

多次元のフェリ磁性鎖の展開を目的とした新規スピロ化合物の合成および磁気特性

小林, 直人 / KOBAYASHI, Naoto

(発行年 / Year)

2011-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2011-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2010 年度 修士論文

多次的フェリ磁性鎖の展開を目的とした
新規スピロ化合物の合成および磁気特性

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF NOVEL SPIROCOMPOUNDS
WITH HIGHER-DIMENSION OF FERRIMAGNETIC CHAINS

指導教員 杉山賢次准教授

法政大学大学院工学研究科

物質化学専攻修士課程

09R2108

コバヤシ ナオト
小林 直人

目次

第1章 緒言.....	1
1.1. 機能性材料.....	1
1.2. 純有機磁性体.....	3
1.3. 有機-無機ハイブリッド磁性体.....	4
1.4. 本研究の目的.....	6
第2章 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスニトロニルニトロキシド(1a)の合成・評価.....	7
2.1. はじめに.....	7
2.2. 1a 、 1a の金属錯体(1a-M)の合成.....	8
2.2.1. 1a の合成.....	8
2.2.2. 1a-Mn の合成.....	10
2.3. 1a のX-band ESR測定.....	11
2.4. 1a のX線結晶構造解析.....	13
2.5. 1a 、 1a-Mn のSQUID測定.....	16
2.5.1. 1a のSQUID測定.....	19
2.5.2. 1a-M のSQUID測定.....	21
2.6. まとめ.....	22
第3章 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスビニルニトロニルニトロキシド(1b)の合成・評価.....	23
3.1. はじめに.....	23
3.2. 1b 、 1b のMn錯体(1b-Mn)の合成.....	24
3.2.1. 1b の合成.....	24
3.2.2. 1b-Mn の合成.....	26
3.3. 1b のX-band ESR測定.....	27
3.4. 1b の元素分析.....	28
3.5. SQUID測定.....	29
第4章 結言.....	31
第5章 実験の部.....	32
第6章 参考文献.....	36

第1章 緒言

1.1. 機能性材料

前世紀末よりレアメタルを代表とする地球の資源に限界が見え始め、材料に求められる特性も変化してきた。有機化合物がもたらす材料としては、身近なものとして、合成繊維などの衣類や、プラスチックの容器などをすぐ連想しがちであるが、近年は、液晶ディスプレイや光記録ディスクなど最先端の様々な分野におけるキー材料として積極的な役割を担ってきている。Table 1-1 に有機・無機材料の具体的に使用されている材料とその物性についてまとめる。

その昔、力学、熱、電気、磁気、光学といった物性は金属を代表とする無機物質に限られたものと考えられてきた。しかし、1900年代半から機能性樹脂の研究が盛んになり、力学では1972年に超強度高分子であるアラミド繊維、熱では1973年耐熱性に優れたポリフェニレンサルファイド樹脂が開発、量産され始めた。重く、加工が難しい無機材料に比べ、軽く、加工が容易であるそれら機能性樹脂は多くの場面に利用され、更なる物性を示す機能性高分子の開発が盛んになった。さらに電気では1977年に

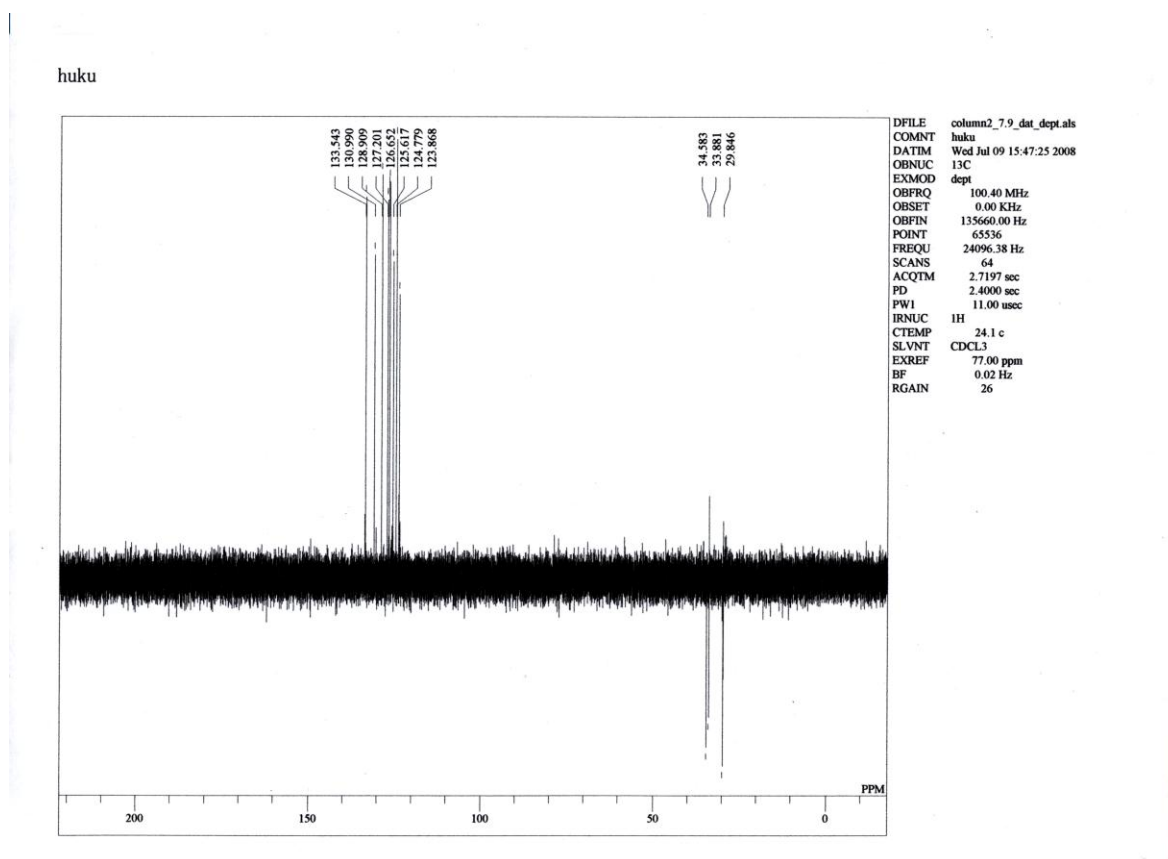


Figure 7-2-4. DPET spectrum of 3' (400 MHz, CDCl₃).

らがポリアセチレンの電気伝導性を発見した。その軽さから携帯電話の電池などに用いられ、2000年、Heeger、Diarmidらと共に功績が称えられノーベル化学賞を受賞した。光学では1990年イギリスの Friendらが、ポリ(p-フェニレンビス)がELを示すことを発見し、高分子の有機EL材料の研究が急速に進展した。現在蛍光灯や液晶テレビなどに応用されている。

しかし、「磁性」に目を向けてみると、鉄やコバルト、アルミニウムの合金を粉末もしくは微粒子状に

し、プラスチックと混ぜた「プラスチック磁石」は存在するが、純粋な有機材料のみで磁性を示す材料は未だ開発されていない。メモリーやハードディスク、モーターやスピーカーなど、身の回りには多くの磁性体が存在しており、私たちの生活になくてはならないものである。上記のように機能性材料の開発は人類に多大なる影響を与えてきただけに、有機磁性材料が実現化されれば、その恩恵は計り知れない。未だ有機材料が持ち合わせていない「磁性」、実用可能な有機磁性材料を夢見て、多くの科学者たちが日々研究を重ねている。

Table 1-1. Development of functional materials

物性	無機化合物	有機化合物
力学	アルミニウム、アモルファス金属 など	アラミド繊維、カーボン繊維 など
熱	ガラスウール、ガラスクロス など	エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS) など
電気	窒化アルミニウム、酸化亜鉛 など	ポリアセチレン、ポリチオフェン など
光学	窒化ガリウム、炭化ケイ素 など	ポリ(p-フェニレンビス)、2,7-ポリフルオレン誘導体 など
磁気	鉄、コバルト、ニッケル など	×

1.2. 純有機磁性体

1.1 節で述べたように、実用化された有機磁性材料は未だ存在していない。しかし、学術研究においては、有機磁性体の合成が試みられている。有機化合物を構成する共有結合はパウリの排他律により反平衡に対になっており、電子スピンの相殺されて磁性を示さないが、スピンの一つ残る開殻構造をとるラジカルを利用することで磁気モーメントの発現させることが可能となる(Figure 1-2-1)。

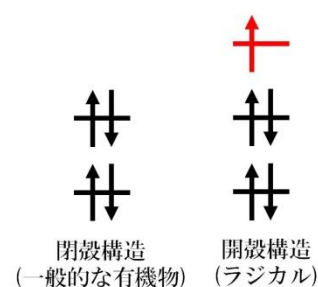


Figure 1-2-1. MO diagram of singlet and doublet compound.

有機磁性体の研究が活発になり始めたのは1960年代からである。1967年、Itoh らは $S=2$ の高スピニカルベン(Figure 1-2-2 a)を光化学合成し、これを X-band ESR によってラジカルの存在を確認して有機強磁性体への道筋を切り開いた¹⁾。1986年 Sugawara らは九重項のテトラカルベン(Figure 1-2-2 b)を合成し、有機分子でも無機物質を超えるスピン多重度が実現できることを示した²⁾。その後、1993年 Nakamura、Iwamura らは十九九重項のノナカルベン(Figure 1-2-2 c)を合成した³⁾。これは現在純粋な有機分子の中で最高のスピン多重度となっている。

しかし、これらポリカルベンには①寿命が非常に短い、②分子間でのスピン整列が困難、など欠点がある。①に関しては、かつてポリカルベンは数秒程度の寿命しかもたなかったが、2001年 Iwamoto らが真空下、2MTHF 溶媒中、25 °Cで 14.5 days 存在できる三重項カルベンを発見した(Figure 1-2-2 d)⁴⁾。これは現在世界で最も長寿命なカルベンであり、①の欠点は徐々に改善されてきている。

一方、②には解決すべき問題が残されている。ポリカルベンのカルベン炭素は sp^3 混成であるため、分子全体がねじれ構造を有している。そのため分子間での整列、相互作用が難しく、また再現性も乏しい。いくら一分子で大きな磁気モーメントを発現したとしても、巨視的に見てスピンの全てが一方にそろわなければ磁性を発現させることはできない(Figure 1-2-3)。そのため1990年代頃から、1~2個のスピンを持つ安定ラジカルの分子間に、スピンを同じ向きにそろえるような相互作用を如何に導入する点に研究の焦点が次第に移ってきた。

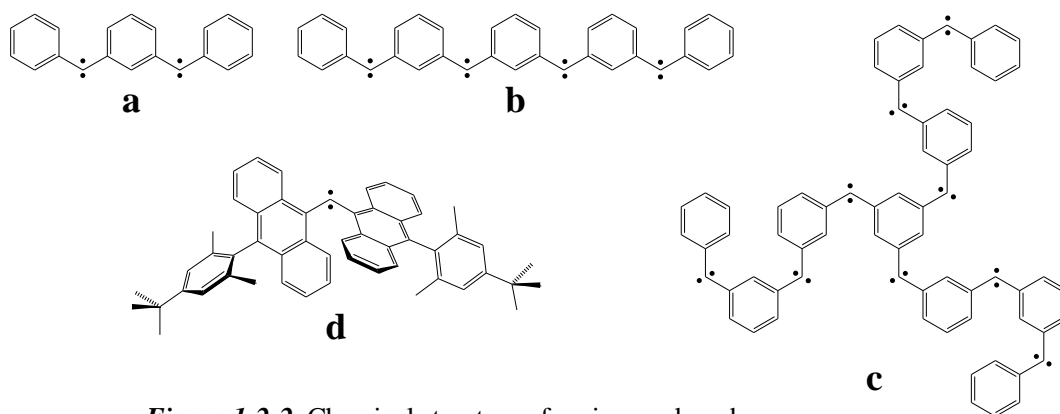


Figure 1-2-2. Chemical structure of various polycarbenes.



