視的にスピンが揃うと期待できる。 さらに、経験的にラジカルは結晶性が悪いので、アントラセン環の導入によってラジカルの結晶性の向上も期待できる。

Figure 1-2. 5-(9-Anthryl)-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butylaminoxyl).

しかし, 合成さらに物性を評価した結果, 1 は極低温で弱い反強磁性的相互作用を示す基底三重項の常磁性体であった (第4章に詳述する). 1の X 線結晶構造解析結果 Figure1-3 に示す.

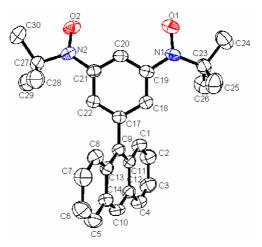


Figure 1-3. Molecular structure of 1.

この構造を用いて、分子軌道計算を行いスピン密度を算出した。計算には Gaussian 03 を使用し、密度汎関数理論の UB3LYP 法(基底関数 6-31G*)によってシングルポイント計算を行った。波動関数の中で HOMO とLUMO を混合し、 α と β スピン、また空間の対称性を崩して計算を行ったことを追記する。結果を Table 1-1 に示す。

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

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
O(1)	0.5065	C(20)	0.2250	C(9)	0.0104	C(3)	0.0007
O(2)	0.5091	C(19)	-0.1270	C(11)	-0.0050	C(6)	0.0016
N(1)	0.3658	C(21)	-0.1251	C(13)	-0.0052	C(12)	0.0015
N(2)	0.3741	C(18)	0.1996	C(1)	0.0014	C(14)	0.0017
C(23)	-0.0264	C(22)	0.1954	C(8)	0.0023	C(4)	-0.0002
C(27)	-0.0263	C(17)	-0.1013	C(2)	-0.0010	C(5)	-0.0011
				C(7)	-0.0017	C(10)	-0.0040

以上の結果よりアントラセン環までのスピン分極はごく僅かである. 1のESRスペクトル結果より、アントラセン環までのスピン分極は期待できなかったが、計算結果もその事実を反映するものとなった. 前述したが 1 の磁気特性は、極低温部で反強磁性的相互作用を示す常磁性体である.

第4章でも述べるが、分子間でアントラセン環同士が face-to-face 型でスタッキングはしたが、その距離は大きく、またアントラセン環上のスピン密度が非常に小さいことから、アントラセン環を通した磁気的な相互作用は観測されなかった。その主な要因はベンゼン環とアントラセン環とが約70°とほぼ直交しており、アミノキシルで誘起されたスピン分極の波がアントラセン環までほとんど伝わっていないためと考えられる。そのためアントラセン環同士が face-to-face 型でスタッキングしても磁気的な相互作用は期待できないと結論付けた。

1.3 本研究の目的

上述を受け、本研究では 1 のベンゼン環とアントラセン環とをアセチレン結合 $C \equiv C$ で繋ぐことで問題の解決を図った、 $C \equiv C$ には 2p 軌道が 2 つあり、ベンゼン環とアントラセン環の二面角が大きくても π 電子雲が切れることはなく、分子の平面性を保つことでアントラセン環上のスピン分極が大きくなることを期待した。

そこで 5-[(9-アントリル)エチニル]-1,3-フェニレンビスアミノキシル(2)(Figurel-4)を設計した.

Figure 1-4. Target compound.

初めに2を分子軌道計算により構造最適化を行った(密度汎関数理論 UB3LYP 法, 基底関数 6-31G). 得た構造を Figure 1-5 に, また, 結合距離, 結合角, 二面角の一部を Table 1-2 に示す. 構造は, ベンゼン環とアントラセン環のねじれが最大で 0.5° であり, 期待したとおり平面型を形成した. また, 2 つのアミノキシルの方向は互い違いとなった.

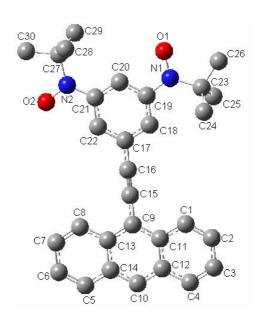


Figure 1-5. The optimized structure of 2 calculated by the B3LYP method(basis set 6-31G).

Table 1-2. Selected bond distances, angles and torsion angles for **2** determined by MO calculations.

	Torsion angles / deg
Bond lengths / Å	O(1) N(1) C(19) C(18) -179.48
O(1) N(1) 1.323	C(20) 0.500
O(2) N(2) 1.322	O(2) N(2) C(21) C(20) 179.00
	C(22) -0.93
Bond angles / deg	C(13) C(9) C(17) C(18) 179.95
O(1) N(1) C(19) 116.96	C(22) 0.02
O(2) N(2) C(21) 116.80	C(11) C(9) C(17) C(22) -179.95
	C(18) 0.50

この構造最適化により得られた構造を基に、密度汎関数理論の UB3LYP 法、基底関数 6-31G*でシングルポイント計算を行い、スピン密度を算出した.

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

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
O(1)	0.5001	C(20)	0.2374	C(9)	-0.0059	C(3)	-0.0002
O(2)	0.5131	C(19)	-0.1446	C(11)	-0.0059	C(6)	-0.0002
N(1)	0.3752	C(21)	-0.1398	C(13)	-0.0059	C(12)	0.0013
N(2)	0.3634	C(18)	0.2260	C(1)	0.0009	C(14)	0.0013
C(23)	-0.0276	C(22)	0.3344	C(8)	0.0009	C(4)	0.0001
C(27)	-0.0269	C(17)	-0.1051	C(2)	-0.0019	C(5)	0.0001
		C(16)	0.0264	C(7)	-0.0019	C(10)	-0.0093
		C(15)	-0.0365				

Table1-3 に示すとおり、スピン密度は1とほぼ変わらない結果となった. また分子軌道計算により、分子内の強磁性的相互作用は731 K と算出され、強力な相互作用を期待できる.

2 の合成、ESR、X 線結晶構造解析、SQUID 磁束計等により物性を評価することで T_C の高い分子磁性体の構築を目指す、そして 1 と比較することで、分子の平面性により磁気特性にはどのような変化があるかを本研究の目的とする.

またハイブリッド分子磁性体の構築を目的に、1、2 を配位させるものとして $M(hfac)_2$ (M=Mn(II), Co(II), Cu(II), hfac= ヘキサフルオロアセチルアセトン)を選択した。理論、分子設計等については第6章に詳述する。

1.4 本論文の構成

本論文は全7章から構成される。大別して第1章が序論,第2章から第6章が本論,第7章が結論という構成になっている。第2章から第6章では,設計した分子の合成及び,物性について述べる。第2章,第3章ではビスアミノキシル2の合成と物性評価,第4章では1との磁気特性の差異の検証,第5章では第4章の物性評価をもとに設計した新規目的物について,そして第6章では遷移金属錯体の合成,物性について述べる。

最後に第7章にて結論とする.

第2章

5-[(9-アントリル)エチニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の合成

2.1 緒言

第1章を受けて、本章では基底三重項としてよく知られているm-フェニレンビスアミノキシルと、分子配列を期待できるアントラセン環をアセチレンにより結合した分子 2 を合成した。合成の詳細を述べる。

2.2 実験結果及び考察

ビスアミノキシル2をScheme2-1に従って合成した. 以下にそれぞれの物質の合成に関して詳細を述べる. 実験操作の詳細は「実験の部」に記載する.

Scheme 2-1. Synthesis of the bisaminoxyl 2.

5の合成7)

アルゴン雰囲気下で 1,3,5-トリブロモベンゼン(4)のリチオ化を行い, 2-メチル-2-ニトロソプロパンを反応させビスアミノ化を行った. シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの分離ではモノヒドロキシルアミンと思われる物質が含まれてしまうため, シリカゲルカラムクロマトグラフィー後, 残留物をジエチルエーテルに溶解させヘキサンを貧溶媒とした液液拡散により 5 の結晶を得た.

6の合成7)

後に行う薗頭カップリングに対処するべく(通常, 共存するアミノ基やヒドロキシ基を保護することなく C=C 結合を形成出来るが, 窒素に結合しているヒドロキシ基は活性プロトンであるので)5 のヒドロキシ基の保護を行った. 通常 1 つのヒドロキシ基に対し 2.5 当量の TBDMSCI を要するが, 1.5 当量で定量的に保護を行うことができた.

8の合成8)

アントラセンに三重結合を導入すべく, アントロン(7)にリチオ化した TMS-エチニルアントラセンを反応させた. Scheme2-2 のように反応終了時には 7a の状態で, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより脱水され 8 が得られる. そのためシリカゲルカラムクロマトグラフィーは時間をかけて行う必要がある.

Scheme 2-2.

9 の合成

KF を用いて TMS 基の脱保護を行った. 通常の後処理をすることで定量的に 9 を得ることができ、精製は不必要であった. 9 は冷凍庫で保存することで安定だが、室温で保存するとポリアセチレンと思われる黒色の不溶物質へと変化してしまうので注意が必要である.

また、TBAF·3H₂Oによる脱保護は収率が悪くコストの面でもKFが優れている.

10の合成 9

6と9の薗頭カップリングにより 10を合成した. 反応経路を Scheme2-3 に示す. 9と Cu(I)触媒により生成した 9a が Pd(II)触媒とトランスメタレーションし Pd(II)化合物を生成する. はじめに Pd(0)に還元的脱離する際, 副生成物として 12 が生成する. Pd(0)と 6 が酸化的付加をし Pd(II)となり, 再び Cu(I)化合物とトランスメタレーションする. そして還元的脱離を起こし目的物 10 を生成する.

Scheme 2-3. Reaction mechanism of sonogashira coupling to 10¹⁰⁾.

6と9は1:1で反応するが、反応機構より9が不足すると反応は進まなくなる。また9は12となり消費されるため、6に対し9を過剰に用いることで、収率は向上した。シリガゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製は不可能であり、アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離精製した。減圧下濃縮により蛍光黄色油状物を得るが、真空下で乾燥させることにより蛍光黄色粉末を得ることができる。主な副生成物は共役ジイン化合物12や共役エンイン化合物13と特定した。13の生成機構は解明できていない。

また溶媒は初めベンゼンを採用していたが、6と9ともにトリエチルアミンに可溶なため、塩基として用いていたトリエチルアミンを溶媒の役割としても用いた。

11 の合成

TBAF·3H₂O を用いて**10** の脱保護を行った. シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる完全な精製は不可能なため, ある程度分離した後, 残留物を THF に溶解させヘキサンを貧溶媒とする液液拡散を(3回)することで精製した.

またコストを抑えるため KF による脱保護も試みたが、反応時間の延長や昇温をしても全く反応しなかったことから、TBDMS 基を KF で脱保護することは不可能である.

2の合成

事前に調製しておいたフレッシュな Ag_2O を用い、窒素雰囲気下 11 の酸化を行った. MS による分子イオンピークは確認できなかったが、融点測定の際、145 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 以上で明らかに赤暗色に変色しそれ以上昇温しても融解しなかったことより、145 $^{\circ}$ $^{\circ}$ を分解点と判断した. そのため MS では気化する前に物質が変化してしまったとも考えられる. UV-vis スペクトル(ジクロロメタン)における NO の吸収極大 λ_{max} = 288 nm におけるモル吸光係数 $\log \varepsilon$ = 4.14 は妥当な値であり、IR でも 11 と比較したところ、OH の吸収ピークがなくなっていたため 2 の合成、分離精製は行うことが出来ていると判断した.

同時に赤色物質が副生しモノラジカルと考えられたが、ESR で測定した結果、ピークが見られなかったためラジカルではないことを確認した.

2.3 結言

本章では、アントラセン環上に大きなスピン分極を生じさせるべく設計したビスアミノキシル 2 を通算収率 18%で合成した. 次章で磁気特性を検証すべく諸測定を行う.

第3章

5-[(9-アントリル)エチニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の磁気特性

3.1 緒言

前章で合成したビスアミノキシル 2 を ESR 測定, X 線結晶構造解析, SQUID 磁束計による測定を行い, 磁気特性について検証した.

3.2 ESR 測定

2のトルエン溶液の室温における ESR スペクトルを Figure 3-1 に示す。1:1:1の強度比で分裂した triplet が、さらに 1:3:3:1 の強度比で分裂した quartet が観測された。Quartet は 2 のベンゼン環の 3 つの 1 H 核によるもの、triplet は 14 N によると考えられる。しかし、2 は N 原子を 2 つ有しており、m-フェニレンビスアミノキシルの 2 つのアミノキシル間の交換相互作用は非常に大きいので 1:2:3:2:1 の quintet になると予測されるが、m-フェニレンビスアミノキシルの場合は特殊で triplet が観測されることが知られている 2,6,11 。またこれ以上の分裂は見られないため、アミノキシルによって誘起されたスピン分極の波はアントラセン環まで伝わっている可能性は低いと考えられる。

超微細結合定数はそれぞれ $|a_N|$ = 125 mT, $|a_H|$ = 19 mT で, g 値は2.0058 であった. アミノキシルを持つ分子として妥当な値である. 超微細結合定数から McConnell の式(3-1), (3-2)を用いて N 原子上のスピン密度(ρ_N)、ベンゼン環に結合している 3 つの H 原子上のスピン密度(ρ_C)を式(3-1), (3-2)より算出する. Q は半経験的な値-225 mT を用いている. ρ_N = 0.54, ρ_C = 0.08 を得た.

$$a_{\rm H} = Q \rho_{\rm C} \tag{3-1}$$

$$a_{\rm N} = Q \rho_{\rm N} \tag{3-2}$$

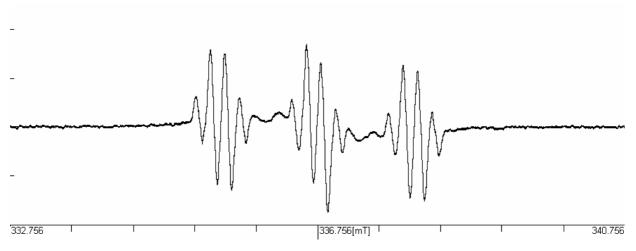


Figure 3-1. X-band ESR spectrum (9429.7 MHz) of 2 in toluene at an ambient temperature.

m-フェニレンビスアミノキシルは基底三重項であることがよく知られているので,三重項の証拠となる禁制遷移($\Delta m_{\rm s}=\pm 2$)を測定した.2のトルエン溶液の 77 K(液体窒素により冷却)における $\Delta m_{\rm s}=\pm 1$ の ESR スペクトルを Figure 3-2 に示す.2 が基底三重項であった場合,g=4 の禁制遷移($\Delta m_{\rm s}=\pm 2$)によるシグナルが観測される.

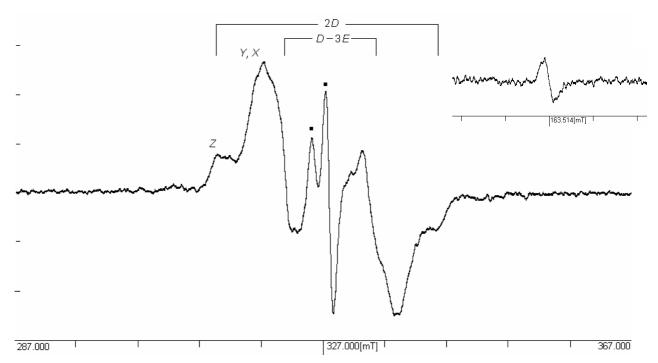


Figure 3-2. X-band ESR spectrum (9163.4 MHz) of **2** in toluene at 77 K. The inset the upper right shows the corresponding $\Delta m_s = \pm 2$ signals.

77 K での測定結果よりg~4 に吸収ピークが確認されたため2 は三重項状態にあると判明した. スペクトル中の■マークはモノラジカルによる可能性が高い12).

微細構造定数 D から分子内アミノキシルの距離は 5.802 Åと推測される.