Figure 1-2-3. Illustration of the paramagnetic, antiferromagnetic, and ferromagnetic aggregation.

有機強磁性体の最初の例は、1991年 Kinoshita らにより報告された *p*-ニトロフェニルニトロニルニトロキシド(NPNN)である(Figure 1-2-4 e)⁵⁾。NPNN は安定ラジカルで知られるニトロニルニトロキシド(NN)を磁気発現部位、また NN の発生するスピンを自己集積化により整列、かつ NN 環内のラジカルをより非局在化させる役割を持つニトロベンゼンから構成されている。NPNN が発見されてからは有機強磁性体の研究が非常に盛んになり、様々な強磁性体が報告され、当研究室でもいくつかの強磁性体が報告されている(Figure 1-2-4 f, g, h, i)⁶⁾。

しかし、これら有機物質のみからなる有機強磁性体には、強磁性転移温度(キュリー温度、 T_C)が絶対零度付近と非常に低いという欠点がある。今まで報告されてきた中では 1991年 J. D. Thompson により発表された C60 とテトラキスジメチルアミノエチレンの電荷移動錯体の $T_C = 16.1$ K が最高である(Figure 1-2-4 j)⁷⁾。強磁性体として知られる Fe や Co の T_C はそれぞれ 1043、1388 K であり、実用化するためには最低でも室温程度の T_C が必要であることを考えると、有機磁性体は実用化には大きな問題が残されていることが分かる。

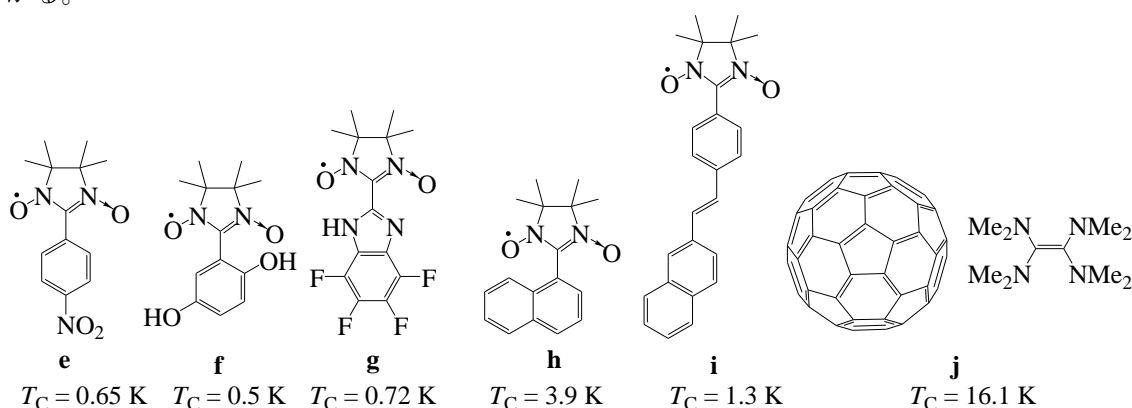


Figure 1-2-4. Chemical structures of the various ferromagnetic organic compounds and their T_C .

1.3. 有機-無機ハイブリッド磁性体

1.2 節で記述した有機分子のみからなる磁性体の他に、有機-無機ハイブリッド型磁性体が存在する。NN のような有機ラジカルは不対電子が存在するため配位能を有しており、遷移金属イオンとの反応により金属錯体を構築することができる(Figure 1-3-1)。そのとき電子スピンは McConnell の第一理論により打ち消し合うが、有機ラジカルはスピン量子数($S = 1/2$)は、遷移金属のそれ(Mn : $S = 5/2$, Co : $S = 3/2$)より低いため、巨視的にスピンの残り、一次元的な磁性鎖(フェリ磁性鎖)が形成される。

今日まで報告されているハイブリッド磁性体の一部を以下に紹介する(Figure 1-3-2 k,l,m)⁸⁾。注目すべきは T_C の高さあり、純有機磁性体が数 K 程度に対し、ハイブリッド磁性体のそれは数十 K のものまで報告されている。m は配位座を複数有しており、フェリ磁性鎖が高次的に展開している数少ない例である(Figure 1-3-3)。m に習い、多くの研究者が複数の配位座を有する配位子と金属の錯体を合成しているが、クラスター構造の形成などにより、強磁性を示した例は少なく⁹⁾、その制御法などは未だ解明されていない。しかし、m など非常に高い T_C を有していることから、この形成メカニズムの解明は有機磁性体研究分野の大きな一歩となる。

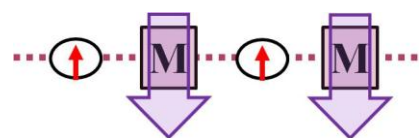


Figure 1-3-1. Illustration of the hybrid organic-inorganic magnetic material.

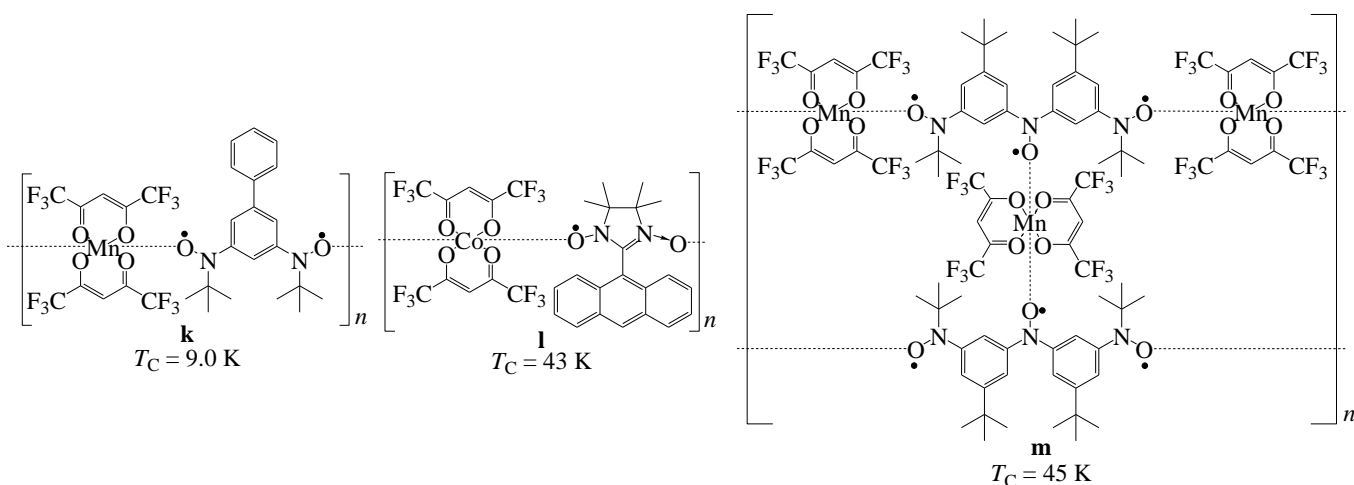


Figure 1-3-2. Chemical structures of the various ferromagnetic organometal complexes and their T_C .

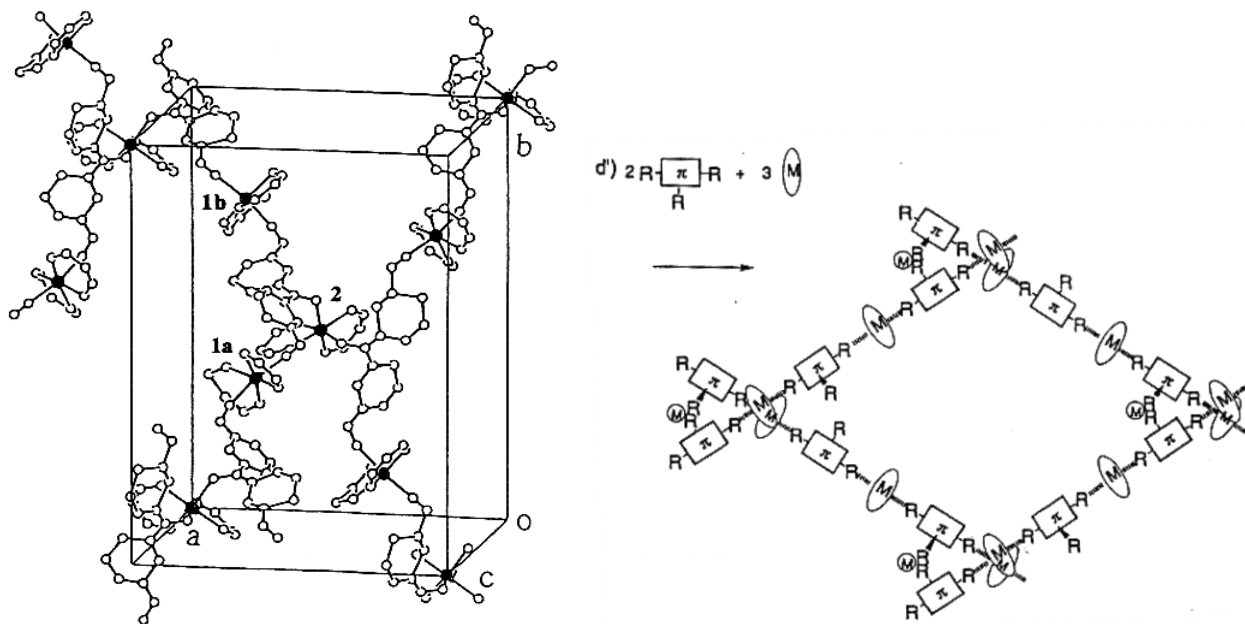


Figure 1-3-3. Crystal structure of three-dimensional metal-radical complex **m**(left) and its illustration(right).

当研究室の渡邊は多次元的なフェリ磁性鎖の展開を期待できるスピロビフルオレン骨格に着目し、**n**を合成した(Figure 1-3-4 **n**)¹⁰⁾。スピロビフルオレンは sp^3 炭素を中心に上下の芳香環が直交しており、かつスピロ共役と呼ばれる p 軌道の重なりにより分子全体に共役系が広がっている。よって対称な位置に **NN** を導入することにより、分子内強磁性的相互作用により 2 つのラジカルのスピンの揃い、かつ金属錯体を構築することで二次元的なフェリ磁性鎖の展開が期待できる(Figure 1-3-5)。しかし、実際に **n** を合成し、**Mn** との金属錯体 **o** 構築したところ(Figure 1-3-4 **o**)、フェリ磁性鎖が 1 分子で完結したキレート型クラスターを形成していた(Figure 1-3-6)。

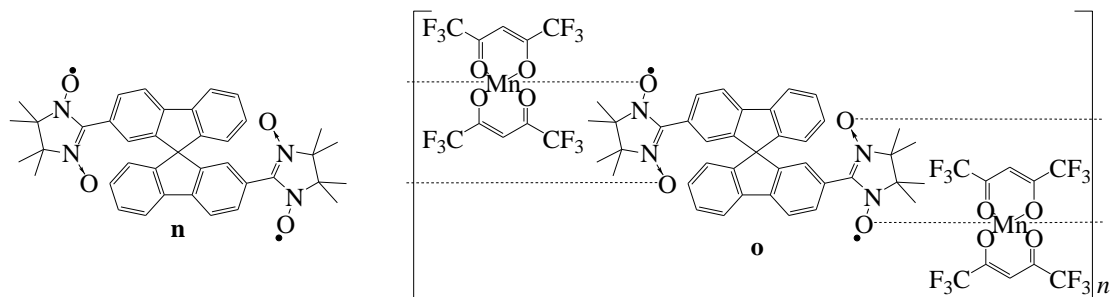


Figure 1-3-4. Chemical structures of **n** and its metal complex

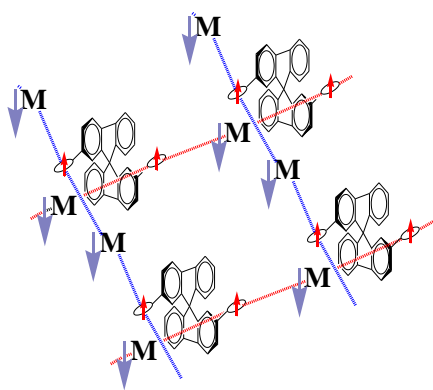


Figure 1-3-5. Expected ferromagnetic chain model of metal complex with higher dimension.

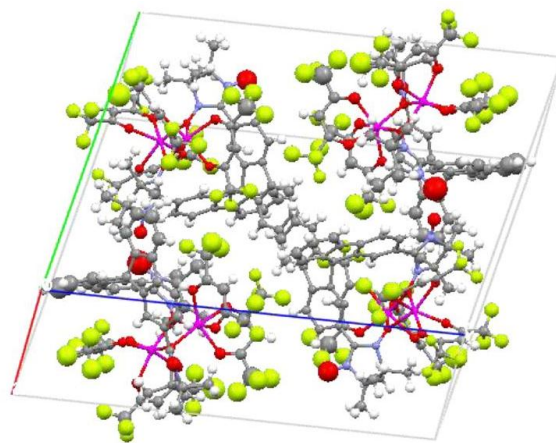


Figure 1-3-6. View of unit cell with $Z = 4$ molecules of $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ complex **o**.

1.4. 本研究の目的

本研究では **n** に比べ更なる錯体の結晶性の向上を期待し、ビラジカル **1a**、**1b**(Figure 1-4)の合成、また遷移金属との錯体の構築、それら磁気特性評価を目的としている。**1a**、**1b** はともに **n** と同じくスピロ化合物であり、スピロ共役による分子内磁氣的相互作用が期待できる。また、**n** に比べ1分子に芳香環が2つ少なく空間的自由度が増しており、錯体形成の際、結晶性の向上が見込める。また、**1b** はスピロビインダン骨格と NN 環の間に不飽和結合させることで配位座間の距離が拡張し、それにより空間的自由度が向上、**1a** に比べより高次元的なフェリ磁性鎖が形成しやすくなることを期待している。

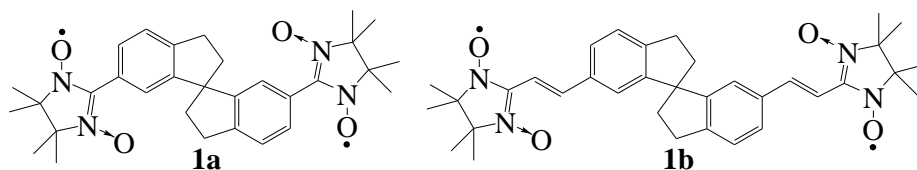


Figure 1-4. Chemical Structure of **1a** and **1b**.

第2章 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスニトロニルニトロキシド(1a)の合成・評価

2.1. はじめに

本研究では渡邊が報告した **n** に比べ更なる錯体の結晶性の向上を期待し、同じくスピロ化合物である 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスニトロニルニトロキシド(**1a**, Figure 2-1-1)の合成、また金属錯体の構築およびそれらの評価を目標としている。分子軌道計算により二つの芳香環の二面角が 86.27 °と **n** 同様ほぼ直交した分子構造を有しており、かつ軌道の重なりからスピロ共役しえることが確認された(Figure 2-1-2)。よって **1a** においても金属錯体を構築することで Figure 1-3-5 のような高次元鎖なフェリ磁性鎖の形成が期待できる。また渡邊は **n** を 6 steps で合成しているが、本研究において 5 steps による **1a** の合成経路を考案した。そのため、少ない反応段階により **n** より収率の向上を見込むことができる。また、**n** に比べ芳香環が少なく、空間的自由度が増すため結晶性の向上、錯体構築の際はクラスター形成の抑制も期待できる。

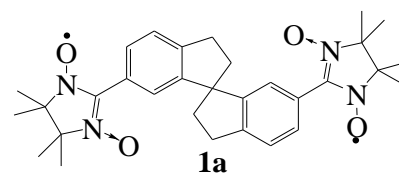


Figure 2-1-1. Chemical structures of **1a**.

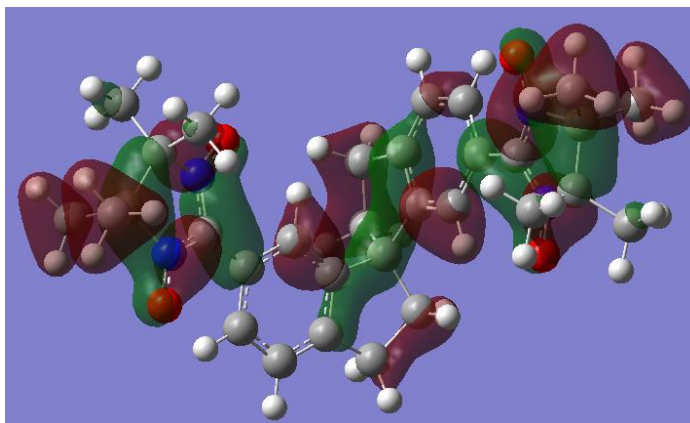
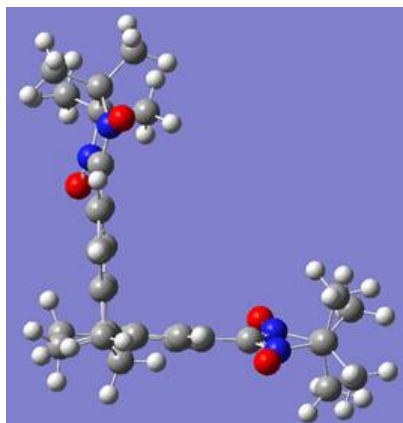


Figure 2-1-2. Optimum structure(left) and molecular orbital(right) of **1a**.

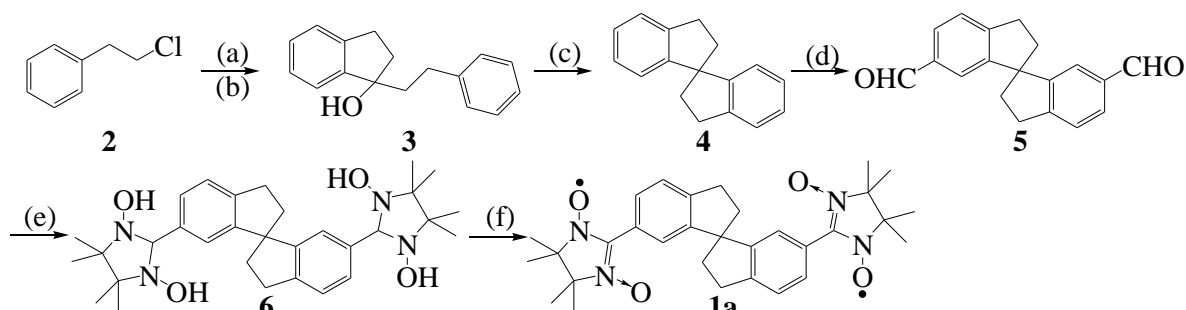
Calculation were performed at a UB3LYP/6-31G* level.

2.2. 1a、1a の金属錯体(1a-M)の合成

2.2.1. 1a の合成

2.1 節で述べた **1a** について、2-クロロエチルベンゼン(**2**)を出発原料とした 5 steps の合成経路を考案した(Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of biradical 1a



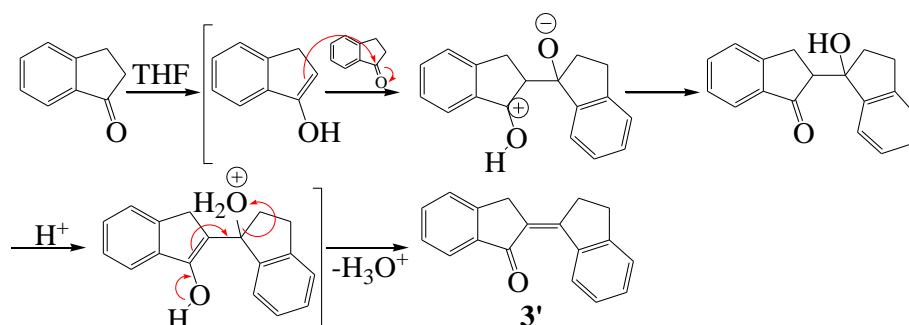
(a): (1) Mg/Et₂O, 40 °C, 1.5 h; (2) 1-indanone/benzene, 40 °C, 20 h, (b): NH₄Cl aq., r.t., 0.5 h,
(c): H₂SO₄/AcOH, 110 °C, 1 h, (d): (1) SnCl₄, CH₃OCHCl₂/CH₂Cl₂, r.t., 1 h; (2) H₂O,
(e): 2,3-dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine), 2,3-dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine) sulfate/MeOH, 45 °C, 24 h, (f): NaIO₄ aq./MeOH, r.t., 1 h.