3.3 X 線結晶構造解析

2 の飽和ジエチルエーテル溶液にヘキサンを用い冷凍庫で蒸気拡散を行ったところ, 赤色ブロック状の単結晶を得た. 分子構造を Figure3-3 に, 結晶データを Table3-1 に, 結合距離、結合角, 二面角の一部を Table3-2 にそれぞれ示す. N-O がベンゼン環に対しsyn型に, およそ35°, 40° と大きくねじれている. ベンゼン環とアントラセン環の二面角は約20° でアセチレン結合を導入したことにより期待通りねじれは解消された. 分子内の O(1) O(2) の距離は6.605 Åである.

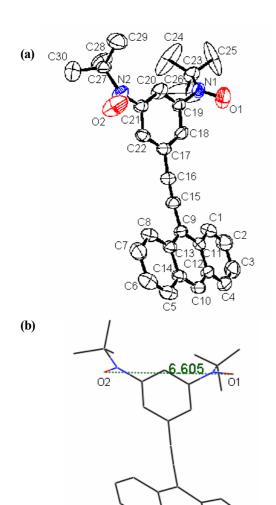


Table 3-1. Crystal data for **2**.

Empirical Formula	C ₃₀ H ₃₀ N ₂ O ₂
Formula Weight	450.58
Crystal System	monoclinic
Space Group	C2/c (#2)
a/Å	19.84(1)
b/Å	6.809(5)
c/Å	36.34(1)
β / deg	91.13(2)
V/ ų	4915(4)
Z	8
D _{calc} / g cm ⁻³	1.213
R (All reflections)	0.154
R _w (All reflections)	0.147
GOF	0.825

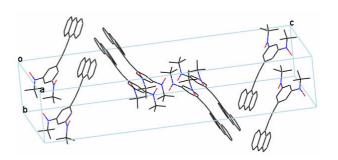


Figure 3-3. (a) Molecular and (b) stick model structures of 2.

Figure 3-4. Crystal structures of **2**. All hydrogen atoms are not shown for clarity.

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

	Torsion angles / deg
Bond lengths / Å	O(1) N(1) C(19) C(18) -44.64
O(1) N(1) 1.277	C(20) 130.40
O(2) N(2) 1.280	O(2) N(2) C(21) C(20) -143.12
	C(22) 30.64
Bond angles /deg	C(13) C(9) C(17) C(18) -14.80
O(1) N(1) C(19) 114.71	C(22) 173.55
O(2) N(2) C(21) 116.19	C(11) C(9) C(17) C(22) -11.70
	C(18) 156.96

単位格子を Figure 3-4 に、隣接する分子との様子を Figure 3-5 に示す。 Figure 3-5(a)よりアントラセンの π 平面によるスタッキングが見られず $C\cdots$ H による T-shape パッキングが確認できる。 しかし ESR スペクトル結果よりアントラセン環までのスピン分極は見られなかったため、この二分子間での磁気的な相互作用はほとんど考えられない。 (b)のように隣接分子との $NO\cdots$ ON 間の最近接距離は 4.729 Åである。 ファンデルワールス半径和(2.8-3.04 Å)以内でないため磁気的な相互作用はそれほど期待できないが、 ESR スペクトル結果よりスピン密度は N-O に局在化していると思われるため、この距離でも相互作用がないとは断定できない。

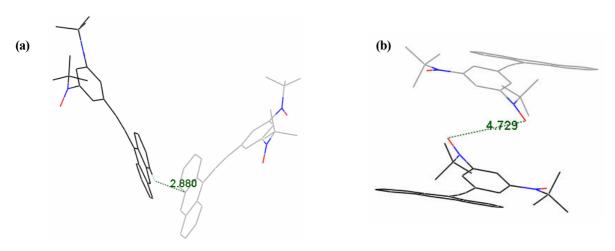


Figure 3-5. Structures of 2 with adjacent molecule. All hydrogen atoms are not shown for clarity.

3.4 磁化率測定

SQUID 磁束計を用いて2の磁化率の温度依存性を測定した。モル磁化率 χ_{mol} と χ_{mol} の温度依存性をFigure3-6に示す。常磁性理論値はキュリー定数 C として知られ、式(3-3)のように表される ¹³⁾.

$$C = \mu_0 N_{\rm A} g^2 \mu_{\rm B}^2 S(S+1) \approx 0.125 \times g^2 S(S+1)$$
 (3-3)

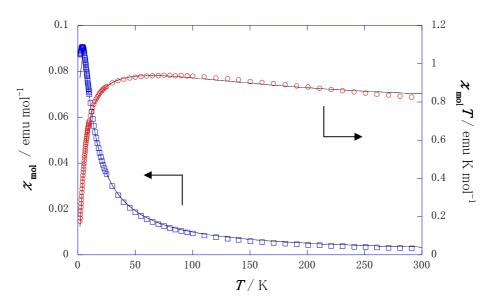


Figure 3-6. The temperature dependence of χ_{mol} and $\chi_{\text{mol}} T$ of **2** at 5000 Oe. The solid line is the best fit curve according to Eq. (3-6).

2の反磁性磁化率 χ_{dia} は Pascal 法によって計算し、 $\chi_{dia}=-3.0\times10^4$ emu mol 1 として補正した。注目すべき点は χ_{mol} 値が 4 K 以下で急激に減少している。これは隣接分子との強力な反強磁性的相互作用を示唆する。

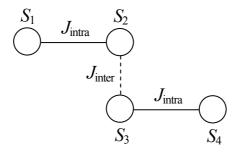
また、 $\chi_{mol}T$ 値は 300 K で 0.83 emu K mol^{-1} であり、式(3-3)より求められる S=1 の理論値 1.00 emu K mol^{-1} よりも低いという 興味深い挙動を示した。低温になるにつれ $\chi_{mol}T$ 値は上昇し、80 K で極大値 0.94 emu K mol^{-1} となり理論値 1.00 emu K mol^{-1} に近似する。そして 40 K 付近から急激に減少している。このことからも極低温での強力な反強磁性的相互作用の存在が示唆される。

前述した X 線結晶構造解析結果より,この磁気特性を検証する.スピン源である 2 つのアミノキシル N-O 部位は,分子内で 6.605 Åと比較的遠くに位置している.この距離に加え,ベンゼン環との二面角が大きいことにより分子内での強磁性的相互 作用があまり得られず軌道が縮退して二重項状態,つまり S=1 の状態ではなく,2 つ存在する S=1/2 のスピンが相互作用せずそれぞれ単独に存在、もしくは弱い相互作用が働いている状態と考えられる 15 . 全く相互作用が無い場合の理論 $_{Z\,mol}T$ 値は $0.75\,mu$ $K\,mol^1$ であるため,実測値 $0.83\,mu$ $K\,mol^1$ は近い値である.おそらく僅かながらではあるが相互作用しているため,大きい値をとっていると考えるのが自然である.

また,低温部での強力な分子間の反強磁性的相互作用を説明できるほど隣接分子間には特別短いコンタクトは存在せず,最も磁気特性に起因する NO…ON で 4.729 Åである.この分子間距離と相互作用の大きさについての検証は次章で記述する.

分子内のスピン間の相互作用を J_{inter} 分子間の相互作用を J_{inter} とした 4 スピンクラスターモデル $^{14)}$ で考察した。モデル図を Chart3-1 に、スピンハミルトニアンを式(3-4)に、エネルギー固有値を式(3-5)に、導出した磁化率の理論式を式(3-6)に示す。 式(3-5)で Figure3-6 に示したプロットとのフィッティングを行った結果、 $J_{inter}/k_B = 93.3 \pm 3.1 \, \mathrm{K}$ 、 $J_{inter}/k_B = -8.6 \pm 0.05 \, \mathrm{K}$ 、P = 100% と算出した。

Chart 3-1. 4-spin cluster model.



$$H = -2J_{\text{intra}} (S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - 2J_{\text{inter}} (S_1 \cdot S_2)$$
(3-4)

$$\varepsilon_{\rm Q} = -J_{\rm intra} - J_{\rm inter} / 2$$

$$\varepsilon_{\rm T1} = J_{\rm intra} - J_{\rm inter} / 2$$

$$\varepsilon_{\rm T2} = J_{\rm inter} / 2 + \sqrt{J_{\rm intra}^2 + J_{\rm inter}^2}$$

$$\varepsilon_{\rm T3} = J_{\rm inter} / 2 - \sqrt{J_{\rm intra}^2 + J_{\rm inter}^2}$$

$$\varepsilon_{\rm S1} = J_{\rm intra} + J_{\rm inter} / 2 + \sqrt{4J_{\rm intra}^2 - 2J_{\rm intra}J_{\rm inter} + J_{\rm inter}^2}$$

$$\varepsilon_{\rm S2} = J_{\rm intra} + J_{\rm inter} / 2 - \sqrt{4J_{\rm intra}^2 - 2J_{\rm intra}J_{\rm inter} + J_{\rm inter}^2}$$
(3-5)

$$\chi_{\text{mol}} = P \frac{Ng^2 \mu_{\text{B}}^2}{6k_{\text{B}}T} \frac{30 \exp A + 6 \exp B + 6 \exp D + 6 \exp E}{5 \exp A + 3 \exp B + \exp C + 3 \exp D + 3 \exp E + \exp F}$$
(3-6)

$$\mathbf{A} = -\varepsilon_{\mathrm{O}} / k_{\mathrm{B}} T, \mathbf{B} = -\varepsilon_{\mathrm{T1}} / k_{\mathrm{B}} T, \mathbf{C} = -\varepsilon_{\mathrm{S1}} / k_{\mathrm{B}} T, \mathbf{D} = -\varepsilon_{\mathrm{T2}} / k_{\mathrm{B}} T, \mathbf{E} = -\varepsilon_{\mathrm{T3}} / k_{\mathrm{B}} T, \mathbf{F} = -\varepsilon_{\mathrm{S2}} / k_{\mathrm{B}} T$$

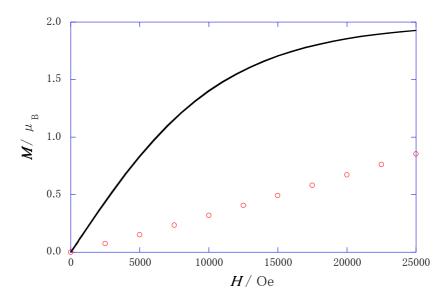


Figure 3-7. The magnetic field dependence of magnetization of **2** at 2 K. The solid line is the theoretical curve of paramagnetic.

次に極低温部での反強磁性的相互作用の存在を立証するために、2 K における磁化の磁場依存性を測定した(Figure3-7). 実線は式(3-7)より算出した S=1 の状態の時の常磁性理論曲線である. B_J はブリルアン関数であり式(3-8)で定義される関数である. 磁化は、常磁性理論曲線よりも低い値で磁場に比例した. つまり 2 K では上述したように反強磁性的相互作用が働いていることを示唆している. 極低温部での χ_{mol} 値の急激な減少を裏づける結果を得た.

$$M = Ng_J J\mu B_J \left(\frac{g_J J\mu_B B}{kT}\right)$$
 (3-7)

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$
 (3-8)

3.5 結言

本章では目的物であるビスアミノキシル2の諸測定を行った. ESR 測定からは, 室温では基底一重項を示す結果となったが, これは m-フェニレンビスアミノキシルの特徴であり, 77 K での測定により基底三重項の結果を得た.

X 線結晶構造解析より, 2 が期待通り平面構造をとっていたことが判明した. しかし隣接分子との距離は遠く, 強力な相互作用の存在は期待できない.

しかし磁化率測定により低温部で強い反強磁性的相互作用を示し、これは 2~Kでの磁場変化での測定でも裏付けられた。一方、高温部では 2~0分の S=1/2 の状態の値に近似した。高温では S=1 の状態である可能性は低く、強力な分子内強磁性的相互作用は期待できない。

次章では、X線結晶構造からは示唆されなかった隣接分子との相互作用を1と比較することで検証する.

第4章

m-フェニレンビスアミノキシル誘導体の構造における磁気特性の差異

4.1 緒言

前章により得られたビスアミノキシル2の測定結果を基に1との磁気特性の比較、検証をする.

4.2 磁化率測定の比較

ここでは本研究の主題である、ビスアミノキシル 1 と 2 それぞれの磁気特性の差異を検証する. Figure 4-1 に 5000 Oe での磁化率の温度依存性を示す.

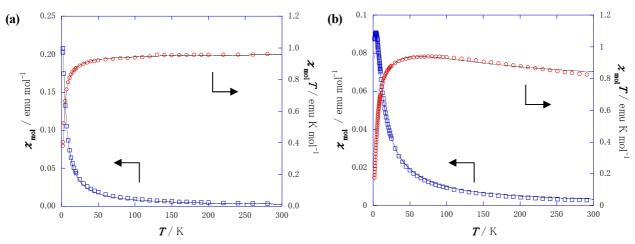


Figure 4-1. χ_{mol} vs T and $\chi_{\text{mol}}T$ vs T plot for (a) **1** and (b) **2** at 5000 Oe. The solid line is the best fit curve according to (a) S-T model and (b) 4-spin cluster model.

1 の $\chi_{mol}T$ 値は高温領域では S=1 の理論値 1.00 emu K mol^{-1} に近似し,極低温部では値が減少することより反強磁性的な相互作用を示す常磁性体である。 分子内強磁性相互作用 J_{intra}/k_B は 300 K 以上,分子間の相互作用 θ は -2.5 K と負の値を示したがほぼ常磁性と算出された.

2 は既述したように、 χ_{mol} 値が低温で急激に減少したことより、分子間での強力な反強磁性的相互作用を示唆する挙動である。そして高温領域では S=1/2 へ縮退したような挙動が確認された。

1 と 2 は共に m-フェニレンビスアミノキシルをスピン源とする分子であるため、上述したような磁気特性の差異は何に起因しているのかを X 線結晶構造解析結果より検証する.

4.3 X 線結晶構造解析の比較

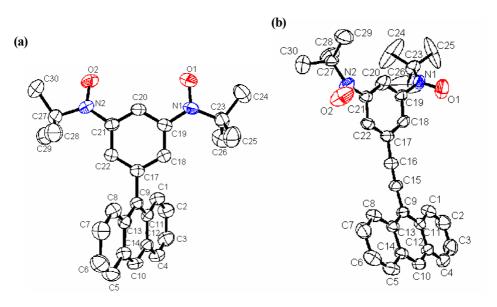


Figure 4-2. Molecular structures of (a) 1 and (b) 2.

X線結晶構造解析によって得られた構造をFigure4-2にそれぞれ示す. 結合距離, 二面角をTable4-1に比較して掲載する. 大きく異なる点は1でベンゼン環とアントラセン環の二面角は約70°であるが, 2では20°程と解消された.

そしてポイントとなるのが N-O とベンゼン環の二面角の顕著な違いである。1 では、N-O がベンゼン環に対し anti 型に、ねじれは最大で 20° 程であるが、2 では、syn 型に 45° の大きなねじれを生じている。分子内の O(1) $\cdots O(2)$ の距離は 1 で 4.587 Å、2 で 6.605 Åである。このような構造により 1 では強力に働いているベンゼン環を通した相互作用が、2 では 2 つのアミノキシルが十分に相互作用できない(つまりスピン密度がアミノキシル部位に局在している)ため、高温部では S=1 の状態を保てず 2 つの S=1/2 に近い状態の値をとったと考えられる。よって通常 300 K 以上と言われている m-フェニレンビスアミノキシルの分子内強磁性相互作用 J_{ntra}/k_B が 91 K になった。

Table 4-1. Selected bond distances, angles and torsion angles for 1 and 2.