Scheme 1 に従い、通算収率 6.3% で **1a** を得た。以下に各段階の反応について説明する。また、実験の詳細な手順については第 5 章実験の部に記載する。

1-(2-フェニルエチル)-1-インダノール(**3**)の合成

N₂ 雰囲気下、Et₂O 中で原料である **2** の Grignard 試薬を調製し、ベンゼンとの混合溶媒中で 1-インダノンと加熱攪拌することでアルコール **3** を収率 97.2% で得た。溶媒に Et₂O を用いていた場合、**3** の収率は 21.8% と非常に低かった。また、反応温度をより上昇させるため THF を溶媒として以前用いた時は、**3** は生成せず、副生成物である 2-(1-インダニリデン)-1-インダノン(**3'**)と原料が回収された。THF のような極性の高い溶媒により 1-インダノンがエノール化し、それに伴いアルドール縮合反応が起きたと考えられる(Scheme 2)。そのため Grignard 試薬を調製し 1-インダノンを加える際、無極性溶媒であるベンゼンを用いることによりエノール化を抑え、97.2% と高い収率で **3** を得ることができた。また、1-インダノンと **3** の R_f 値が近く、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製は困難であった。このことから、系内の 1-インダノンをすべて反応させるため、**2** に比べ過剰量を用いた。

Scheme 2. Expected reaction mechanism of production of the by-products 3'



1,1'-スピロビインダン(4)の合成

3 を AcOH 溶媒中、H₂SO₄ を Brønsted 酸として用いることで、分子内 Friedel-Crafts 型の環化反応によりスピロ化合物 4 を収率 59.1% で得た。

なお、Brønsted 酸として HCl を用いると、3 の脱水反応により 1-(2-フェニル-1-エタニリデン)インダン(4')が生成した(Figure 2-2-1-1)。反応時間、温度等の条件を検討したが、4 を得ることはできなかった。したがってこの反応において、酸性度の高い H₂SO₄ を用いることで 4 を得ることが重要であることが分かった。

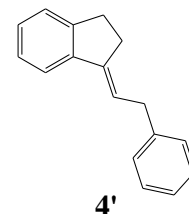


Figure 2-2-1-1. Chemical structure of 4'.

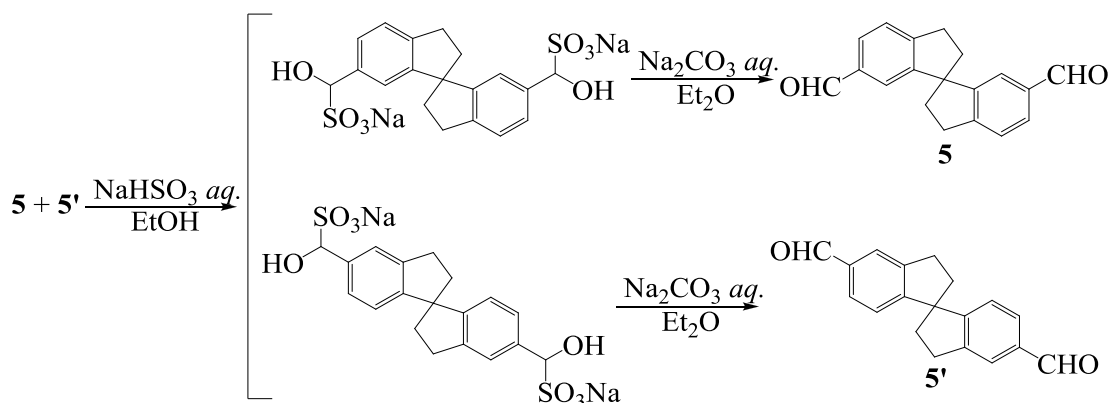
1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジカルバルデヒド(5)の合成

CH₃OCHCl₂ を Lewis 酸である SnCl₄ により強く分極させ、芳香族による求電子置換反応、その後の加水分解によりジカルバルデヒド 5 を収率 21.9% で得た。

反応中、ジカルバルデヒドの位置異性体である 5' が副生する。反応温度、溶媒量、反応時間、Lewis 酸¹¹⁾等反応条件の検討を行ったが 5 と 5' の生成率に変化がみられなかった。また極性、溶解度等の物性も非常に似ており、5 の精製はきわめて困難であった。

様々な精製法を試み、5 と 5' の EtOH 溶液に NaHSO₃ aq. を加え、冷却する再結晶により 5 と 5' の比率を変化させることができた(Scheme 3)。この再結晶による精製を 3 回繰り返す、5 の単離に成功した。

Scheme 3. Purification of 5 via its bisulfate adduct



6,6'-ビス(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチル-2-イミダゾリジニル)-1,1'-スピロビインダン(6)の合成

2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミン硫酸塩を Brønsted 酸として用い、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミンのカルボニル基への求核付加により環状ジヒドロキシルアミン 6 を収率 55.7% で得た。6 にはヒドロキシ基が多く存在し、一般的な有機溶媒に対して難溶であることが考えられたため、後処理は分液抽出ではなく、濾別により行った。

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスニトロニトロキシド(1a)の合成

NaIO₄ を酸化剤として用いることで 1a を収率 93.7% で得た。副生成物として少量の(6'-ホルミル-1,1'-スピロビ-6-インダニル)ニトロニトロキシド(1a')に相当する物質が MS により確認された(Figure.2-2-1-2)。

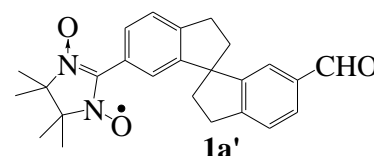


Figure 2-2-1-2. Chemical structure of 1a'.

1a, **1a'**はそれぞれ AcOEt : ヘキサン = 1 : 1 によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。

2.2.2. **1a-Mn** の合成

1.2.3 項で述べたように、ラジカルは配位能を有しているため、金属と錯体を形成することが可能である。金属としてヘキサフルオロアセチルアセトネート(*hfac*)が2分子配位したビスキレート錯体 $M(hfac)_2$ (M : Mn, Co, Cu, etc)が広く用いられている(Figure 2-2-2)。*hfac* を金属に配位させることにより、①多くの溶媒に可溶となる、②トリフルオロメチル基とカルボニル基の電子求引性効果により金属の反応性が向上する等の利点がある。 M は主に Mn、Co、Cu などが用いられる。Mn が 5/2 と高いスピン量子数、Co は磁気異方性の高さ、Cu は配位能の高さなどそれぞれ特徴がある。

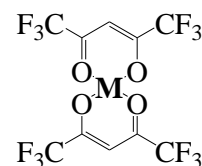
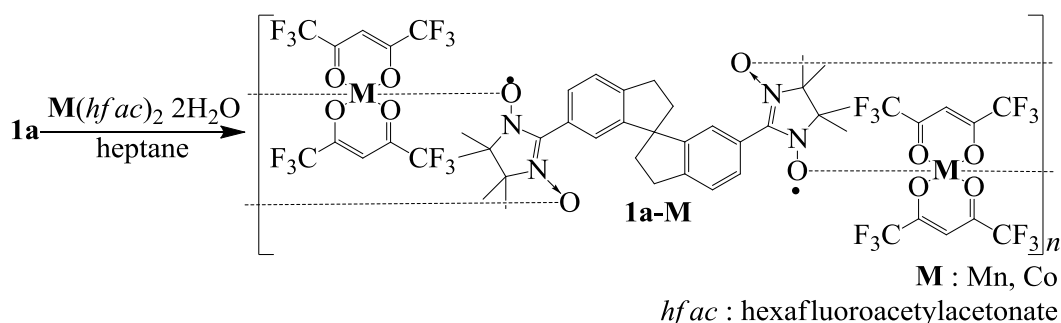


Figure 2-2-2. Metal hexafluoroacetylacetonate ($M(hfac)_2$).

本節では 2.1 節で述べたような二次元シートの形成を期待し、金属錯体の合成を行った(Scheme 4)。

Scheme 4. Synthesis of metal complexes **1a-M**



ヘプタンとの共沸により得られた無水 $M(hfac)_2$ に **1a** を加え、冷蔵庫で静置させることで青色粉末 **1a-M** を得た。金属(Mn、Co)や溶媒(ベンゼン、 $CHCl_3$ 、アセトン、THF、それら混合溶媒)、結晶作成方法(3層系液液拡散法、蒸気拡散など)等の結晶化条件の検討を行ったが、結晶のサイズや形状にそれほど大きな違いは見られなかった。

2.3. 1a の X-band ESR 測定

閉核構造をとる多くの有機物質の測定に用いられる NMR に対し、ESR は不対電子を対象とした測定方法であり、タンパク質に含まれる Fe^{3+} の観測など幅広い分野で用いられる。ESR において、不対電子の周りに核スピン I をもつ核が n 個存在し、それらが相互作用すると $(2nI + 1)$ 本の分裂線が観測される。またビラジカルの場合、交換相互作用 J と、超微細分裂(hfs)の分裂間隔である超微細結合定数(a 値)の大きさに依存したスペクトルに変化をもたらす。 $J=0$ の場合、2つのラジカルが孤立している場合に相当し、スペクトルはモノラジカルのとときと同様 $(2nI + 1)$ 本となる。それに対し、 $J \gg a_N$ は二つの NN 環の交換相互作用が速い場合に相当し、個々の電子は等確率で2つの核上に存在し、あたかも半分のスピン密度で核と超微細相互作用することになる。したがって、超微細結合定数(a 値)は交換がない場合($J=0$)の値の半分となる。吸収線の分裂本数は $I=I_1=I_2$ 、 $n=n_1+n_2$ として $(2nI + 1)$ 本となる。これらスペクトルの強度比は Table 2-3-1 に示すような関係となる。また、超微細結合定数(a 値)から、McConnell の比例関係式(2-3-1, 2-3-2)を用いることで、溶液状態における不対電子密度(ρ)を算出することが可能である(なお、 Q は反経験的な値を代入している¹²⁾)。

$$a_N (\text{G}) = |Q_N| \times \rho \quad Q_N = -23.0 (\text{G}) \quad (2-3-1)$$

$$a_H (\text{G}) = |Q_H| \times \rho \quad Q_H = -22.5 (\text{G}) \quad (2-3-2)$$

Table 2-3-1. The strength and the number of hyperfine splitting depending on the equivalent nuclear.

I	n	強度比									
1/2	1	1 1									
	2	1 2 1									
	3	1 3 3 1									
	4	1 4 6 4 1									
1	1	1 1 1									
	2	1 2 3 2 1									
	3	1 3 6 7 6 3 1									
	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1									
3/2	1	1 1 1 1									
	2	1 2 3 4 3 2 1									
	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1									
	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1									

1a の X-band ESR 測定結果を Figure 2-3-1 に示す。分子間の相互作用をなくすため、サンプルの濃度は 10^{-5} M 程度に調製し、基底三重項ラジカルである酸素を除去するため真空ライン (10^{-3} Torr) により脱気し、封管した。溶媒であるトルエンは乾燥剤として用いているモリキュラーシーブスの影響を除くため、蒸留したものを用いた。

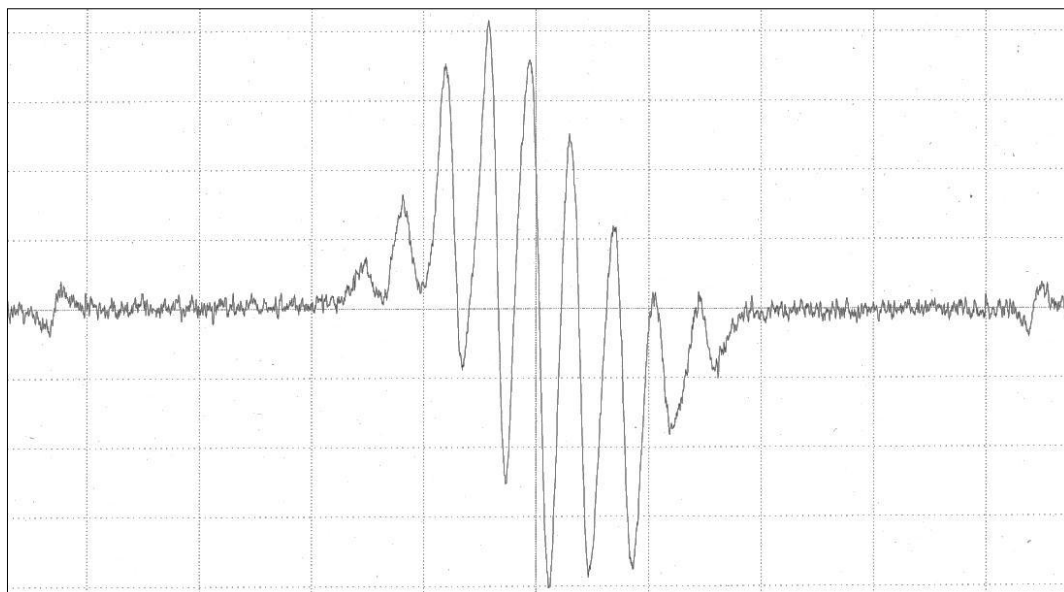


Figure 2-3-1. ESR spectra of biradical **1a** in toluene at r.t..

g 値 = 2.0052 なことからこの線形はラジカル由来であることが分かった。線形は 9 本の分裂が見られ、その強度比は約 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1 であることが確認できた。これは $J \gg a_N$ の場合に相当し、二つのラジカルが等価に 4 つの核スピン $I=1$ の N の影響を受けていることが示唆された。

これにより **1a** の分子内に存在する二つのラジカルは磁氣的相互作用が働いていることが分かった。これは 2.1 節で述べたスピロ共役に起因すると考えられる。二つのラジカルのさらなるスピン状態の詳しい考察は 2.5.2 項に記述する。

更なる超微細分裂を確認するため、範囲を狭めて測定を行ったが、特別な分裂は確認されなかった。

2.4. 1a の X 線結晶構造解析

X 線結晶構造解析は分子の絶対構造、配列を直接みることができる強力な手段である。また、分子間の接近を考察することで分子間相互作用を考察することも可能である。水素結合のように、空間を介した相互作用を示すには原子同士が Van der Waals 半径内に接近する必要がある。また、 π 結合を有する原子同士が Van der Waals 半径内に接近することで、相互作用が π 共役系全体に広がる。磁氣的相互作用の場合、McConnell の第一の理論により原子間では反強磁性的にスピンの伝達することが知られおり、接近の向きにより不対電子のスピンの相互作用が異なる。例として、Figure 2-4-1 に三重項ジフェニルカルベンの 2 分子間の相互作用をあらわす。理想化された 4 種のスタッキングを考えると、ベンゼン環を 60° および 180° 回転させた配置では、分子間相互作用は強磁性的となる。

このように分子間で Van der Waals 半径内に接近した不飽和結合を有する原子同士を解析することで、分子間磁氣的相互作用を考察することが可能となる。

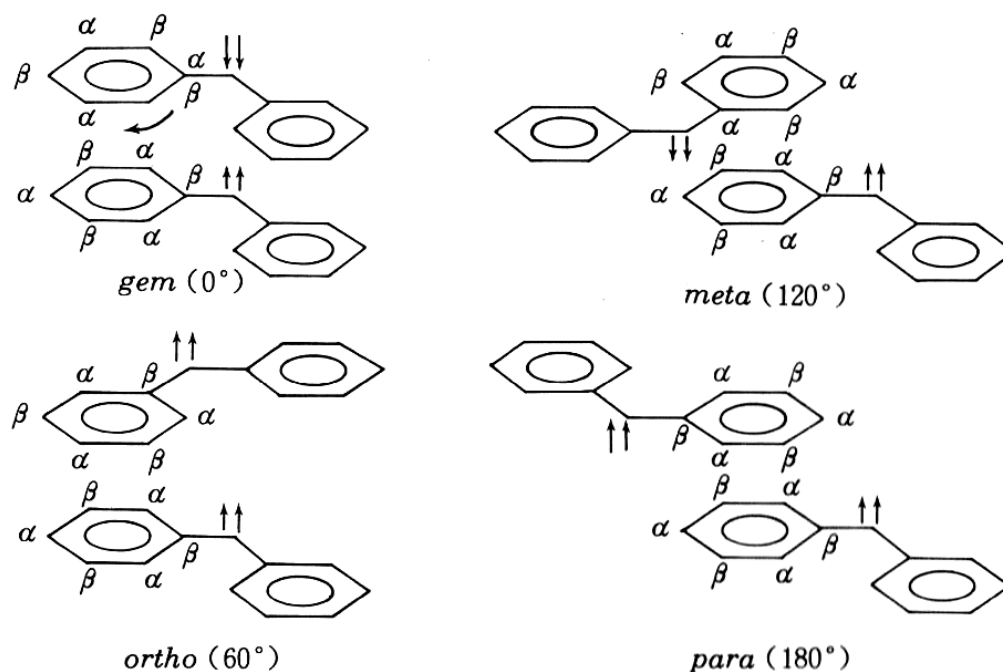


Figure 2-4-1. Spin-alignment depending on the stacking type between two diphenylcarbene molecules.

本項では、**1a** の結晶構造を解析し、2.5 節で述べる SQUID 測定と合わせて結晶構造による磁化率の影響について考察を行う。以下に **1a** の分子構造(Figure 2-4-2)、結晶データ(Table 2-4-1)を示す。なお、結晶化法の詳細は 5 章に記載する。

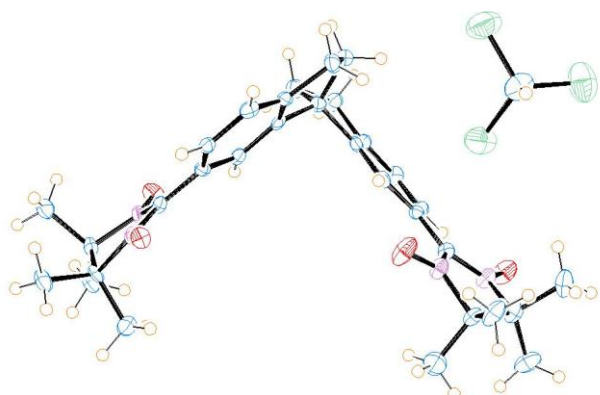


Figure 2-4-2. ORTEP diagram of **1a** containing a CHCl_3 molecule.

Table 2-4-1. Crystal data for **1a**

A. Crystal Data	
Empirical Formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_3$
Formula Weight	650.04
Crystal Color, Habit	blue, needle
Crystal Dimensions	$1.00 \times 0.20 \times 0.10$ mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Pixel Size	0.100 mm
Lattice Parameters	$a = 12.3695(6)$ Å $b = 21.1373(10)$ Å $c = 13.6797(8)$ Å $\beta = 114.6129(16)^\circ$ $V = 3251.7(3)$ Å ³
Space Group	$P2_1/a$ (#14)
Z value	4
D calc	1.328 g/cm ³
R	0.0567
Rw	0.1541
Goodness of Fit Indicator	1

結晶中には **1a** に対し等量の CHCl_3 が含まれており、その分子反発により上下のインダン環と NN 環の角度が異なっていた。Table 2-4-2 に NN 環、indane 環のそれぞれの二面角を示す。

Table 2-4-2. Important dihedral angle of **1a**

	indane環同士の二面角	芳香環とNN環の二面角
1a	87.40°	14.58°, 24.50°

さらに分子間の磁氣的相互作用について考察を行った。**1a** は 2 分子間で最接近距離 2.271 Å をもつダイマーユニットを形成していること確認した(Figure 2-4-3)。この 2 分子はそれぞれ立体構造が異なるラセミ体であった。このユニットの磁氣的相互作用が期待できる接近とその距離を Table 2-4-3 に示す。

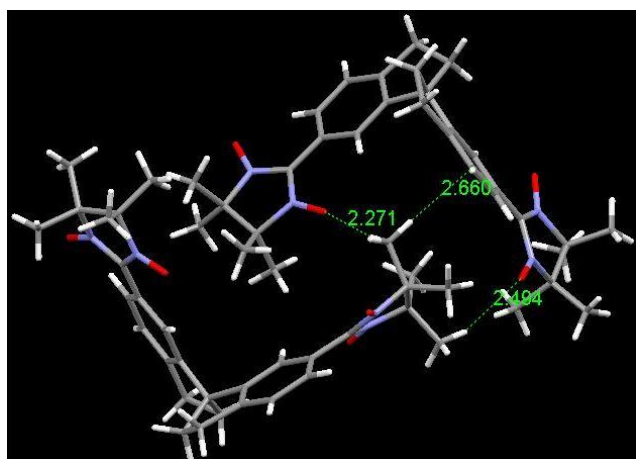


Figure 2-4-3. The ferromagnetic dimer unit of **1a**.