					Т	Torsion angles / deg			1	2
Bon	d lengt	ns/Å	1	2	O(1)	N(1)	C(19)	C(18)	-168.99	-44.64
O(1		-	1.277	1.277	-(.,	(.)	-(1-)	C(20)	10.36	130.40
O(2) N(2	<u>(1)</u>	1.274	1.280	O(2)	N(2)	C(21)	C(20)	20.16	-143.12
								C(22)	-157.94	30.64
Bond angles /deg		deg	1	2	C(13)	C(9)	C(17)	C(18)	-69.89	-14.80
O(1)	N(1)	C(19)	116.9	1 114.71				C(22)	112.09	173.55
O(2)	N(2)	C(21)	117.1	9 116.19	C(11)	C(9)	C(17)	C(22)	68.06	-11.70
								C(18)	109.96	156.96

このことを裏づけるために、X線結晶構造解析結果により得られた2の構造を用いて、分子軌道計算を行った. 密度汎関数理論のB3LYP 法(基底関数 6-31G*)によってシングルポイント計算を実行しスピン密度を求めた. 結果を Table4-2 に、前述した1の計算結果と併記する.

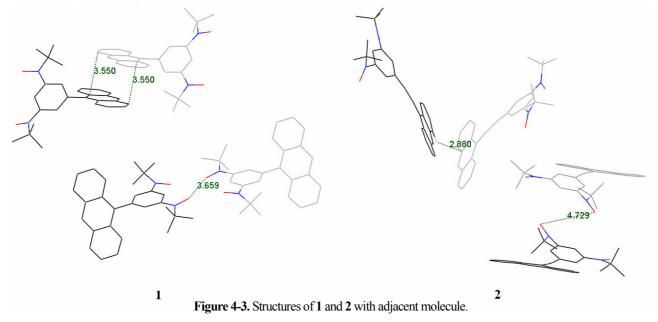
atom	3	1									
O(1)	0.5103	0.5065	C(20)	0.1321	0.2249	C(9)	-0.0149	0.0104	C(3)	-0.0120	0.0007
O(2)	0.5247	0.5091	C(19)	-0.0933	-0.1271	C(11)	-0.0094	-0.0050	C(6)	-0.0125	0.0016
N(1)	0.3893	0.3658	C(21)	-0.0885	-0.1251	C(13)	0.0099	-0.0052	C(12)	-0.0124	0.0015
N(2)	0.4155	0.3741	C(18)	0.1371	0.1996	C(1)	-0.0113	0.0014	C(14)	-0.0124	0.0017
C(23)	-0.0230	-0.0264	C(22)	0.1418	0.1954	C(8)	-0.0119	0.0023	C(4)	0.0129	-0.0002
C(27)	-0.0164	-0.0263	C(17)	-0.0637	-0.1013	C(2)	0.0106	-0.0010	C(5)	0.0138	-0.0011
			C(16)	-0.0061	_	C(7)	0.0112	-0.0017	C(10)	0.0174	-0.0040
			C(15)	-0.0096	_						

Table 4-2. Selected atomic spin densities for 1 and 2 determined by MO calculations.

1のスピン密度分布と比較すると、やはり2はアミノキシル部位へのスピンの局在が示唆される。また1はベンゼン環とアントラセン環がねじれているためベンゼン環のスピン密度が大きいが、平面型の2ではアントラセン環へのスピン分極が大きくなっている。しかし期待していた程のスピン伝達をしていないことは、ESRスペクトルより分裂が見られないことより示唆される。

次に分子間の相互作用について検証する. 1 では(a)のようにアントラセン環の π 平面による face-to-face 型のスタッキングは存在するが $C\cdots C$ のファンデルワールス半径和(3.40 Å)以内に位置していないことより、この二分子間での相互作用はほとんど考えられない. (b)のように隣接する分子との NO…ON 間の最近接距離は 3.659 Å である。ファンデルワールス半径和 (2.8-3.04 Å)以内ではないが、ESR の結果や先述した理論計算より、スピン密度は N-O に局在化していると思われるため、この距離でも僅かではあるが相互作用が得られ $\theta = -2.5 \, \mathrm{K}$ となった.

一方2 は隣接分子と、1 の face-to-face 型とは異なり(c)のように C…H による T-shape スタッキングをとっている。理論計算では 1 よりもアントラセン環へのスピン分極は大きかったのだが、 π - π スタッキングは示さなかった。また隣接分子のアミノキシルとの距離は 4.729 Åと1 よりも離れている。この距離では通常相互作用は期待できないが、1 よりもアミノキシルへ大きく局在したスピン密度により強力な相互作用が働き J_{inter} / k_B = -8.6 K を得たと考えられる。またこの強力な相互作用によりアントラセン環の π - π スタッキングが得られなかったとも言える。



4.4 MO 計算による交換相互作用の検証

X 線結晶構造解析で得た 1 と 2 の構造を用いて、MO 計算によるエネルギー計算を行い、得た結果から 2 つのスピン間に働く交換積分 J を算出した。スピンが 2 つの場合を考えた場合ハミルトニアンは式(4-1)のように記述される $^{16+18}$.

$$H = -2J_{ab}S_b \cdot S_b \tag{4-1}$$

さらに J_a はハイゼンベルグモデルで考えた場合,式(4-2)で表される.

$$J_{ab} = \frac{{}^{LS}E(X) - {}^{HS}E(X)}{{}^{HS} < S^2 > (X) - {}^{LS} < S^2 > (X)}$$
(4-2)

ここで、 $^{Y}E(X)$ と $^{Y}<S^{2}>(X)$ はそれぞれ、エネルギーとスピン角運動量を示し、Xは計算方法(= UHF, DFT)、Yはスピンの状態(high spin, low spin)である.

前述した分子構造と結晶構造より、分子内のアミノキシル間と、隣接分子とのNO・・・ON間のMO計算を行い、上式から交換積分Jを求めた. 計算を行った構造を Figure 44 に、計算結果を Table 4-2 に示す。計算は2つのスピンで考えなければならないので、無関係なアミノキシルは水素原子に置き換えて計算を行った.

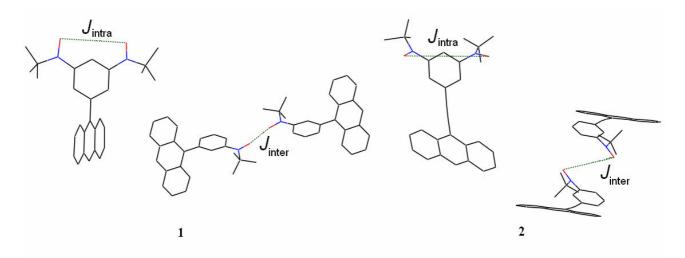


Figure 4-4. Crystal structures of 1 and 2 with interaction.

Table 4-2. Effective exchange integrals (K) for 1 and 2.

	$J_{ m intra}$	/ k _B	$J_{ m inter}$	/ k _B
Radical	1	2	1	2
Experiment	>500	93	-2.5	-8.6
Simulation	604	231	-4.3	-33.4
Distance(Å)	4.587	6.605	3.659	4.729

結果を検証する. それぞれ値の大きさとしては妥当である. シミュレーションによると分子内の相互作用は1の604 K に比べ、2が231 K とかなり小さい値であり、これは実験結果と一致する. やはり N-O とベンゼン環の二面角の増大により分子内強磁性的相互作用が緩和されてしまったと考えられる.

分子間もシミュレーションでそれぞれ負の値、つまり反強磁性と算出された. 興味深い点は、隣接分子との距離が遠い 2 の 方が交換積分の値が大きく強力な相互作用の存在を示唆した. これも実験値と一致する. 低温領域での強力な反強磁性的相 互作用の裏付ける結果を得た.

今回の計算は、密度汎関数理論の UB3LYP 法(基底関数 6-31G*)によるシングルポイント計算で、波動関数の中で HOMO と LUMO を混合し、 α と β スピン、また空間の対称性を崩して計算を行った。補足として、不対電子を持った分子には本来 diffuse 関数を加えるべきであるが、今回は計算コストの都合上、加えていない。しかし値の差こそ大きいものの、実験結果を反映した。

4.5 結言

本章では MO 計算により、ビスアミノキシル 1,2 の交換相互作用の大きさについて検証した. MO 計算により、結晶構造と磁気特性の相関を数値データで裏付けることができた.これによりアミノキシルとベンゼン環の二面角に、磁気特性がかなり依存していることが分かった.

本章を受け、次章では新規目的物を考案する.

第5章

5-[(9-アントリル)trans-エテニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)の合成

5.1 緒言

前章より、アミノキシルとベンゼン環の二面角が磁気特性にかなり寄与することが判明した。また、分子の平面性を得るため アセチレン結合を導入したことにより様々な差異が生じたことは大変興味深い。そこで新たに分子の設計する。

その分子とは 5-[(9-アントリル)trans-エチニル]-1,3-フェニレンビス(N-tert-ブチルアミノキシル)(3) (Figure 5-1)で, アセチレン 結合をエチレン C=C 結合にすることにより起こる分子の構造変化が, どのように磁気特性に影響を与えるかを調査する 19 .

Figure 5-1. Target compound.

5.2 分子軌道法による理論計算

設計した分子 3 を分子軌道計算により構造最適化を行った(密度汎関数理論の UB3LYP 法, 基底関数 6-31G). 得た構造を Figure 5-2 に示す。また、結合距離、結合角、二面角の一部を Table 5-1 に示す。構造は、ベンゼン環とアントラセン環のねじれ が最大で 80° であり、期待した平面型を形成しなかった。アントラセンの水素とエチレンの水素による立体的な障害のためと 考えられる。またアミノキシルは 5 の 型であった。

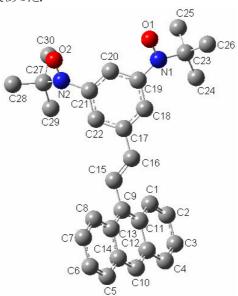


Figure 5-2. The optimized structure of 3 calculated by the B3LYP method(basis set 6-31G).

Table 5-1. Selected bond distances, angles and torsion angles for 3 determined by MO calculations.

	Torsion angles / deg
Bond lengths / Å	O(1) N(1) C(19) C(18) -142.37
O(1) N(1) 1.326	C(20) 33.81
O(2) N(2) 1.326	O(2) N(2) C(21) C(20) 141.69
	C(22) -35.11
Bond angles / deg	C(13) C(9) C(17) C(18) 100.53
O(1) N(1) C(19) 115.76	C(22) -72.36
O(2) N(2) C(21) 115.60	C(11) C(9) C(17) C(22) 121.00
	C(18) -66.11

この構造最適化により得られた結果を基に、密度汎関数理論の UB3LYP 法、基底関数 6-31G*でシングルポイント計算を行い、スピン密度を算出した.

Table 5-2. Selected atomic spin densities for **3** determined by MO calculations.

atom	spin	atom	spin	atom	spin	atom	spin
O(1)	0.5315	C(20)	0.1398	C(9)	-0.0013	C(3)	-0.0043
O(2)	0.5324	C(19)	-0.0910	C(11)	0.0013	C(6)	-0.0044
N(1)	0.3879	C(21)	-0.0899	C(13)	0.0014	C(12)	-0.0040
N(2)	0.3917	C(18)	0.1265	C(1)	-0.0033	C(14)	-0.0040
C(23)	-0.0171	C(22)	0.1342	C(8)	-0.0036	C(4)	0.0078
C(27)	-0.0170	C(17)	-0.0635	C(2)	0.0029	C(5)	0.0049
		C(16)	0.0178	C(7)	0.0032	C(10)	0.0044
		C(15)	-0.0242				

Table5-2 に示すとおり、分子全体へのスピンはあまり期待できない結果となった。分子軌道計算により、分子内の強磁性的相互作用は220 Kと算出され、やはりアミノキシルとベンゼン環の二面角が大きいことで相互作用は期待したほど得られない。

5.3 実験結果及び考察

ラジカル $\mathbf 3$ を合成するにあたり、Scheme 5-1 のように既に合成を確立している $\mathbf 10$ を還元することで、短経路で得ることを考えた.

Scheme 5-1. Synthesis of the bisaminoxyl 3.

10a の合成 ²⁰⁾

-50℃に冷却したフラスコに液化アンモニウムを滴下し、金属ナトリウムを加えた。そこに乾燥させたジエチルエーテルを溶媒とした 10 を加え 21 を得るバーチ還元を試みた。しかし目的物 21 は得られなかった。金属ナトリウムをリチウムに変更し行ったが生成物はほぼアントラキノンという結果になった。

10 までの通算収率が 34%であり、これ以上ロスは避けたいため還元法を断念、新規合成経路(scheme 5-2)を考えた.

ビスアミノキシル3をScheme5-2に従って合成した. 以下にそれぞれの物質の合成に関して詳細を述べる. 実験操作の詳細は「実験の部」に記載する.

Scheme 5-2. Synthesis of the bisaminoxyl 3.

15 の合成

p-トルイジン(14)のジブロモ化を行った。臭素を滴下すると反応が開始し発熱するため、その都度氷水で冷却し急激な反応を抑制した。また、反応が進むと析出物が多くなり攪拌が止まってしまうため、その都度酢酸を加え攪拌させるようにした。副生成物であるモノブロモ体は常温で液体のため、ろ過の際に分離できる。

16 の合成

15 のジアゾ化, 脱アミノ化を行った. 加熱還流により反応させる際, 温度を高く保つことで収率が向上した.

17の合成21)

メチル化合物 **16** に 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))を用いてラジカルブロモ化を行った. この反応を Scheme5-3 に示す.

AIBNが80℃以上の加熱によりラジカル開裂を起こし、生成したラジカル物質がメチル化合物16のメチル基から水素を引き抜いてラジカル物質16aが生成する. 続いて16aとNBSが反応し、ブロモメチル化合物17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16のメチル基から水素を引き抜き、再び16aとこはく酸イミドが生成する.

以上の反応機構よりラジカルブロモ化が進み,白色固体を得た.目的物は刺激性を持つため注意を払う必要がある.副生成物としてジブロモ化合物 22 があるが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの 17 との分離は不可能である. 22 の生成を防ぐため NBS を 5~50%減らすなど、様々な合成条件を試したが抑止はできなかった.シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離後、ジエチルエーテルに溶解させ、ヘキサンを貧溶媒とする液液拡散により分離精製が可能である.3回位までは17のみ析出するが、それ以上行うと22も含まれる可能性が高くなってしまうので確認が必要である.

Scheme 5-3. Reaction mechanism of radical bromination to 17.

18 の合成

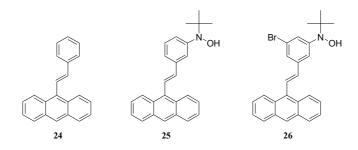
後のウィッティヒ反応のため **18** をホスホニウム塩とした. 目的物は室温でも溶媒である **DMF** にある程度可溶であるので、氷水で冷却し溶解度を下げることで定量的に得ることができた.

20 の合成

18と9-アントラルデヒド(19)とのウィッティヒ反応により目的物である trans 型の 20 を合成した. 当然のことながら副生成物として23も確認した. しかし反応終了後エタノールによりろ過することで 23 はろ液に溶け込むので分離は容易である. 析出した黄色固体には目的物である 20 の他に未反応原料である 19 も含まれているため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離精製が必要となる.

21 の合成

20 のビスアミノ化により 22 の合成を行った. 5 の合成のように 'BuLi に溶媒にジエチルエーテルを用いる手法では, 20 が難溶なため不均一反応となってしまう. そこでベンゼンを加え溶解度を増し, さらに反応促進剤である TMEDA を加え行ったが, 目的物 21 は確認できなかった. n-BuLi に変更することで僅かながら目的物を確認できた. 溶媒を THF に変更し反応を行ったところ副生成物として 24、モノヒドロキシ体 25、モノブロモモノヒドロキシ体 26 を多く確認し,目的物 21 は 12%と低収率ではあるが得ることが出来た. 反応時間を短縮することで,Br の H への置換の防止を期待し,n-BuLi を滴下してからの攪拌時間を 5分、2-メチル-2-ニトロソプロパンを加え 5 分間攪拌した後、室温に昇温しさらに 10 分間攪拌する方法にしたところ 51%の収率で得ることができた.



3の合成

事前に調整しておいたフレッシュな Ag_2O を用い **21** の酸化を行った. MS での分子イオンピークは確認できなかったが,後述する ESR で $g\sim4$ の吸収を確認したので,**3** の合成ができていることはほぼ間違いない.