Table 2-4-3. Intermolecular distance that expectancy ferromagnetic interaction

接近部位	距離	Van der Waals半径との差
NN環のメチル基 - NN環の酸素原子	2.271 Å	-0.449 Å
NN環のメチル基 - 4位の炭素原子	2.660 Å	-0.240 Å
NN環のメチル基 - NN環の炭素原子	2.494 Å	-0.226 Å

このダイマーは磁氣的相互作用が期待できる3種類の接近が確認できた。距離 2.271 Å、2.494 Åの接近は NN 環のメチル基と NN 環の酸素原子の接近であり、以前の研究から強磁性的な接近として知られている。距離 2.660 Åの接近は NN 環のメチル基と **1a** の4位の炭素原子の接近であり、McConnellの第一の理論から考えると、これは強磁性的な接近となる。つまりこのダイマーは強磁性的なユニットであることが示唆された。

さらにこのダイマーは Table 2-3-2-3 に示した接近を繰り返しながら一次元鎖を形成していることが確認できた(Figure 2-4-4)。このことは **1a** が強磁性的な一次元鎖を形成していることを示唆している。

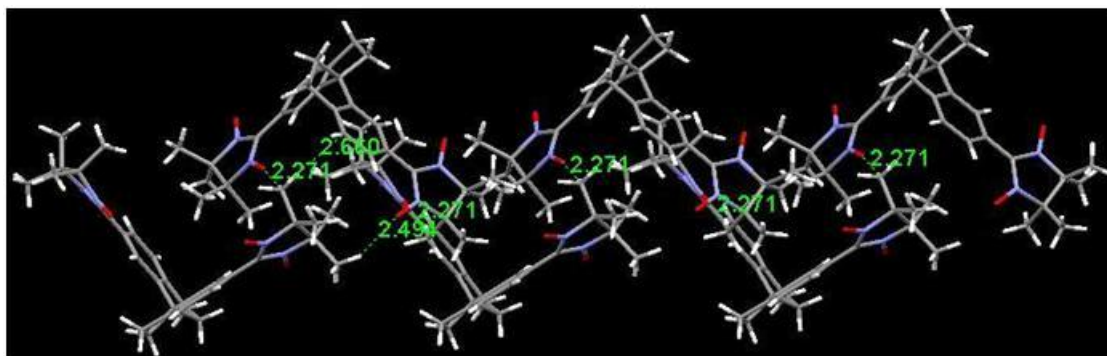


Figure 2-4-4. The ferromagnetic 1D chain of **1a**.

さらに一次元鎖間の相互作用を調べるため、解析範囲を広げて考察を行った(Figure 2-4-5)。鎖間の最接近部位は **1a** の2位の炭素原子と4位の炭素原子であり、距離は 2.814 Åであった。この接近の Van der Waals 半径との差は -0.086 Åと、Van der Waals 半径程度の接近であり、かつ2位の炭素原子は不飽和結合を有していないため、この接近からの相互作用は困難であると考えられる。他に磁氣的相互作用が期待できる接近は存在しなかった。

強磁性を示すためには一次元鎖間、シート間での強磁性的な相互作用が不可欠である。Figure 2-4-5 に示すように一次元鎖間で磁氣的相互作用を示していないことから、**1a** の強磁性の発現は困難であることが予想される。よって、**1a** は分子間で磁氣的相互作用を示さない常磁性体である可能性が高い。

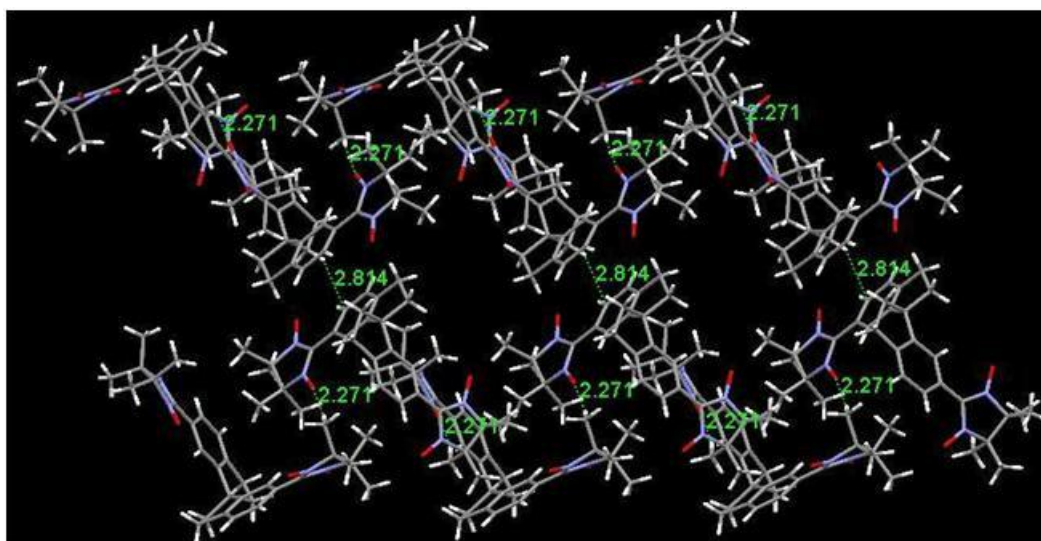


Figure 2-4-5. Contacts of **1a** in a wide area.

2.5. 1a、1a-Mn の SQUID 測定

SQUID 磁束計は磁性研究の分野だけでなく、地磁気の測定、神経電流が発生する微小な磁場を測定する医学の応用など、幅広い研究に使用されている。

SQUID 測定には外部磁場を一定に保ち、測定温度を変化させて試料から発生する磁化を測定する磁化(磁化率)の温度依存性、測定温度を一定に保ち外部磁場を変化させて試料から発生する磁化を測定する磁化の磁場依存性がある。磁化の温度依存性には主に分子間の磁氣的相互作用、磁化の磁場依存性には主に分子内の磁氣的相互作用の考察に用いられる

磁化率の磁場依存性

常磁性体の磁化率 χ_{mol} は式(2-5-1)のように表わされる。

$$\chi_{\text{mol}} = M / (H \times n) \quad (2-5-1)$$

M : 磁気モーメント(emu)

H : 外部磁場(Oe)

n : 物質質量(mol)

ある磁性体について、磁化率の温度依存性を測定すると、Figure 2-5-1 のようなスペクトルが得られ、磁気特性を考察することができる。さらに χ_{mol} と T の積を T についてプロットを行うことにより、より巨視的に磁気特性を判断することが可能となる(Figure 2-5-1-2)。

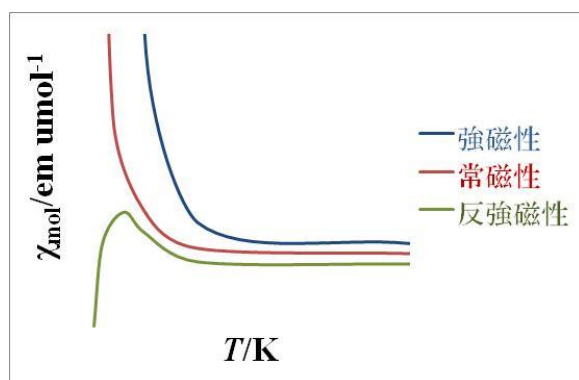


Figure 2-5-1. Temperature dependence of χ_{mol} for ferromagnetic material(blue), paramagnetic material(red), and antiferromagnetic material(green).

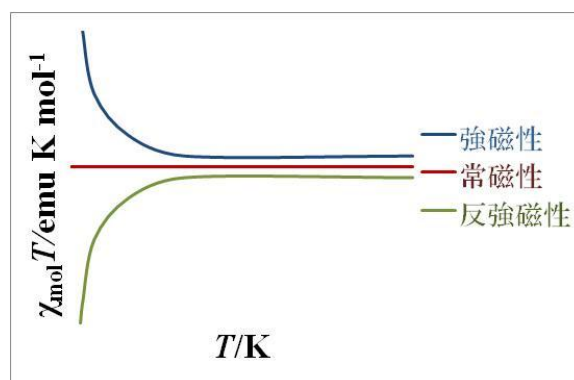


Figure 2-5-2. Temperature dependence of $\chi_{\text{mol}}T$ for ferromagnetic material(blue), paramagnetic material(red), and antiferromagnetic material(green).

また、分子間で相互作用せずに結晶化されると、 $C (= \chi_{\text{mol}}T)$ は式(2-5-2)に表わされる。

$$C = \mu_{\text{B}} N g^2 S(S+1) \cong 0.125 g^2 S(S+1) \quad (2-5-2)$$

μ_{B} : ボーア磁子(9.274×10^{-24} J/T)

N : Avogadro 定数(6.022×10^{23} mol $^{-1}$)

g : Lande の g 因子

S : スピン量子数

有機ラジカルは $g \approx 2$ 、 $S = 1/2$ であるので、モノラジカルの場合常磁性理論定数は $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ となる。ビラジカルの場合、基底一重項ラジカルでは $S = 0$ であるため $0.000 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、基底三重項ラジカルの場合は $S = 1$ であるため $1.000 \text{ emu K mol}^{-1}$ となる。

また、測定により得られた線形について、理論式でフィッティングを行うことにより相互作用の強度を考察することが可能となる。本研究では、有機磁性体の分野において広く用いられている Curie-Weiss 式(2-5-3)¹³⁾によるフィッティングを行った。

$$\chi_{\text{mol}} = C/(T - T_a) \quad (2-5-3)$$

試料の磁気特性により T_a は異なる。強磁性をしめす試料において、 T_a は強磁性転移温度である Curie 温度(T_C)となり、正の値になる。それに対し、反強磁性をしめす試料において T_a は Weiss 温度(Θ)となり、負の値になる。なお、Weiss 温度は「系の振る舞いが特徴づける平均場における転移温度に相当する温度」であり、反強磁性転移温度である Néel 温度(T_N)とは異なる。常磁性を示す試料においては、 $T_a = 0$ となる。

磁化の磁場依存性

ある磁性体において温度を一定に保ちながら磁化の磁場依存性について測定すると Figure 2-5-3 のような磁化曲線が得られることが知られている。

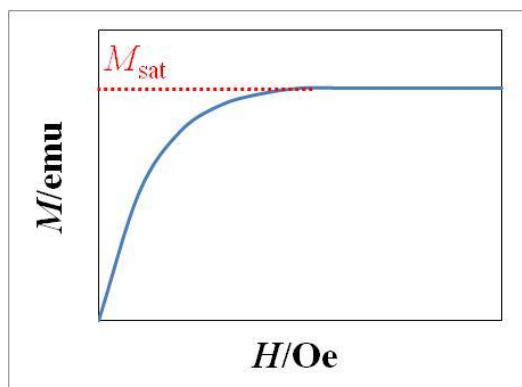


Figure 2-5-3. Field dependence of M_{mol} for magnetic materials.