5.4 ESR 測定

3のトルエン溶液の室温における ESR スペクトルを Figure5-3 に示す、1:1:1の強度比で分裂した triplet が、さらに 1:3:3:1 の強度比で分裂した quartet が観測された。Quartet は 3 のベンゼン環の 3 つの ${}^{1}H$ 核によるもの,triplet は ${}^{14}N$ によると考えられる。しかし,3 は N 原子を 2 つ有しており,m-フェニレンビスアミノキシルの 2 つのアミノキシル間の交換相互作用は非常に大きいので 1:2:3:2:1 の quintet になると予測されるが,2 のときも述べたように m-フェニレンビスアミノキシルの場合は特殊でtriplet が観測される。またこれ以上の分裂は見られないため,アミノキシルによって誘起されたスピン分極の波はアントラセン環まで伝わっている可能性は低いと思われる。

超微細結合定数はそれぞれ $|a_N|$ = 126 mT, $|a_H|$ = 19 mT で, g 値は 2.0058 であった. 式(3-1), (3-2)より N 原子上のスピン密度 (ρ_N), ベンゼン環に結合している 3 つの H 原子上のスピン密度(ρ_C)を算出した結果, ρ_N = 0.54, ρ_C = 0.08 を得た.

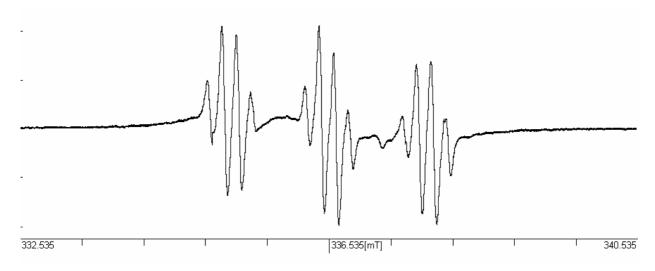


Figure 5-3. X band ESR spectrum (9431.5 MHz) of 3 in toluene at an ambient temperature.

三重項の証拠となる禁制遷移($\Delta m_s = \pm 2$)を測定した. **3** のトルエン溶液の 77 K(液体窒素により冷却)において $\Delta m_s = \pm 1$ の ESR スペクトルを与えた. これを Figure5-4 に示す. $g \sim 4$ に吸収ピークが確認されたため **2** は三重項状態にあると判明した. D 定数より分子内アミノキシルの距離は 5.909 Åと算出された. これは MO 計算により得られた 4.775 Åよりも遠いため異なる構造をしている可能性が高い.

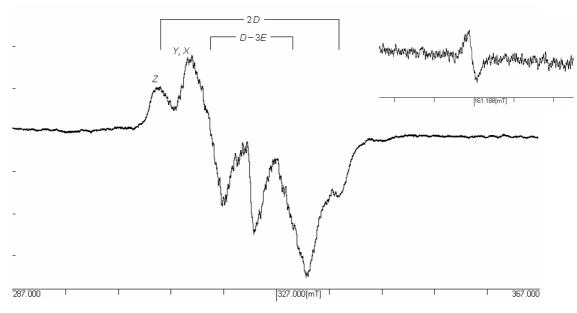


Figure 5-4. X band ESR spectrum (9037.4 MHz) of 3 in toluene at 77 K.

5.5 磁化率測定

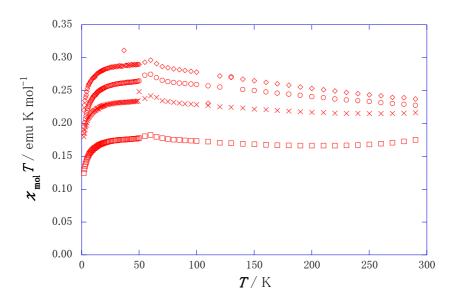


Figure 5-5. The temperature dependence of $\chi_{\text{mol}} T$ of **3** at 5000 Oe.

SQUID 磁束計を用いて3の磁化率の温度依存性を測定した。モル磁化率 $\chi_{mol}T$ の温度依存性をFigure5-5 に示す。3の反磁性磁化率 χ_{da} は Pascal 法によって計算し、 $\chi_{da}=-3.0\times10^4$ emu mol 1 として補正した。

極低温部で反強磁性的な相互作用が見られるが、ほとんどの温度領域で常磁性体の挙動を示した。しかし 2 は不対電子を 2 つ有するので高温部での $\chi_{mol}T$ 値は通常 1.0 emu K mol 1 ,最低でも 0.75 emu K mol 1 でなければならない。サンプル純度の 問題と考え、何回か合成を繰り返し測定した。サンプル量は 32 mg(\diamondsuit)、27 mg(\diamondsuit)、21 mg(\diamondsuit)。

2 について UV 測定を行ったところ 390 nm 付近に現れるラジカル特有のピークがブロードだった。また通常のビスアミノキシルに比べ NO の吸収ピークとの相対強度に差があるため、測定サンプルがかなり不安定で、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製を行い、固体にする間に別の物質に変化してしまっている可能性が高い。そのため SQUID 測定の際にはサンプルのほとんどがラジカルではなくなっているため *xmolT* 値が足りないと思われる。

5.6 結言

本章ではビスアミノキシル3を通算収率16%で合成した. ESR 測定により基底三重項であるピークを得たため合成は確認できたが, 磁化率測定結果より, サンプル純度に問題があることが判明した. 固体化する際に細心の注意を払う必要がある. 不安定性を解消した後, 早急に単結晶を作成し X 線結晶構造解析を行う予定である.

第6章

m-フェニレンビスアミノキシル誘導体の遷移金属錯体の合成と磁気特性

6.1 緒言

ハイブリッド分子磁性体の構築を目的に、ビスアミノキシル 1,2 の遷移金属錯体について述べる.合成した後,X 線結晶構造解析、SOUID 磁束計による磁化率測定より検証する.結晶化速度により異なる錯体が生成したことを先に報告する.

6.2 遷移金属錯体理論

ビスアミノキシル 1, 2 に $M(hfac)_2$ (M=Mn(II), Co(II), Cu(II), hfac= \sim キサフルオロアセチルアセトン)を配位させるものとして選択した. $M(hfac)_2$ の特徴は、12 個の電気陰性度の大きなフッ素原子によって、M イオンのルイス酸性度が増し、塩基性であるラジカル分子が配位しやすいことである。また、M イオンの 3d 軌道とアミノキシルの 2d 軌道は重なりをもつため、交換相互作用は反強磁性的に働くが、スピン多重度に差があるためスピンの相殺が不完全であり全体としてはスピンが残存する。通常 m-フェニレンビスアミノキシルの $M(hfac)_2$ 錯体は一次元フェリ磁性鎖を形成する。しかし鎖間の強磁性的相互作用は小さく、結果 T_C も非常に低い、そこで $\{M(hfac)_2:1\}_n$ 、 $\{M(hfac)_2:2\}_n$ を合成し T_C の変化を検証する。

6.3 遷移金属錯体の合成結果及び考察

M(hfac)₂·2H₂O にn-ヘプタンを加え, ヒートガンを用いて共沸させ無水物とする. その後, 氷水で冷却した M(hfac)₂のn-ヘプタン溶液に, ラジカルの飽和溶液を加える. その混合溶液を減圧下濃縮で結晶が析出するぎりぎりまで行い, その後冷蔵庫に静置することで結晶を得ることが出来る.

Scheme 6-1. Synthesis of the metal complex.

6.4 マンガン錯体

6.4.1 マンガン錯体理論

Mn イオン のスピン量子数は S=5/2 である。そしてビスアミノキシルと配位することで相互作用は反強磁性的である。しかし不完全なスピン相殺により S=3/2 が残存する。合成方法は通常 Scheme 6-1 で述べたとおりだが,ビスアミノキシルを配位子とする Mn 錯体は結晶化速度が遅いと Scheme 6-2 のようにダイマー化が起こってしまうと報告されている 22 . 実際, $Mn(hfac)_2$ の ヘプタン溶液にビスアミノキシルを加えた時点では溶液が黒色へ変化し,配位し始めたと思われたが,冷蔵庫に静置しておくと黄色の固体が析出した。

そこで、結晶化速度を早めるために混合溶液を減圧下濃縮で物質が析出するぎりぎりまで行い、その後冷蔵庫に静置することで結晶を得ることが出来る.

Scheme 6-2.

$$Mn(hfac)_{2} + \frac{1}{2}$$

$$Rapidly crystallize$$

$$\{Mn(hfac)_{2} \cdot 1\}_{n}$$

$$\{Mn(hfac)_{2} \cdot 2\}_{n}$$

$$Mn(hfac)_{2} \cdot H_{2}O$$

$$Slow H_{2}$$

$$Rapidly recribed the constant to the c$$

6.4.2 環状テトラマー{Mn(hfac)₂}₄·1₄.

1のジクロロメタン溶液と、ヘプタンと共沸し脱水した $Mn(hfac)_2$ を1:1のモル比で混合し、析出しない程度に減圧下濃縮後、冷蔵庫で静置することで黒色ブロック状の単結晶を得た。しかし、X線結晶構造解析結果より、目的としていた一次元鎖状ではなく1と $Mn(hfac)_2$ が4:4で、1の二箇所のアミノキシルが Mn イオンに cis 型と trans 型にそれぞれ配位したサイクリックテトラマー $\{Mn(hfac)_2\}_4$:14と判明した。分子構造を Figure6-1 に、結晶データを Table6-1 に、結合距離の一部を Table6-2 にそれぞれ示す。モデル図を Chart6-1 に示す。アミノキシルと cis 型に結合している O-Mn はそれぞれ 2.066 Å,2.152 Å である。一方、アミノキシルと trans 型に結合している O-Mn はそれぞれ 2.166 Å,2.192 Åと比較的 cis 型配座の方が近い、おそらく cis 型配座の部位での分子内相互作用が強いと推測できる。

1 のアントラセン環に伝わっているスピン分極は無視できるほどと考えられるので、隣接分子との相互作用は最もスピン密度が高いと思われる Mn イオン周辺同士の距離に依存するはずである. Figure6-2 に隣接分子との構造を示す. 距離は約 9~11 Åのため、隣接する分子間では相互作用はないと考察できる。

Table 6-1. Crystal data for $\{Mn(hfac)_2\}_4 \cdot \mathbf{1}_4$.

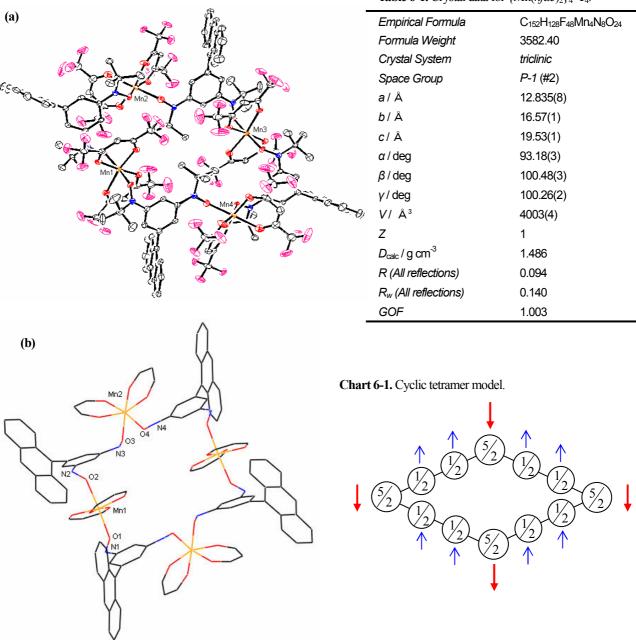
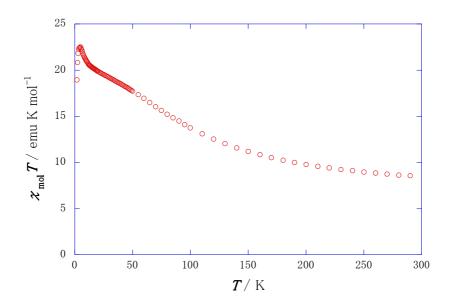


Figure 6-1. Molecular structure for $\{Mn(hfac)_2\}_4 \cdot 1_4$.

Table 6-2. Selected bond distances for $\{Mn(hfac)_2\}_4 \cdot \mathbf{1}_4$.

	Bond lengths / Å											
O(1)	N(1)	1.290	Mn(1)	O(1)	2.192	C	D(1)	O(4)	6.182			
O(2)	N(2)	1.288		O(2)	2.166	C	0(2)	O(3)	4.750			
O(3)	N(3)	1.289	Mn(2)	O(3)	2.066							
O(4)	N(4)	1.288		O(4)	2.152							



SQUID 磁束計を用いて $\{Mn(hfac)_2\}_4\cdot 1_4$ の磁化率の温度依存性を測定した(Figure6-3). モル磁化率 $\chi_{mol}T$ の値は高温領域で 8.5 emu K mol^{-1} であり、サイクリックテトラマー内の NO···Mn···ON (-1/2、5/2、-1/2)4 つ分が完全にオーダーしたときの理論値 7.5 emu K mol^{-1} ((S=3/2)×4)に近似する. しかし 4 つの相互作用間にも弱い相互作用があるため完全に理論値と一致しない. また最大値は 5 K 付近の 22.0 emu K mol^{-1} であり、これは低温になるにつれ分子内の 4 つの NO···Mn···ON の相互作用同士がオーダー、つまり 12 個のスピンが全てオーダーした値 S=6 の理論値 21.0 emu K mol^{-1} に近似している.

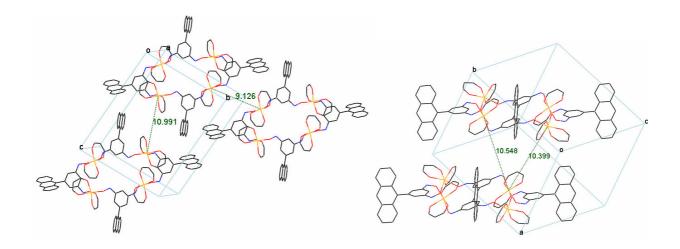


Figure 6-2. Structures of $\{Mn(hfac)_2\}_4 \cdot 1_4$ with adjacent molecules. The 'Bu groups are not shown for clarity.

6.4.3 クラスター{Mn(hfac)₂}・1₂

1のジクロロメタン溶液と、ヘプタンと共沸し脱水した $Mn(hfac)_2$ を1:1のモル比で混合し、析出しない程度に減圧下濃縮後、冷蔵庫で静置することで黒色プレートの単結晶を得た。しかしX線結晶構造解析結果より、目的としていた一次元鎖状ではなく1と $Mn(hfac)_2$ が2:1の割合で、1の一箇所のアミノキシルがMnイオンにtrans型に配位したクラスター $\{Mn(hfac)_2\}\cdot 1_2$ と判明した。分子構造をFigure6-4に、結晶データをTable6-4に、結合距離の一部をTable6-4にそれぞれ示す。

隣接分子とアントラセンによる face-to-face 型でスタッキングしている(Figure6-5)が、その距離3.605 Åとファンデルワールス半径和(3.4 Å)よりも遠いこと、アントラセン環に伝わっているスピン分極は無視できるほど小さいと考えられるのでアントラセン環による磁気的相互作用はないと考えるのが妥当である。 隣接分子との相互作用は最もスピン密度が高いと思われる Mn イオン周辺同士の距離に依存するはずであるが、特に短いコンタクトは存在しない。

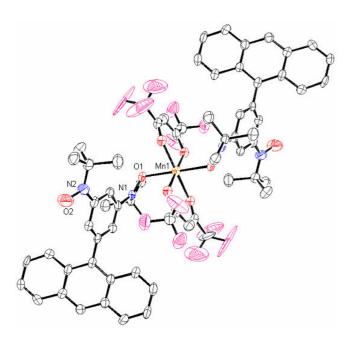


Table 6-3. Crystal data for $\{Mn(hfac)_2\} \cdot \mathbf{1}_2$

Empirical Formula	C ₁₅₂ H ₁₂₈ F ₄₈ Mn ₄ N ₈ O ₂₄
Formula Weight	3582.40
Crystal System	triclinic
Space Group	P-1 (#2)
a/Å	12.835(8)
b/Å	16.57(1)
c/Å	19.53(1)
α / deg	93.18(3)
β / deg	100.48(3)
γ / deg	100.26(2)
V/ ų	4003(4)
Z	1
$D_{\rm calc}$ / g cm ⁻³	1.486
R (All reflections)	0.094
R _w (All reflections)	0.140
GOF	1.003

Figure 6-4. Molecular structure for $\{Mn(hfac)_2\} \cdot \mathbf{1}_2$

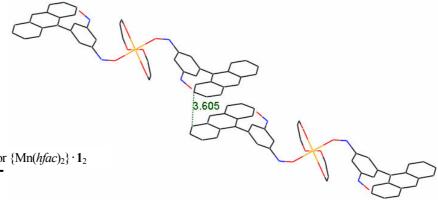


Table 6-4. Selected bond distances for $\{Mn(hfac)_2\} \cdot \mathbf{1}_2$

Bon	d lengt	hs/Å
O(1)	N(1)	1.277
O(2)	N(2)	1.311
Mn(1)	O(1)	2.124
O(1)	O(2)	6.239

Figure 6-5. Structures of $\{Mn(hfac)_2\} \cdot \mathbf{1}_2$ with adjacent molecules. The ^tBu groups are not shown for clarity.