外部磁場を上昇させることにより磁性体から発生する磁化は上昇し、ある一定で飽和磁化(M_{sat})に達する。温度を下げることで熱運動が低下し発生する磁化も大きくなるが、分子間で相互作用が働いていなければ、これは横軸の H を T で割ることにより補正ができる。これらを利用し、各温度における磁化の磁場依存性を測定し、磁化曲線をプロットし、理論式と比較することで試料の電子状態を知ることができる。この際理論式として一般的に Brillouin 関数が用いられる(2-5-4)^{13,14)}。

$$M_{\text{mol}} = NgJ\mu_B B(\chi)$$

$$B(\chi) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\chi\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}\chi\right) \quad (2-5-4)$$

$$\chi = (Jg\mu_B H)/(k_B T)$$

J : 全角運動量の量子数

有機分子の場合、炭素や窒素など軽い原子でのみ構成されているため、軌道角運動量は無視でき、全角運動量 J はスピン量子数 S に置き換えることができる。これにより試料のスピン多重度 $(2S + 1)$ を決定することが可能となる(ex. Figure 2-5-4)。また分子間で磁氣的相互作用を示す試料であっても、 χT - T プロットから得られた Weiss 温度 θ を平均場近似として用い、横軸を $H(T-\theta)$ にすることで補正できることが知られている¹⁵⁾。

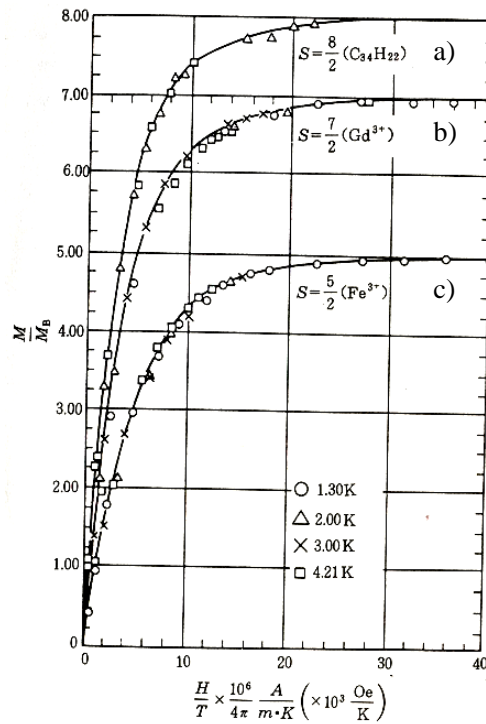


Figure 2-5-4. Magnetization curve of the typical paramagnetic materials (tetracarbene(a), $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ (b), and $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (c)).

2.5.1. 1a の SQUID 測定

2.4 節で測定に使用した結晶と同様の方法により得られた結晶を用い、磁化率の温度依存性、磁場の磁化依存性について測定を行った。なお、結晶中に含まれる CHCl_3 は磁化に影響を及ぼさないと考え、データ処理を行っている。

磁化率の温度依存性

1a の分子間の磁氣的相互作用を考察するため、外部磁場 5000 Oe、2-300 K における磁化率の温度依存性について検討した(Figure 2-5-2-1)。

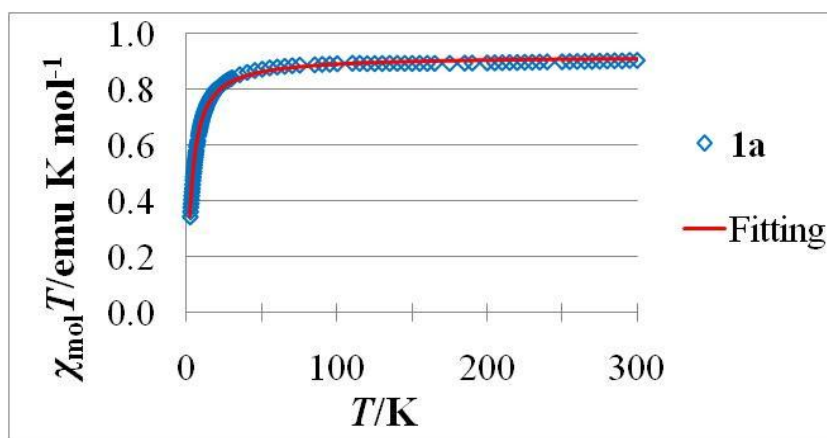


Figure 2-5-1-1. Temperature dependence of χ_{mol} for **1a** (5000 Oe, 2-300K).

Solid line represents the theoretical curve (Eq. 2-5-3).

Figure 2-5-1-1 に示すように、ほぼ全温度域で磁化率が変化しない常磁性的挙動、極低温部において温度が下がるにつれて磁化率が減少する反強磁性的挙動を示した。

2.4 項の X 線結晶構造解析では、一次元鎖間に磁氣的相互作用が期待できる接近が存在せず、磁気特性は常磁性を示すと予想していたが、これに反する結果となった。本研究における X 線結晶構造解析は 103 K で行っており、Figure 2-5-1-1 に示す通りこの温度域では **1a** は常磁性的挙動を示している。おそらく温度がさらに低下するにつれ、分子振動が抑制され Figure 2-4-5 に示す一次元鎖間で反強磁性的な相互作用が働いたことが考えられる。

Curie-Weiss 式(2-5-3)によるフィッティングを行ったところ、常磁性理論定数 $C = 0.922 \text{ emuK/mol}$ 、Weiss 温度 $\theta = -3.30 \text{ K}$ であった。常磁性理論定数が 1.000 に近い値を示していることから、**1a** は基底三重項ラジカルであることが期待できる。

磁化の磁場依存性

1a の二つのラジカルの詳しいスピン状態を考察するため、外部磁場 0-5000 Oe、測定温度 2、5、10、20、50 K で磁化の磁場依存性について検討を行った(Figure 2-5-1-2)。一般的に縦軸は $M_{\text{mol}}/M_{\text{sat}}$ となるが、本測定範囲では **1a** の磁化は飽和に達しなかったため、 M_{mol} をそのまま用いた。分子間相互作用は磁化率の温度依存性により得られた Weiss 温度 $\theta = -3.30 \text{ K}$ で補正した。

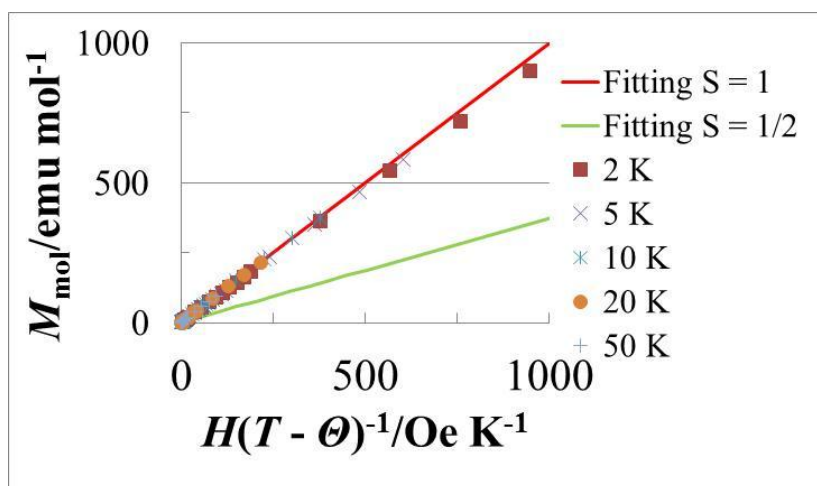


Figure 2-5-1-2. $H(T - \Theta)^{-1}$ dependence of M_{mol} for **1a**.

Solid line represents the theoretical curve (Eq. 2-3-3-2).

$S = 1$ の理論式によく近似することができた。得られた M_{mol} を Brillouin 関数で解いたところ、 $S = 0.989$ が求められた。よって ESR 測定にて確認された分子内磁氣的相互作用は強磁性的に相互作用しており、**1a** は基底三重項ラジカルであること示唆された。

2.5.2. 1a-M の SQUID 測定

金属錯体の評価方法として、X 線結晶構造解析や SQUID 磁束計などが用いられる。フェリ磁性鎖が一次的に展開されている金属錯体を、SQUID 磁束計による磁化率の温度依存性を測定すると、ほぼ全温度域で常磁性的挙動、低温部で磁化率の急激な上昇、極低温部では磁化の飽和が伴い磁化率が減少する Figure 2-5-2-1 のような線形が得られることが知られている。得られた線形について理論式でフィッティングを行うことにより、鎖内および鎖間の磁氣的相互作用の強さを考察することができる。

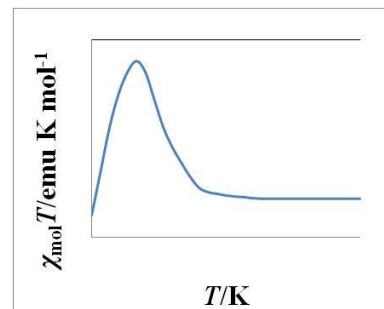


Figure 2-5-2-1. Temperature dependence of $\chi_{mol}T$ for transition metal complex.

本研究でも Figure 2-5-2-1 のような線形が得られることを期待し、2.4 節で得られた **1a-Mn**、**1a-Co** について磁化率の温度依存性を測定した(Figure 2-5-3-2)。測定条件は外部磁場 5000 Oe、2-300 K である。

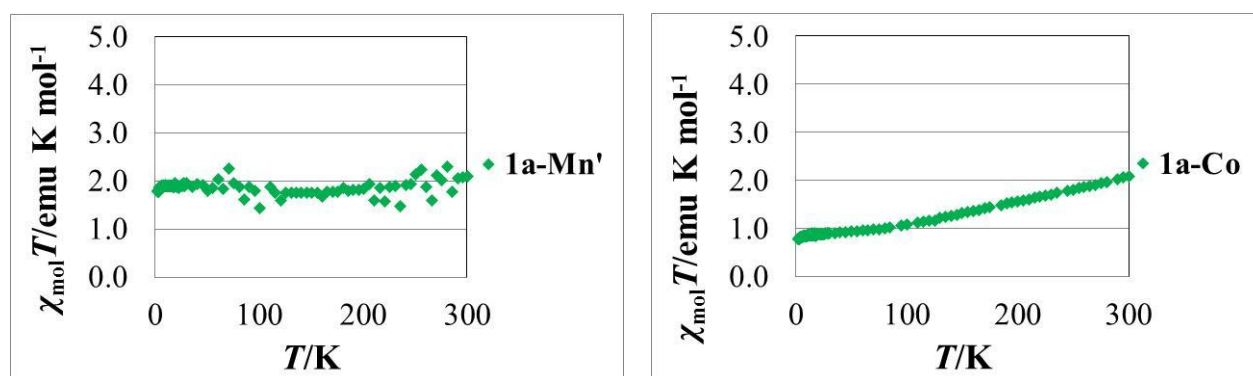


Figure 2-5-2-2. Temperature dependence of $\chi_{mol}T$ for **1a-Mn**(right) and **1a-Co**(left).