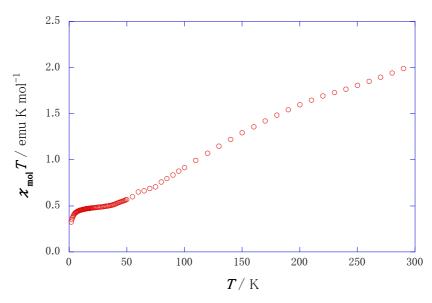
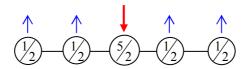


Figure 6-6. The temperature dependence of $\chi_{mol}T$ of $\{Mn(hfac)_2\} \cdot \mathbf{1}_2$ at 5000 Oe.

SQUID 磁束計を用いてクラスター $\{Mn(hfac)_2\}$ · 1_2 の磁化率の温度依存性を測定した。モル磁化率 $\chi_{mol}T$ の温度依存性を Figure6-6 に示す。高温領域では NO···Mn···ON (-1/2, 5/2, -1/2)のみオーダーしていると考えると理論 $\chi_{mol}T$ 値は 2.625 emu K mol^{-1} となり実測値は近づいている。低温になるにつれて $\chi_{mol}T$ 値は減少し,30 K 前後で 0.5 emu K mol^{-1} で安定している ²³⁾ これは分子内のスピンが全てオーダーしたためと考えられるが,理論値の 0.375 emu K mol^{-1} と比較すると大きい。g 値の誤差 が原因と思われる。10 K 以下での $\chi_{mol}T$ 値の減少は分子間での相互作用によるものと推測される。

Chart 6-2. Cluster model.



6.4.4 一次元鎖状{Mn(hfac)₂·1}_n

1のジクロロメタン溶液と、ヘプタンと共沸し脱水した $Mn(hfac)_2$ を1:1のモル比で混合し、析出しない程度に減圧下濃縮後、冷蔵庫で静置することで黒色針状の単結晶を得た。しかし X線結晶構造解析では結晶の質が悪いためか十分な反射が得られず、目的としている一次元鎖状 $\{Mn(hfac)_2:1\}_n$ と判断できない。しかし一部、一次元鎖状と思われる構造を示した。

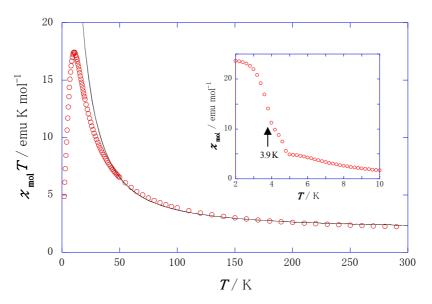


Figure 6-7. The temperature dependence of $\chi_{\text{mol}}T$ of $\{\text{Mn}(hfac)_2 \cdot \mathbf{1}\}_n$ at 5000 Oe. The solid line is the best fit curve according to Eq. (6-2). Inset shows the temperature dependence of the low-field susceptibility (5 Oe).

SQUID 磁束計により磁化率の温度依存性を測定した。 Figure 6-7 に示す挙動より,強磁性敵相互作用を示したことより当初からターゲットとしていた $\{Mn(hfac)_2\cdot 1\}_n$ を想定した。 高温領域では $\chi_{mol}T$ 値は 2.2 emu K mol^{-1} であり理論値 1.875 emu K mol^{-1} より大きい値をとったが,反磁性補正や g 値の誤差によるものと思われる。 また,50 K 以下で上昇していることから,鎖内の反強磁性的に相互作用した $NO\cdots Mn\cdots ON$ の 3/2 スピン同士が強磁性的に相互作用したものと思われる。

一次元鎖モデルを仮定 $^{24)27}$ し、ビスアミノキシル 1 の分子内の相互作用を J_1 (>0)、1 と $Mn(hfac)_2$ の相互作用を J_2 (<0)と するスピンハミルトニアン式(6-1)より導き出した式(6-2)によりフィッティングを行った.

Chart 6-3. 1-D chain model.

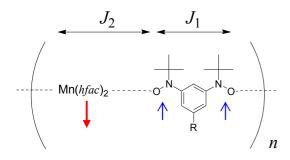


Table 6-5. Effective exchange integrals and ferromagnetic transition temperature (K).

R	J/k _B	T _C
Н	12	5.5
CI	11	4.8
Br	12	5.3
Anthracene(1)	15	3.9

$$H = -2J_1 \sum_{i} (s_{3i-2}s_{3i-1} + s_{3i-2}s_{3i} + \alpha s_{3i}s_{3i+1})$$

$$\alpha = J_1/J_2$$
(6-1)

$$\chi_{\text{mol}}T = N \frac{g^2 \mu_{\text{B}}^2}{3k_{\text{B}}} S(S+1) \frac{1 + U(T/T_0)}{1 - U(T/T_0)}$$

$$U(T/T_0) = \coth(T_0/T) - T/T_0$$

$$T_0 = (2J/k_{\text{B}})S(S+1)$$
(6-2)

結果を Table6-5 に示す. 類似化合物として、H, Br, Cl を置換基として導入した分子の交換相互作用と強磁性転位温度を記す ²⁷⁾

2 Oe で磁化率の温度依存性を測定した。この χ_{mol} の温度依存性より強磁性転移温度 $T_{\rm C}$ = 3.9 K と決定した(Figure 6-7 の内図).

6.4.5 環状ダイマー{Mn(hfac)₂}₂·2₂

2 のベンゼン溶液と、ヘプタンと共沸し脱水した $Mn(hfac)_2$ を 1:1 のモル比で混合し、析出しない程度に減圧下濃縮後、冷蔵庫で静置することで黒色針状の単結晶を得た。しかしX線結晶構造解析結果より、目的としていた一次元鎖状ではなく **2** と $Mn(hfac)_2$ が 2:2 の割合で、**2** の二箇所のアミノキシルが Mn イオンに cis 型に配位したサイクリックダイマー $\{Mn(hfac)_2\}_2$ 2 と判明した。また溶媒であるヘプタンを含んでいることも分かった。分子構造を Figure 6-8 に、結晶データを Table 6-6 に、結合距離の一部を Table 6-7 にそれぞれ示す。アミノキシルの O と Mn イオンの距離は約 2.1 Åであった。

隣接分子とのアントラセン環の C…C の距離が 3.387 Åとファンデルワールス半径和(3.40 Å)以内であるが, アントラセン環まで伝わっているスピン分極はほとんど無視できる大きさと考えられるので, この間に相互作用はないと考えるのが自然である. 隣接分子との相互作用は最もスピン密度が高いと思われる Mn イオン周辺同士の距離に依存するはずである. Mn… Mn の距離は約 8.6 Åであるが, その Mn(hfac)2の C と隣接分子の Mn(hfac)2の C は 4.270 Åと比較的近い. わずかながら分子間で相互作用がある可能性も否定できない.

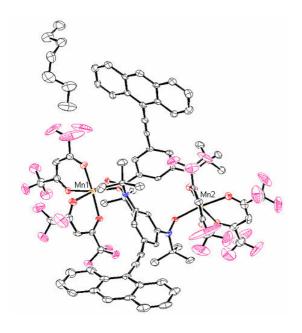
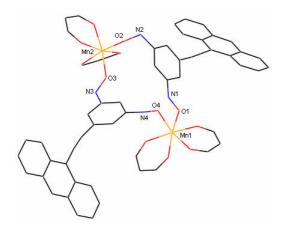


Table 6-6. Crystal data for $\{Mn(hfac)_2\}_2 \cdot \mathbf{2}_2$

Empirical Formula	C ₇₂ H ₄₈ F ₂₄ Mn ₂ N ₄ O ₁₆ • C ₇ H ₁₆
Formula Weight	1939.45
Crystal System	monoclinic
Space Group	P2₁/n (#14)
a/Å	10.846(5)
b/Å	27.31(2)
c/Å	29.88(1)
β / deg	95.62(2)
V/ ų	8808(7)
Z	4
$D_{\rm calc}$ / g cm ⁻³	1.462
R (I > 2.0 sigma)	0.048
R_w (All reflections)	0.093
GOF	0.975

Figure 6-8. Molecular structure for $\{Mn(hfac)_2\}_2 \cdot \mathbf{2}_2$

Chart 6-4. Cyclic dimer model.



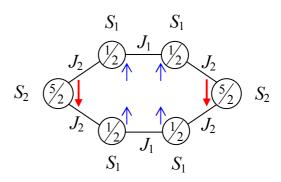


Table 6-7. Selected bond distances for $\{Mn(hfac)_2\} \cdot 2_2$

Bond lengths / Å								
O(1)	N(1)	1.299	Mn(1)	O(1)	2.095	O(1)	O(2)	6.203
O(2)	N(2)	1.306		O(4)	2.098	O(3)	O(4)	4.926
O(3)	N(3)	1.304	Mn(2)	O(2)	2.085			
O(4)	N(4)	1.296		O(3)	2.136			

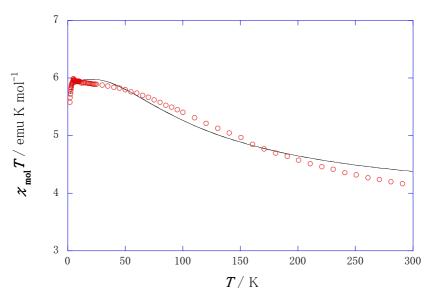


Figure 6-9. The temperature dependence of $\chi_{mol}T$ of $\{Mn(hfac)_2\}_2 \cdot \mathbf{2}_2$ at 5000 Oe. The solid line is the best fit curve according to Eq. (6-4).

SQUID 磁束計を用いて $\{Mn(hfac)_2\}_2\cdot 1_2$ の磁化率の温度依存性を測定した。モル磁化率 $\chi_{mol}T$ の温度依存性を Figure6-9 に示す。 $\chi_{mol}T$ の値は高温領域で 4.1 emu K mol^{-1} であり,サイクリックダイマー内の $NO\cdots Mn\cdots ON$ (-1/2,5/2,-1/2)2 つ分が 完全にオーダーした時の理論値 3.75 emu K mol^{-1} $((S=3/2)\times2)$ に近似している。これは $J_2|\gg |J_1|$ と仮定してスピンハミルトニアンを解くことに支障をきたさない。しかし 2 つの相互作用間にも弱い相互作用があるため完全に理論値と一致しない。また最大値は 5.0 emu K mol^{-1} であり,これは低温になるにつれ分子内の 2 つの $NO\cdots Mn\cdots ON$ の相互作用同士がオーダー,つまり 6 つのスピンが全てオーダーした値 S=3 の理論値 6.0 emu K mol^{-1} と一致する。よって分子間相互作用はほぼ働いていない。サイクリックダイマーモデル $^{28)29}$ のスピンハミルトニアン式(6-3)より導きだした式(6-4)よりフィッティングすることで分子内相互作用 $J/k_B=42.1\pm0.8$ K,分子間相互作用 $\Theta=-0.1$ K と算出した。この結果からも,先ほどの分子間での相互作用がほとんどないという結果とつじつまがあう。またこれは X 線結晶構造解析により分子間に特別短いコンタクトが存在しないという結果にも反さない(Figure6-10)。

今回のフィッティングは Lande の g 因子 2.002, また都合上純度因子 f を 1 と固定して行っている。 全体的に精度が良くない原因として、物質の純度、溶媒であるヘプタンを含んでいること、反磁性補正項を導入していないことが考えられる。

$$H = -2J(S_1 \cdot S_2) \tag{6-3}$$

$$\chi_{\text{mol}}T = \frac{2Nfg^2 \mu_{\text{B}}T}{k_{\text{B}}(T - \Theta)} \frac{e^{J/k_{\text{B}}T} + 5e^{3J/k_{\text{B}}T} + 14e^{6J/k_{\text{B}}T}}{1 + 3e^{J/k_{\text{B}}T} + 5e^{3J/k_{\text{B}}T} + 7e^{6J/k_{\text{B}}T}}$$
(6-4)

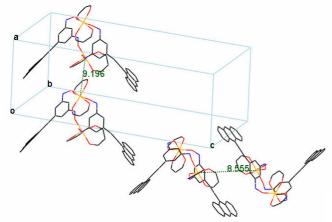


Figure 6-10. Structures of $\{Mn(hfac)_2\}_2 \cdot \mathbf{2}_2$ with adjacent molecules. The 'Bu groups are not shown for clarity.

6.5 コバルト錯体

6.5.1 コバルト錯体理論

Co イオンのスピン量子数は S=3/2 であるので、Mn イオン同様ビスアミノキシルと配位することで反強磁性的に相互作用し 不完全なスピン相殺により S=1/2 が残存する。また Co イオンは磁気的異方性を強く持つと知られているので、Mn イオンとは 異なった相互作用が得られる可能性がある。

6.5.2 ビスアミノキシル1とCo(hfac)2の錯体の合成及び考察

1 のジェチルエーテル溶液と、ヘプタンと共沸し脱水した $Mn(hfac)_2$ を 1:1 のモル比で混合し、析出しない程度に減圧下濃縮後、冷蔵庫で静置することで黒色針状の結晶を得た。しかし微細なため X 線結晶構造解析には十分ではなかった。

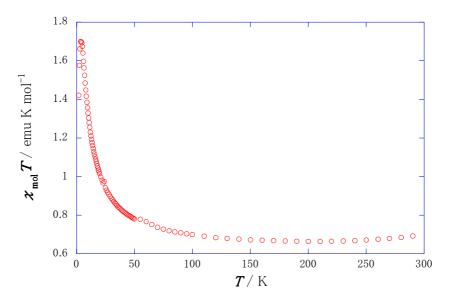


Figure 6-11. The temperature dependence of $\chi_{mol}T$ of assumed $\{Co(hfac)_2 \cdot 2\}_n$ at 5000 Oe.

SQUID 磁束計により磁化率の温度依存性を測定した(Figure6-11). 70 K 付近より低温で $\chi_{mol}T$ 値が急激に上昇している挙動より、一次元鎖状錯体 $\{Co(hfac)_2\cdot 1\}_n$ を想定した。強磁性的相互作用を得たが、しかし一次元鎖状の場合、高温領域では理論 $\chi_{mol}T$ 値は 0.375 emu K mol^-1 であり実測値 0.698 emu K mol^-1 はかけ離れた値である。そのため一次元鎖状の可能性は低いと思われる。

また Coイオン特有の磁気的異方性は見られなかった.

様々な構造を検討し磁化率測定と比較したが、構造を特定できなかった. やはり X 線結晶構造解析にも対応できる結晶の 作成が必要である.

6.6 銅錯体

6.6.1 銅錯体理論

Cu イオンのスピン量子数は S=1/2 であるので、Mn や Co イオン同様ビスアミノキシルと配位することで反強磁性的に相互作用し不完全なスピン相殺により S=1/2 が残存する。しかし Cu イオンの場合これはアミノキシルと trans 配位したときの相互作用の仕様であり、cis 配位では Cu イオンの $3d_{x\gamma}$ 軌道とアミノキシルの 2p 軌道のオーバーラップがないため相互作用は強磁性的となり S=3/2 が得られることが知られている 300.

6.6.2 ビスアミノキシル 1 と Cu(hfac)2 の錯体化

1のジエチルエーテル溶液を、ヘプタンと共沸した Cu(hfac)2に加え冷蔵庫で5日程静置すると赤褐色針状の単結晶を得た. しかし X 線結晶構造解析により Figure6-12 に示すように配位をしておらず、混合物であることが判明した. 結晶が析出するのに5日程要したことから Cu は Mn に比べ配位するスピードが遅いと思われる.

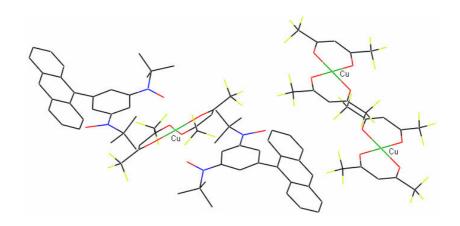


Figure 6-12. Crystal structure for a mixture of 1 and Cu(hfac)₂.

6.7 結言

ビスアミノキシル 1,2 と遷移金属との配位によりハイブリッド磁性体の構築を目指した.

Mn イオンとの錯体化では、1 の場合サイクリックテトラマー $\{Mn(hfac)_2\}_4\cdot 1_4$ 、クラスター $\{Mn(hfac)_2\}\cdot 1_2$ の X 線結晶構造解析、磁気特性の評価を行った。また目的としていた一次元鎖状と思われる磁気特性を示した物質は X 線結晶構造解析による構造特定ができなかったため推測の域を超えない。2 とMn イオンとの錯体はサイクリックダイマー $\{Mn(hfac)_2\}_2\cdot 2_2$ であることが X 線結晶構造解析より特定、磁気特性も問題なく評価できた。

磁気的異方性が知られている Co イオンと 1 の錯体化を行ったが、X 線結晶構造解析により構造を特定できていないため、 $\chi_{mol}T-T$ プロットを行なったのみでフィッティング等による磁気特性を評価するに至らなかった。

Cu イオンと 1 の錯体化では結晶が析出する速度が遅かったことが起因したせいか、配位することなく混合物であることが X 線結晶構造解析より判明した.

目的としていた一次元鎖状錯体は、いずれの遷移金属との配位でも見られなかった. 通例、錯体化はそれほど障害なく鎖状錯体を形成するため、*m*-フェニレンビスアミノキシル型との配位は特殊な可能性がある.

第7章

結

アントラセン環上へのスピン分極を期待し平面性を持たせるべく設計したビスアミノキシル 2 を合成し、物性を評価した. 磁化率測定より、隣接分子と強力な反強磁性的相互作用を示していることがわかった. これは 1 よりアミノキシルとベンゼン環の二面角が大きくなったことでアミノキシル部位にスピンが局在したことに起因する. そのため1より隣接分子と距離がある2が強い相互作用を得た. それに付随し、分子内の強磁性的相互作用が弱まったと考えられる. このことは分子軌道計算により裏づけすることが出来た.

2 の結果を基に比較を想定しエチレン結合を導入した 3 の合成を行ったが、サンプル純度に問題が見られたため、磁気特性を検討するに至らなかった.

ビスアミノキシル 1,2 を配位子とした遷移金属錯体の合成を行い、ハイブリッド磁性体の構築を狙った。Mn イオンとの錯体ではサイクリックテトラマー $\{Mn(hfac)_2\}_4$ •14、クラスター $\{Mn(hfac)_2\}_1$ ・12、サイクリックダイマー $\{Mn(hfac)_2\}_2$ ・2を形成していることがX線結晶構造解析より判明し、磁気特性より立証した。一次元鎖状 $\{Co(hfac)_2\cdot 1\}_n$ と思われる磁化率測定結果も得たがX線結晶構造解析による特定はできていない。Co イオンとの錯体も同様構造特定ができていない。Cu イオンは配位能力が低いためか結合しなかった。

アミノキシルとベンゼン環の二面角に磁気特性が依存することを MO 計算より立証することができた. ベンゼン環に窒素を介して不対電子を持つアミノキシルはこの二面角の緩和がポイントになる. よってアミノキシル部位と共鳴をする部位(ベンゼン環, アントラセン環)の二面角が緩和でき, 効率よく分子全体にスピン分極することのできる骨格を考える必要がある.

実験の部

NMR スペクトルは、JEOL LA 400 を用いて測定した. マススペクトルは、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® Ver.3.6 を用いて構造解析を行った。ESR スペクトルは JEOL JES-FA300 により測定した.

ジエチルエーテル及び THF は、窒素雰囲気下、LAH とともに蒸留精製したものを用いた.

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 を用いた.

分子軌道計算には、Gaussian03(Rev.B.04)を用いた.

5-Bromo-1,3-phenylenbis(*N-tert*-butyl-*N*-hydroxyl)amine (5).アルゴン雰囲気下,乾燥したジエチルエーテル溶媒(50.0 mL) にトリブロモベンゼン(4)(1575 mg, 5.0 mmol)を溶解させ、−78℃に冷却した.溶液に 1.47 M の 'BuLi(14.3 mL, 21.0 mmol)を滴下し、40 分間攪拌した.一度、0℃まで昇温した後、再び−78℃に冷却した.そこに 2-メチル-2-ニトロソプロパン(1046 mg, 12.0 mmol)のジエチルエーテル溶液を加え 10 分間攪拌した。室温に戻して一晩攪拌した後、氷水で反応を止め、ジエチルエーテルで分液抽出した.有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮をした.シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジエチルエーテル=5:2)で分離精製を行い、白色固体 5 を得た(収率 60%).

TLC $(C_6H_{14}: Et_2O = 5:2 / SiO_2): R_f = 0.42$

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.40 (brs, 2H, OH), 6.86 (brs, 2H), 6.79 (brs, 1H), 1.12 (s, 18H).

EI MS (70 eV): m/z 332 (M+2⁺, 10), 330 (M⁺, 10), 220 (93), 218 (100), 203 (26), 201 (26).

5-Bromo-1,3-phenylenbis[*N-tert*-butyl-*N-(tert*-butyldimethylsilyloxy)amine] (6). 窒素雰囲気下,5(570 mg, 1.7 mmol)とイミダ ゾール(350 mg, 5.2 mmol)を DMF(2.4 mL)で溶解し,溶液に TBDMSCl(790 mg, 5.2 mmol)を加え 60° Cで一昼夜攪拌した.室 温に冷却し水を加え反応を止め,ヘキサンで分液抽出した.有機層を飽和食塩水で洗浄し,無水硫酸マグネシウムで乾燥,減圧下濃縮をした.シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製を行い,無色油状物 6 を得た(収率 quant.).

 $TLC (C_6H_{14}/SiO_2): R_f = 0.83$

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.20 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 1.06 (s, 18H), 0.89 (s, 18H) -0.13 (brs, 12H).

9-[(Trimethylsilyl)ethynyl]anthracene (8).窒素雰囲気下, TMS アセチレン(2.3 mL)にジエチルエーテル(27.0 mL)を溶媒として加え, 氷水で0°Cに冷却した. 1.6Mの n-BuLi(10.0 mL, 7.5 mmol)を滴下し室温に昇温した後, 30 分間攪拌した. 溶液に, 乾燥させたアントロン(7)(1500 mg, 7.5 mmol)を加え一昼夜加熱攪拌した. 室温まで冷却した後, 飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を止め, ベンゼンで分液抽出した. 有機層を飽和食塩水で洗浄し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥, 減圧下濃縮をした. シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製を行い, 蛍光黄色固体 8 を得た(収率 83%).

 $TLC (C_6H_{14}/SiO_2): R_f = 0.52$

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.40 (s, 1H), 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.57 (t, 2H), 7.48 (t, 2H), 0.43 (s, 9H).

EI MS (70 eV): m/z 275 (M+1⁺, 29), 274 (M⁺, 100), 259 (65), 243 (20), 229 (10), 215 (20), 202 (23).

9-Ethynylanthracene (9).8(1700 mg, 6.2 mmol)に THF(8.5 mL)を加え、溶液を 50℃に昇温、そこにメタノール(8.5 mL)を溶媒としたフッ化カリウム(425 mg, 7.3 mL)を滴下し 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え反応を止め、ジエチルエーテルで分液抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮したことで、黄色固体 9 を得た(収率 quant.).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.44 (s, 1H), 8.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (t, 2H), 7.50 (t, 2H), 3.98 (s, H, C=C<u>H</u>).

5-[(9-Anthryl)ethynyl]-1,3-phenylenebis[*N-tert*-butyl-*N-(tert*-butyldimethysilyloxy)amine] (10). アルゴン雰囲気下, 6(312 mg, 0.56 mmol)と 9(170 mg, 0.84 mmol)に 1 時間程脱気したトリエチルアミン(15 mL)を加え、さらに溶液を 30 分程脱気した. Pd(PPh₃)₂Cl₂(18 mg, 0.026 mmol), Cul(I)(8.0 mg, 0.045 mmol)を加え一昼夜加熱還流した。室温まで冷却し水を加え反応を止め、ジエチルエーテルで分液抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮をした. アルミナカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:ジエチルエーテル=10:1)で精製を行い、蛍光黄色固体 10 を得た(収率 56%).

TLC (C_6H_{14} : $Et_2O = 10:1 / Al_2O_3$): $R_f = 0.70$

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.64 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 8.41 (s, 1H), 8.01 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.59 (t, 2H), 7.52-7.45 (m, 4H), 7.14 (brs, 1H), 1.16 (s, 18H), 0.97 (s, 18H), -0.04 (brs, 12H).

EI MS (70 eV): m/z 682 (M+2⁺, 100), 681 (M+1⁺, 82), 667 (16), 624 (55), 568 (96).

5-[(9-Anthryl)ethynyl]-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butyl-*N*-hydroxylamine) (11). 窒素雰囲気下, THF(0.57 mL)を溶媒として 10(170mg, 0.25 mmol)を溶解し氷水で0°Cに冷却した。その溶液に TBAF・3H₂O(312 mg, 1.0 mmol)の THF(1.2 mL)溶液を滴下した後、室温に昇温し 3.5 時間攪拌した。氷水を加え反応を止め、酢酸エチルで分液抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮をした。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で分離を行うことである程度精製し、残留物を THF で溶解させヘキサンを貧溶媒とする液液拡散を(3 回)することで黄色固体 11 を得た(収率 68%).

TLC $(C_6H_{14}: AcOEt = 5:2 / SiO_2): R_f = 0.48$

¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.70 (s, 1H), 8.54 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.46 (s, 2H, OH), 8.17 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.73 (t, 2H), 7.61 (t, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.14 (s, 1H), 1.13 (s, 18H).

IR (KBr): ν / cm^{-1} 3223 (OH), 2196 (C \equiv C).

EI MS (70 eV): m/z 452 (M⁺, 42), 420 (66), 405 (69), 339 (100) 291 (36).

5-[(9-Anthryl)ethynyl]-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butylaminoxyl) (2).窒素雰囲気下, 11(57 mg, 0.13 mmol)にジエチルエーテル(2.3 mL)を加え溶かし、氷水で0°Cに冷却した。その溶液に事前に調整したフレッシュな Ag_2O を加え、1.5 時間攪拌した。ジクロロメタンを用いて Ag_2O をろ過し除去、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)で分離精製し赤色固体2 を得た(収率80%)。

 $TLC(CH_2Cl_2/SiO_2): R_f = 0.64$

UV-vis(CH₂Cl₂): λ_{max} /nm 263(log ϵ 4.77), 288(4.14), 298(4.11), 400(3.98), 422(3.94).

ESR: g = 2.0058, $a_N = 125$ mT, $a_H = 19$ mT.

2,6-Dibromo-4-methylbenzenamine (**15**),*p*-トルイジン(**14**)(3210 mg, 30.0 mmol)を溶媒に酢酸(4.0 mL)を用いて溶解し、そこに臭素(3200 mg, 60.0 mmol)を滴下した. 1.5 時間攪拌した後、亜硫酸水素ナトリウムを加え反応を止め、ろ過することで白色固体 **15** を得た(収率 89%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (s, 2H), 4.22 (brs, 2H), 2.19 (s, 3H).

EI MS (70 eV): m/z 267 (M+4⁺, 10), 265 (M+2⁺, 24), 263 (M⁺, 8), 186 (28), 184 (26), 149 (63).

1,3-Dibromo-5-methylbenzene (16).15(631 mg, 2.4 mmol)にベンゼン(1.5 mL), エタノール(4.8 mL)を溶媒として加え昇温した。 濃硫酸(0.35 mL, 0.6 mmol), 亜硝酸ナトリウム(314mg, 4.5 mmol)を加え、3 時間加熱還流した。室温まで冷却した後, 水を加え 反応を止め, ベンゼンで分液抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥, 減圧下濃縮をした。シ リカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製を行い。白色固体 16 を得た(収率 84%)。

m.p. 36℃

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (m, 1H), 2.29 (s, 3H).

EI MS (70 eV): m/z 252 (M+4⁺, 56), 250 (M+2⁺, 100), 248 (M⁺, 35), 171 (88), 169 (74).

1,3-Dibromo-5-(bromomethyl)benzene (**17**).**16**(3720 mg, 15.0 mmol)と NBS(2649mg, 14.9 mmol)にベンゼン(150 mL)を加え加熱還流し、その溶液に AIBN を加えた。3 時間後に再び AIBN を加えさらに 3 時間加熱還流した。室温まで冷却しベンゼンでろ過、ろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離した。含まれている副生成物を除去するため、ジエチルエーテルで溶解しヘキサンを貧溶媒とする液液拡散で精製することで、白色固体 **17** を得た(収率 67%)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (s, 1H), 7.46 (s, 2H), 4.34 (s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 141.28, 134.03, 130.79, 123.04, 30.70.

EI MS (70 eV): m/z 332 $(M+6^+, 2)$, 330 $(M+4^+, 9)$, 328 $(M+2^+, 8.65)$, 326 $(M^+, 3)$, 251 (39), 249 (100), 247 (40).

3,5-Dibromo-1-benzyltriphenylphosphonium bromide (18).17(984 mg, 3.0 mmol)とトリフェニルホスフィン(942 mg, 3.6 mmol) に溶媒として DMF(7.5 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、ジエチルエーテルを用いる過した。析出物として白色固体 18 を得た(収率 quant.).

5-[(9-Anthryl)trans-ethenyl]-1,3-dibromobenzene (20).窒素雰囲気下, 18(2955 mg, 5.0 mmol)と9-アントラルデヒド(19)(1031 mg, 5.0 mmol)にエタノール(126 mL)を加え, 0.25M のリチウムエトキシドを滴下した. 一昼夜攪拌した後, 水を加え反応を止め, エタノールを用いろ過することで黄色析出物を得た. さらに, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製し黄色 固体 20 を得た(収率 76%).

m.p. 205°C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.40 (s, 1H), 8.23 (t, 2H), 8.00 (t, 2H), 7.89 (d, J = 16.4 MHz, 1H), 7.70 (s, 2H), 7.48-7.46 (m, 4H), 6.78 (d, J = 16.4 MHz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 140.85, 134.38, 133.08, 131.42, 131.39, 129.63, 128.80, 128.20, 128.07, 127.12, 125.84, 125.59, 125.27, 123.40.

EI MS (70 eV): m/2 440 $(M+4^+, 54)$, 438 $(M+2^+, 100)$, 436 $(M^+, 60)$, 358 (13), 356 (12), 276 (52), 203 (42).

5-[(9-Anthryl)trans-ethenyl]-1,3-phenylenebis(N-tert-butyl-N-hydroxylamine) (21).アルゴン雰囲気下, 20(219 mg, 0.5 mmol) に THF(5.0 mL)を溶媒として加え -78° Cに冷却し、そこへ 1.6M の n-BuLi(1.5 mL, 2.4 mmol)を滴下しリチオ化を行った。5 分間 攪拌し、2-メチル-2-ニトロソプロペン(525 mg, 6.0 mmol)の THF(3.0 mL)溶液を加えさらに5 分間攪拌した。その後、室温に昇温し 10 分間攪拌した。氷水で反応を止め、さらに食塩水を加え(THF は水と分離しにくいため) THF で分液抽出した。一度、ある程度減圧濃縮を行い無水硫酸マグネシウムで乾燥、再び減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で分離精製し、黄色固体 21 を得た(収率 51%)。

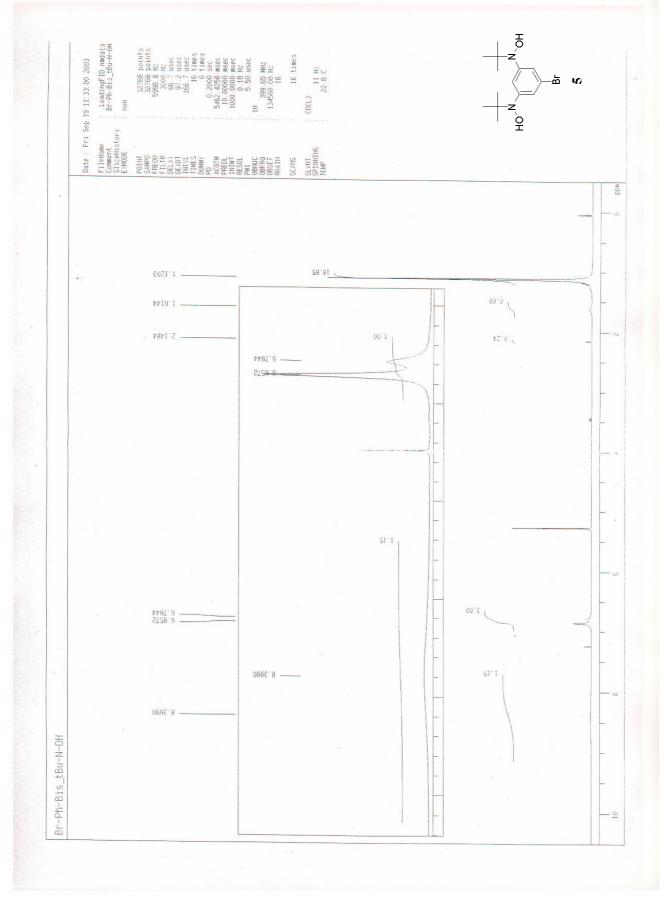
¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.52 (s, 1H), 8.33 (s, 2H, OH), 8.30-8.28 (m, 2H), 8.09-8.07 (m, 2H), 7.94 (d, J = 16.4 MHz, 1H), 7.53-7.50 (m, 4H), 7.32 (s, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.89 (d, J = 16.4 MHz, 1H), 1.13 (s, 18H).

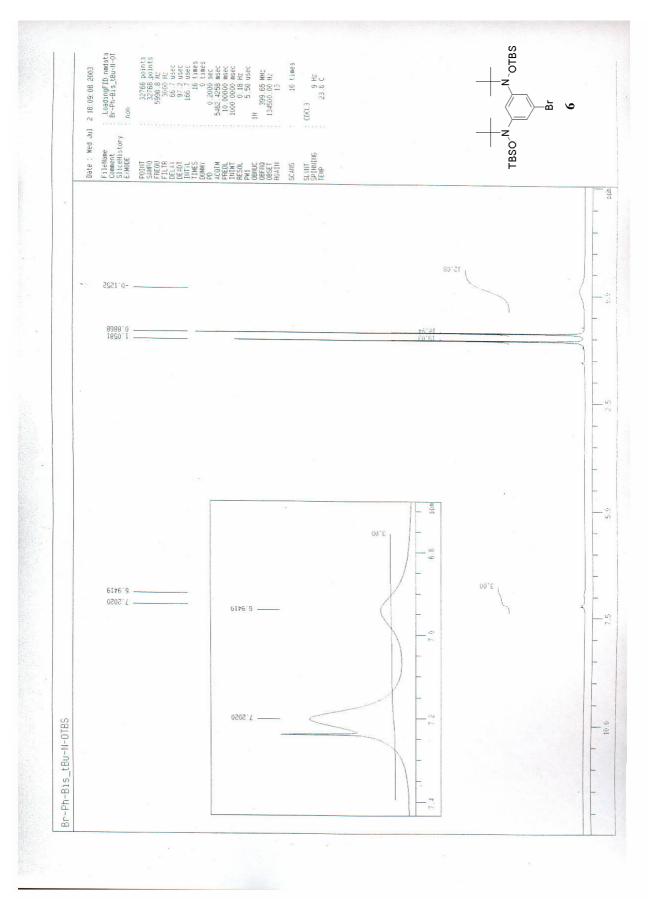
¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 150.48, 137.76, 134.85, 132.40, 131.04, 129.05, 128.64, 126.17, 125.81, 125.62, 125.34, 123.53, 120.67, 118.61, 59.54, 26.17.

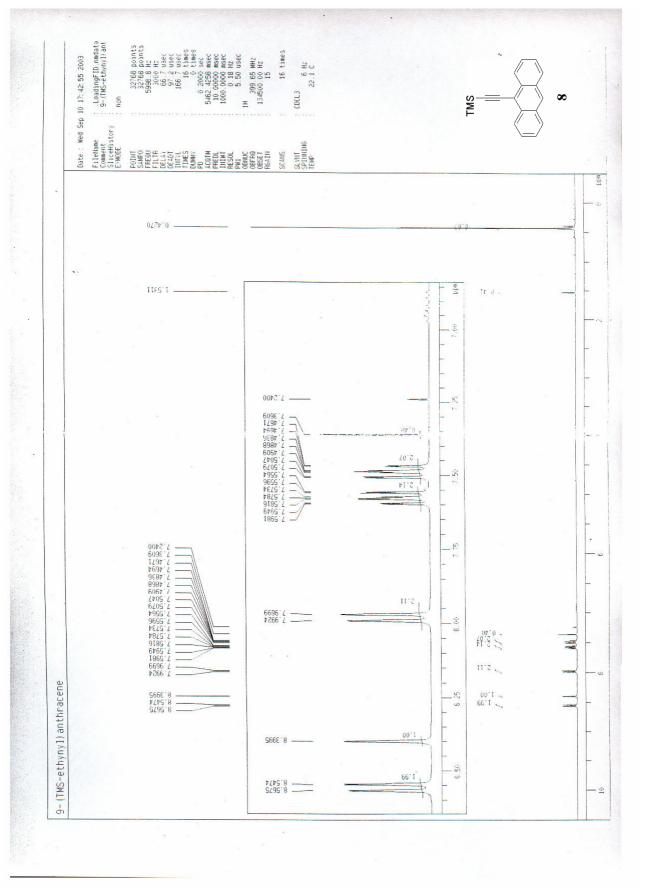
EI MS (70 eV): m/z 452 (M⁺, 60), 422 (24), 342 (92), 325 (81) 307 (44).

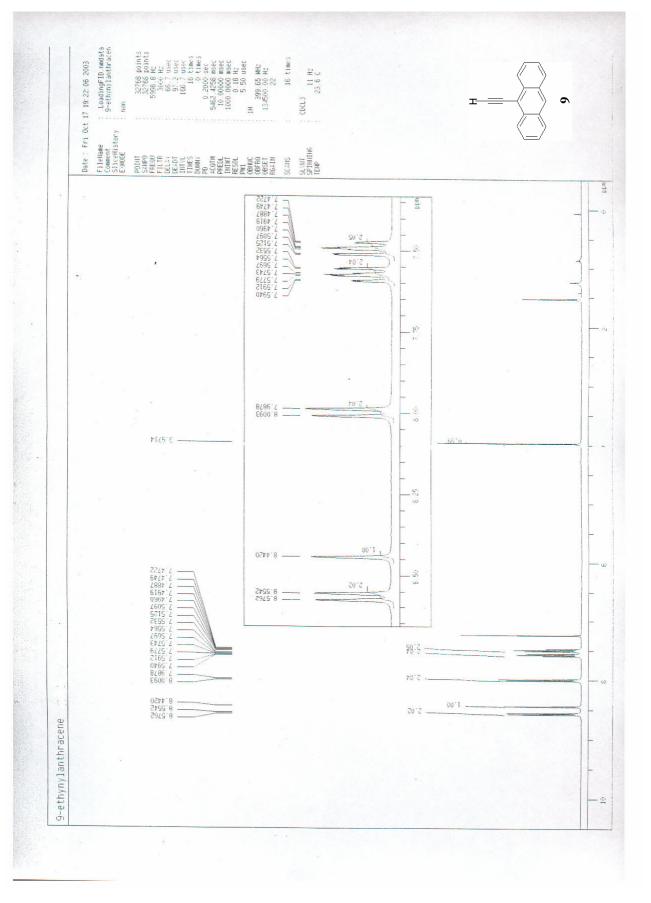
5-[(9-Anthryl)trans-ethenyl]-1,3-phenylenebis(*N-tert*-butylaminoxyl) (3).窒素雰囲気下, 21(115 mg, 0.25 mmol)にジエチルエーテル(4.6 mL)を加え溶かし、氷水で 0°Cに冷却した.その溶液に事前に調整したフレッシュな Ag_2O を加え,1.5 時間攪拌した.ジクロロメタンを用いて Ag_2O をろ過し除去、濃縮した.シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で分離精製し赤色固体3 を得た(収率 81%).

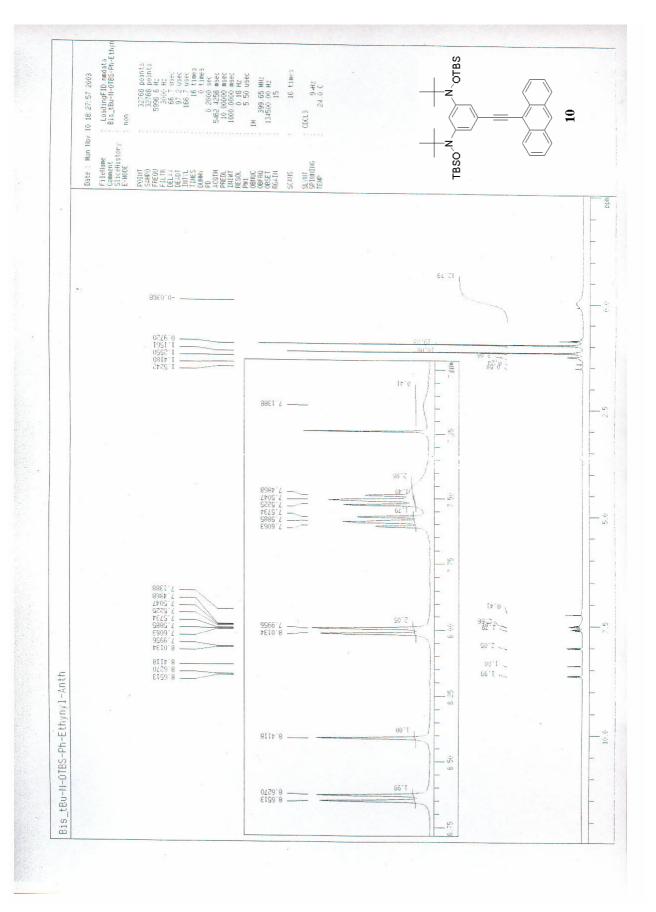
ESR: g = 2.0058, $a_N = 126$ mT, $a_H = 19$ mT.

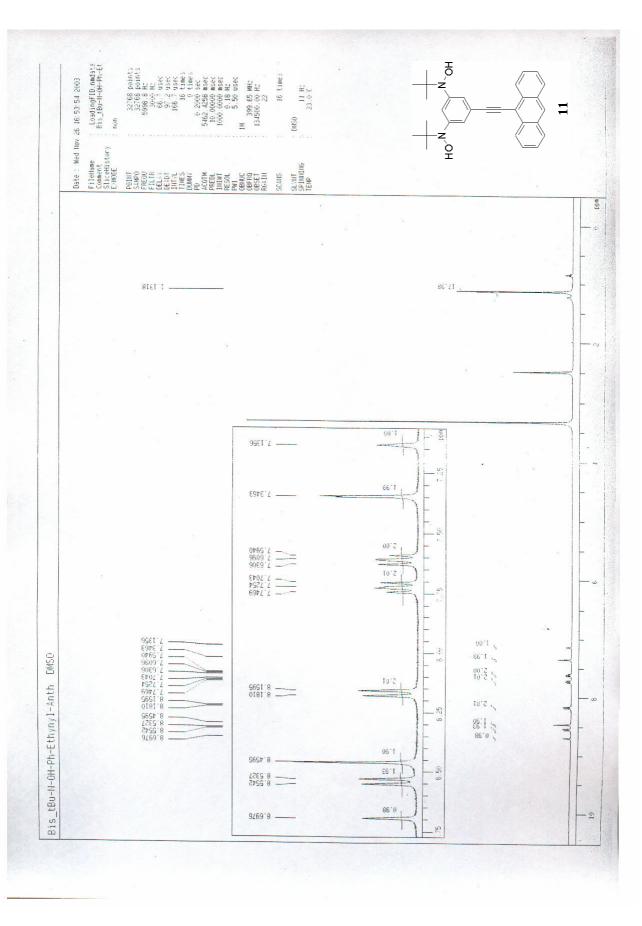


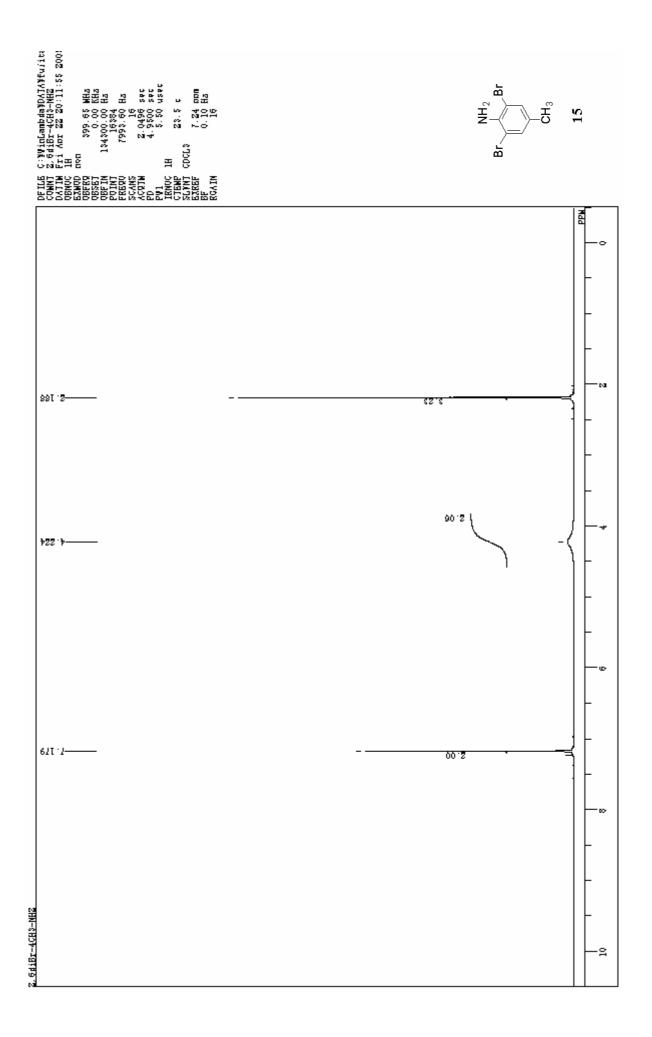


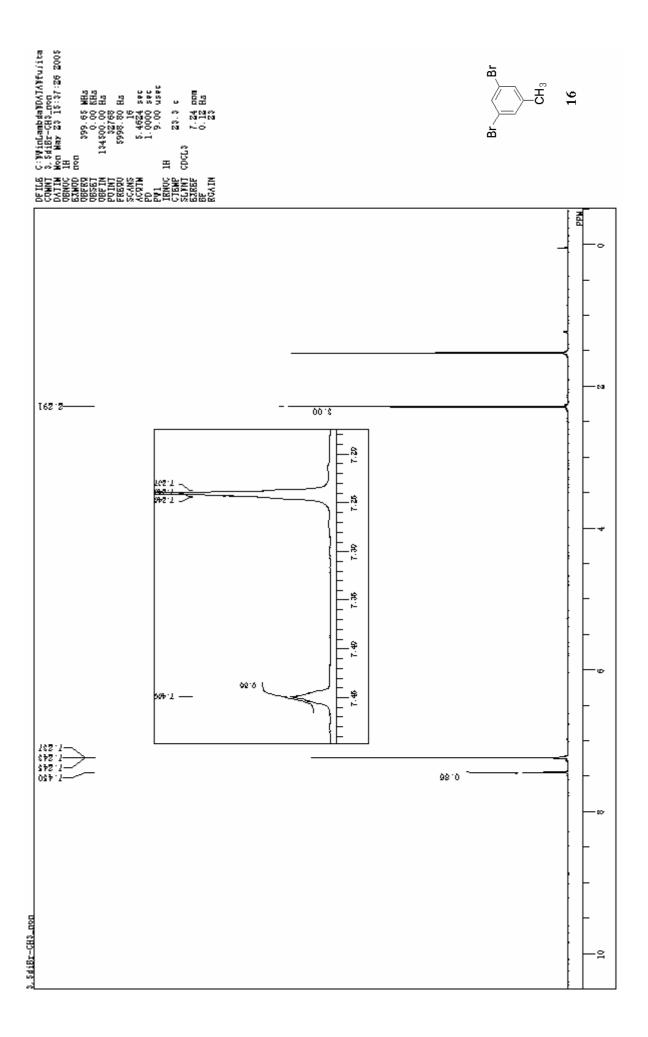


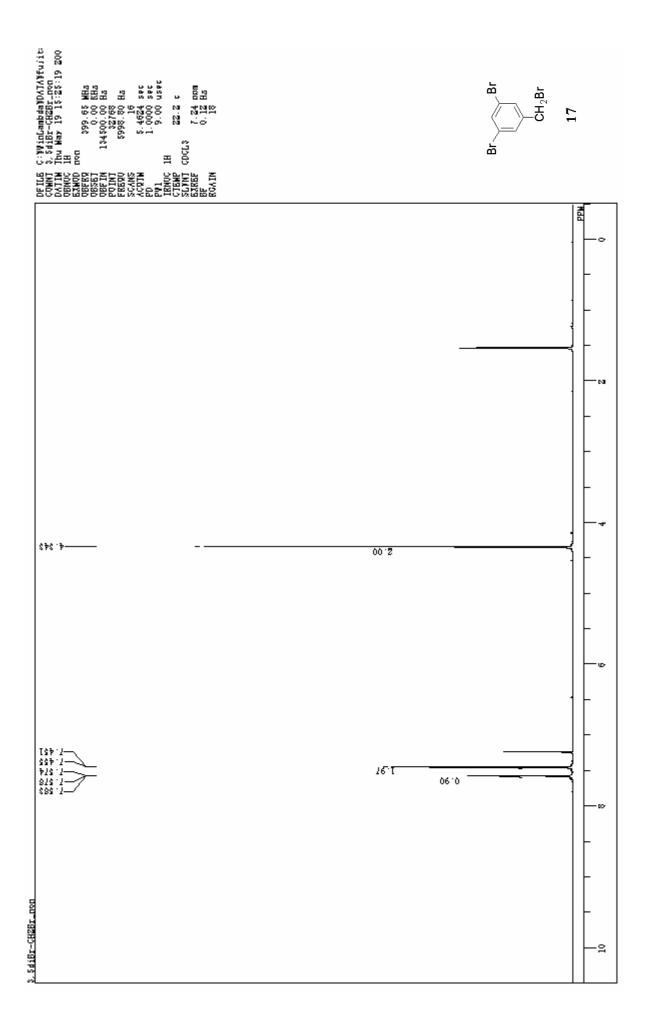


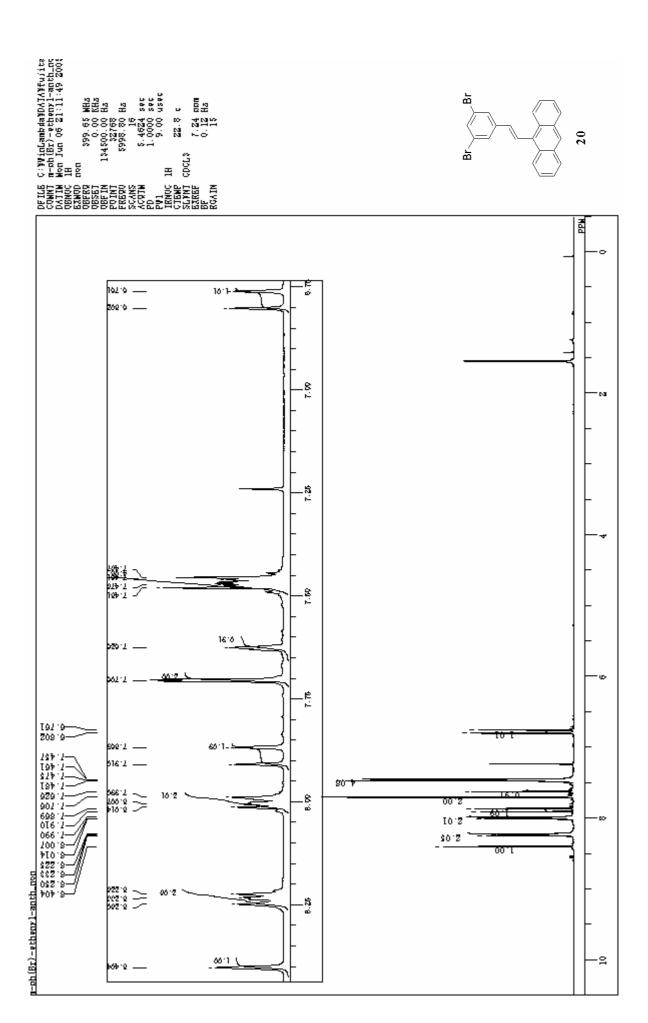


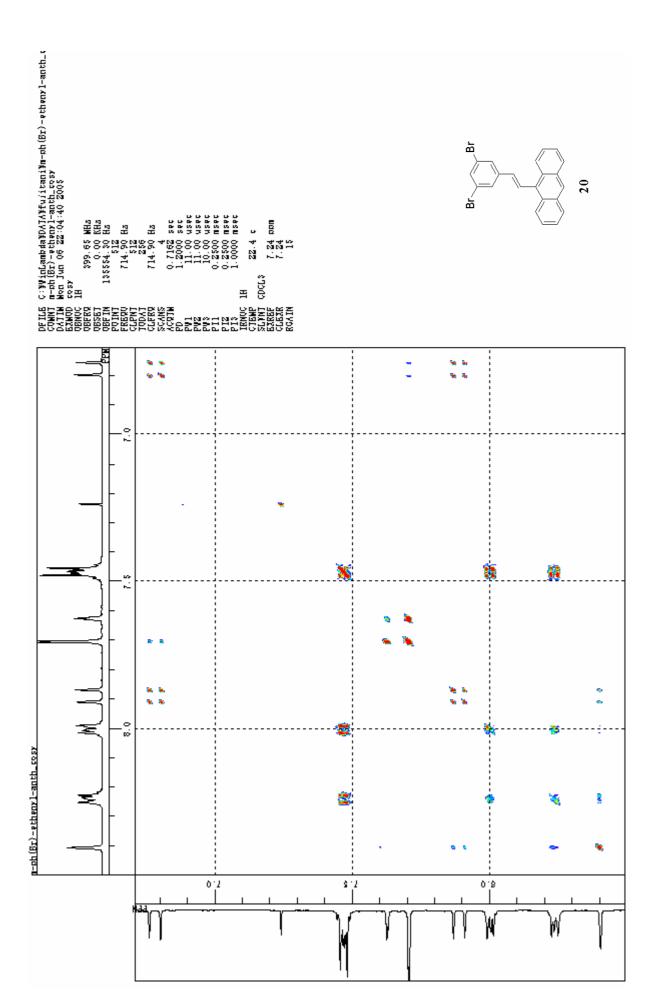


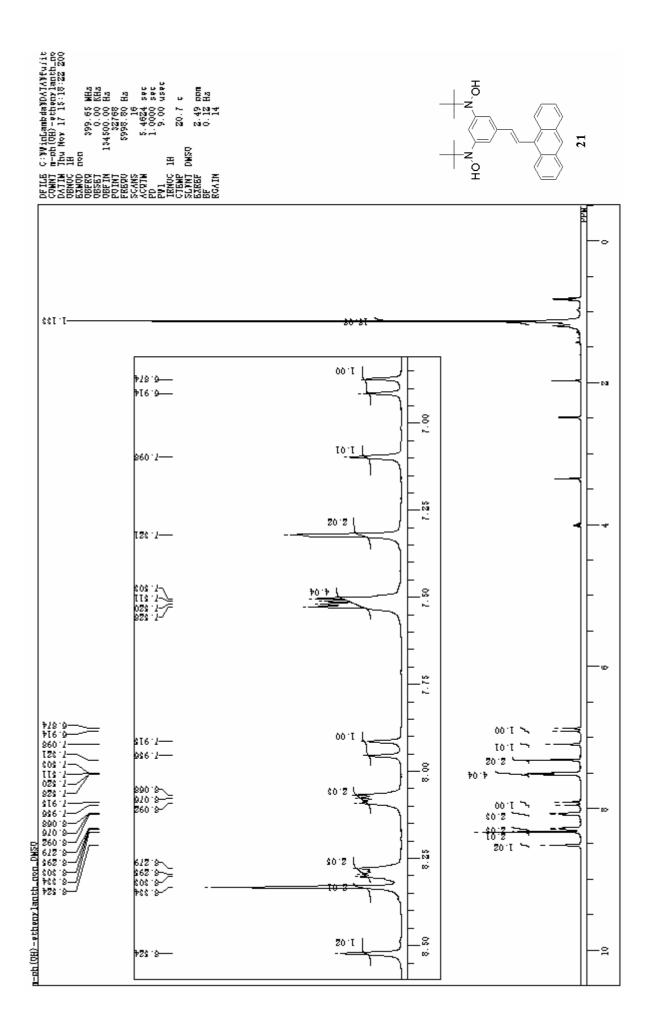












参考文献

- 1) K.Inoue, and H.Iwamura, J.Am. Chem. Soc., 116, 3173-3174(1994).
- 2) F.Kanno, K.Inoue, N.Koga, and H.Iwamura, J.Am. Chem. Soc, 115, 847-850(1993).
- 3) T.Ishida, and H.Iwamura, J.Am. Chem. Soc., 113, 4238-4241(1991).
- 4) Y.Hosokoshi, K.Katoh. Y.Nakazawa, H.Nakano, and K.Inoue, *J.Am. Chem. Soc.*, **123**, 7921-7922(2001).
- 5) A.Izuoka, S.Murata. T.Sugawara, and H.Iwamura, *J.Am. Chem. Soc.*, 109, 2631-2639(1987).
- 6) 坂口崇洋, 2002 年度修士論文(2003).
- 7) F.Kanno, K.Inoue, N.Koga, and H.Iwamura, *J.Phys. Chem.*, **97**, 13267-13272(1993).
- 8) S.Toyota, T.yamamori, M.Asakura, and M.Ōki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 205-213(2000).
- 9) K.Sonogashira, Y.Tohda, and N.Hagihara, Tetrahedron lett., 50, 4471-4474(1975).
- 10) Online Database Of Organic Synthesis http://www.chem-station.com/odoos.htm
- 11) F.Kanno, K.Inoue, N.Koga, and H.Iwamura, J.Am. Chem. Soc., 115, 847-850(1993).
- 12) A.Calder, A.R.Forrester, P.G.James, and G.R.Luckhurst, J.Am. Chem. Soc., 3724-3727(1969).
- 13) 中谷隆, 2002 年度修士論文(2003).
- 14) D.Shiomi, M.Tamura, H.Sawa, R.Kato, and M.Kinoshita, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **62**, 289-300(1993).
- 15) M.Dvolaitzky, R.Chiarelli, A.Rassat, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 180-181 (1992).
- 16) T.Soda, Y.Kitagawa, T.Onishi, Y.Takano, Y.Shigeta, H.Nagao, Y.Yoshioka, and K.Yagauchi, Chem. Phys. Lett., 319, 223-230(2000).
- 17) Y.Takano, T.Taniguchi, H.Isobe, T.Kudo, Y.Morita, K.Nakasuji, and K.Ymagaguchi, J.Am. Chem. Soc., 124, 11122-11130(2002).
- 18) Y.Takano, T.Taniguchi, H.Isobe, T.Kudo, Y.Morita, T.Takui, and K.Ymagaguchi, Chem. Phys. Lett., 358, 17-23(2002).
- 19) N. Yoshioka, P.M. Lahti, T.Kaneko, Y.Kuzumaki, E. Tsuchida, and H. Nishide, J. Org. Chem., 59, 4272-7280(1994).
- 20) Organic Reaction., 23, 73-85.
- 21) 市村義貴, 2004 年度修士論文(2005).
- 22) F.Iwahori, K.Inoue, and H.Iwamura, J.Am. Chem. Soc., 121, 7264-7265(1999).
- 23) H.Kumagai, Y.Hosokoshi, A.S.Markosyan, and K.Inoue, New J.Chem., 24, 537-539(2000).
- 24) K.Inoue, and H.Iwamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2273-2274(1994).
- 25) H.Iwamura, K.Inoue, and N.Koga, New J. Chem., 201-210(1998).
- 26) Y.Hosokoshi, K.Suzuki, K.Inoue, and H.Iwamura, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 334, 511-520(1999).
- 27) K.Inoue, F.Iwahori, A.S.Markosyan, and H.Iwamura, Coord. Chem. Rev., 198, 219-229(2000).
- 28) GGörlitz, T.Hayamizu, T.Itoh, K.Matsuda, H.Iwamura, *Inorg. Chem.*, 37, 2083-2085(1998).
- 29) P.Rabu, M.Drillon, H.Iwamura, G.Görlitz, T.Itoh, K.Matsuda, N.Koga, and K.Inoue, Eur.J.Inorg. Chem., 211-216(2000).
- 30) K.Inoue, F.Iwahori, and H.Iwamura, Chem Lett., 737-738(1998).

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、研究の機会を与えていただくとともに、本論文において多 大なご指導をいただきました。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高月昭教授には,本論文の副査を担当していただくとともに,日頃の学生生活においても大変お世話になりました.

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,守吉研究室,緒方研究室の皆様には質量分析,紫外可視分光分析, 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ました. 深く感謝いたします.

中村研究室の卒業生の皆様にはお心をかけていただきました。多くのご指導を心より感謝いたします。そして同期である江藤崇弘君、須藤啓介君、両名には研究のみならず日頃から様々な助言をいただきました。ともに研究生活を過ごすことができたことをうれしく思います。後輩達には温かく接していただき、充実した研究生活を送ることができました。

最後に、私に学費・生活費を送り続けてくださいました両親に心から感謝いたします.

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. ありがとうございました.

2006年3月