1a-Mn では全温度域で常磁性的挙動、**1a-Co** では全温度域で緩やかな反強磁性的挙動を示し、Figure 2-5-1 のような線形を得ることができなかった。これはフェリ磁性鎖が環状で完結しているクラスター構造を形成している可能性が高い。しかし、X 線結晶構造解析を行えるような良質な結晶は得られておらず、どのような配位形態を構築しているかなどの詳細は今後の検討議題にしたい。

2.6. まとめ

1aは渡邊が報告した **n** に比べ空間的自由度の高さから錯体構築時にクラスター形成が抑制されることを期待したが、高次元なフェリ磁性鎖をもつ金属錯体の合成はできなかった。また、磁化率は **1a-Mn** は同じ金属を用いた **o** に比べて低い値であった (Figure 2-6-1)。**1a-Mn** は全温度域で常磁性的挙動、**o** は温度が下がるにつれて緩やかな強磁性的挙動を示していることから、低温部におけるクラスター間での接近に差異があると推定される。

渡邊は **o** のキレート型クラスターの形成を抑制するため、配位座間の距離を拡張した **n** の 3,3'-置換体である **p** (Figure 2-6-2 **p**) および、その Mn 錯体の **q** (Figure 2-6-2 **q**) を合成、磁化率測定を行った。**q** においても高次元なフェリ磁性鎖は形成されていないが、磁化率は **o** に比べ上昇した。**q** の X 線結晶構造解析は行えなかったため、詳しい考察は行われていなかったが、配位座間の距離を離すことにより、立体的な込み合いが抑制され、キレート型と異なるクラスターが形成、磁化率が上昇したことが報告されている。

以上のことから、より配位座間の距離を離すことにより磁化率の上昇、また高次元なフェリ磁性鎖が形成しやすくなると考え、新規ビラジカルの検討を行った。

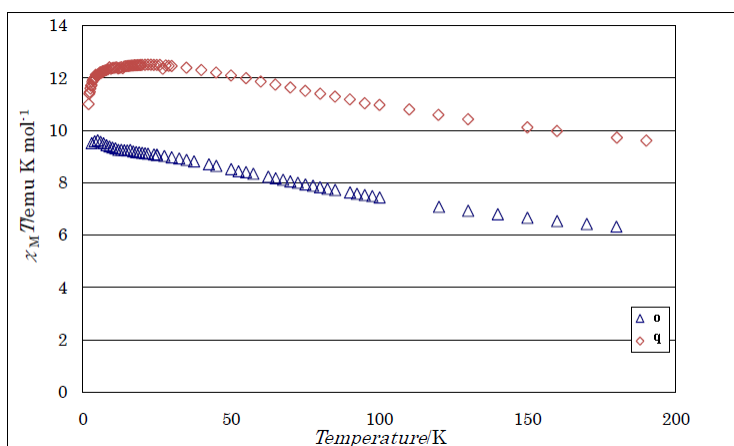


Figure 2-6-1. Temperature dependence of $\chi_M T$ for the biradicals-Mn Complexes **o** and **q**.

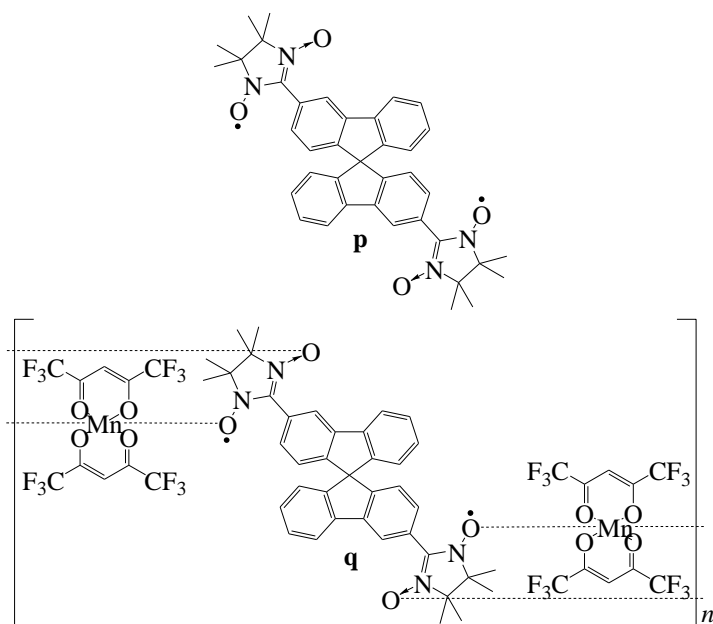


Figure 2-6-2. Chemical structures of **p** and metal complex **q**.

第3章 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスビニルニトロニトロキシド(1b)の合成・評価

3.1. はじめに

2.6 節で述べたように、配位座間の距離を離すことで NN-金属錯体の磁化率上昇が見込める。そこで本章では、新たな NN 化合物としてビラジカルである 1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスニトロニトロキシド(1b)を分子設計した(Figure 3-1-1)。1b は NN 環と骨格にあたる 1,1'-スピロビインダンに二重結合を介在させている。この二重結合により配位座の距離を拡張させることができる(Figure 3-1-2)。また以前、当研究室の永岩は、芳香環と NN 環の間に二重結合を介在させた **r** (Figure 3-1-3 **r**)を合成、評価した結果より、NN 環が直接結合している **s** (Figure 3-1-3 **s**) に比べ芳香環と NN 環の二面角が緩和され、より不對電子が非局在化していることを報告した¹⁶⁾。一般的にラジカル同士の距離を離すと分子内相互作用は低下するが、上記の報告から不飽和結合を導入した場合は相互作用を保ちつつ、配位座間の距離の拡張が期待できる。また分子軌道計算により、1b は 1a 同様ほぼ直交した分子構造を有し、かつスピロ共役を確認することができた(Figure 3-1-4)。二重結合により分子内磁氣的相互作用が維持できていれば、このスピロ共役により 1a 同様基底三重項ラジカルであることが十分に期待できる。これらにより高い磁化率、転移温度を有する高次元的なフェリ磁性鎖が形成を期待し、合成を行った。

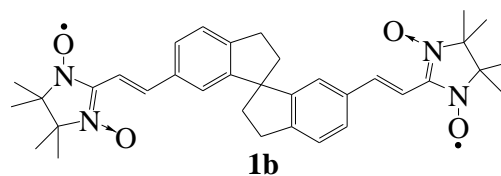


Figure 3-1-1. Chemical structures of 1b

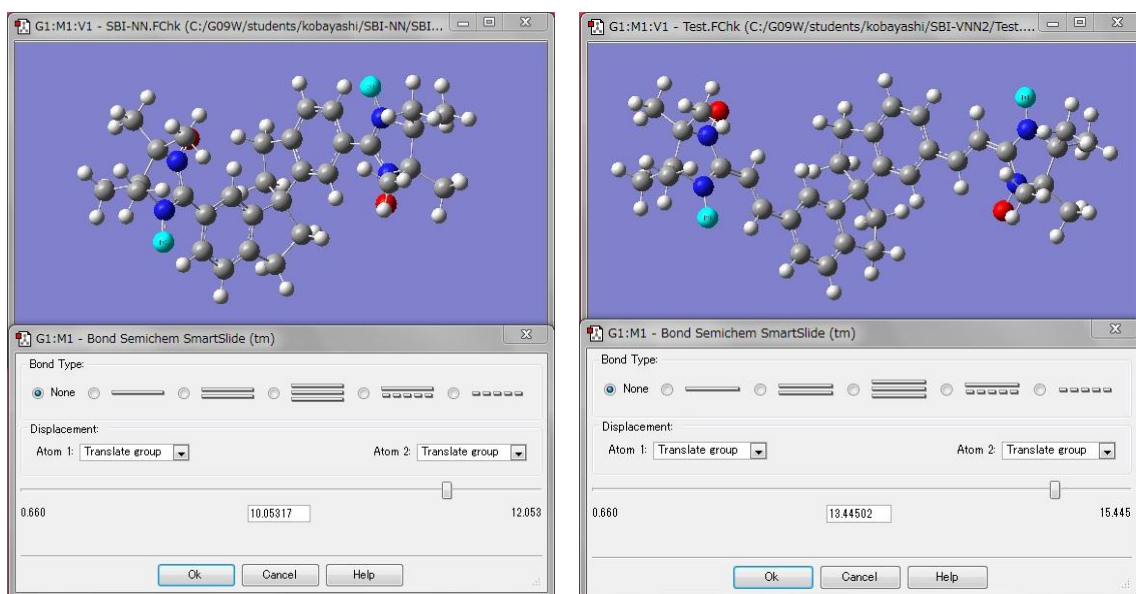


Figure 3-1-2. Distance between the coordination position of 1a(10.05 Å, left) and 1b(13.45 Å, right). Calculation were performed at a UB3LYP/6-31G* level.

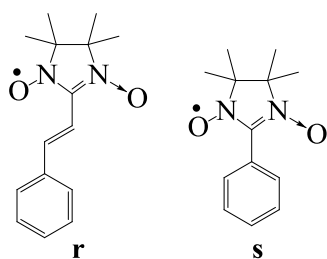


Figure 3-1-3. Chemical structures of **r** and **s**

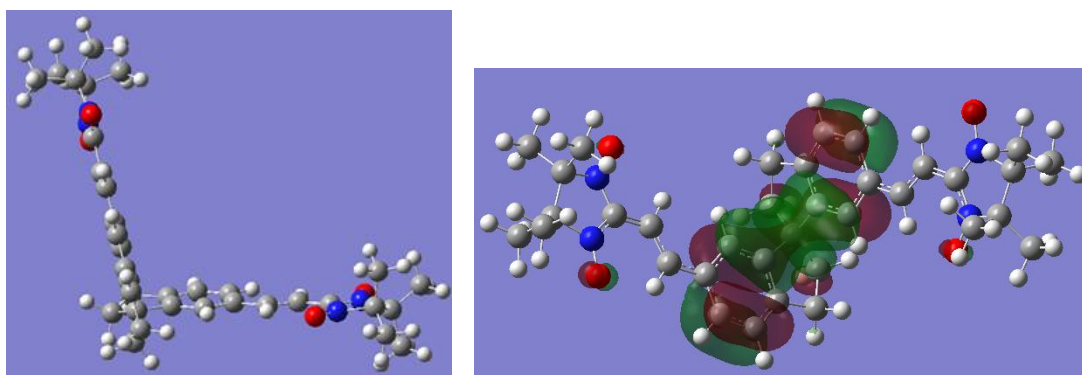


Figure 3-1-4. Optimum structure(left) and molecular orbital(right) of **1b**.

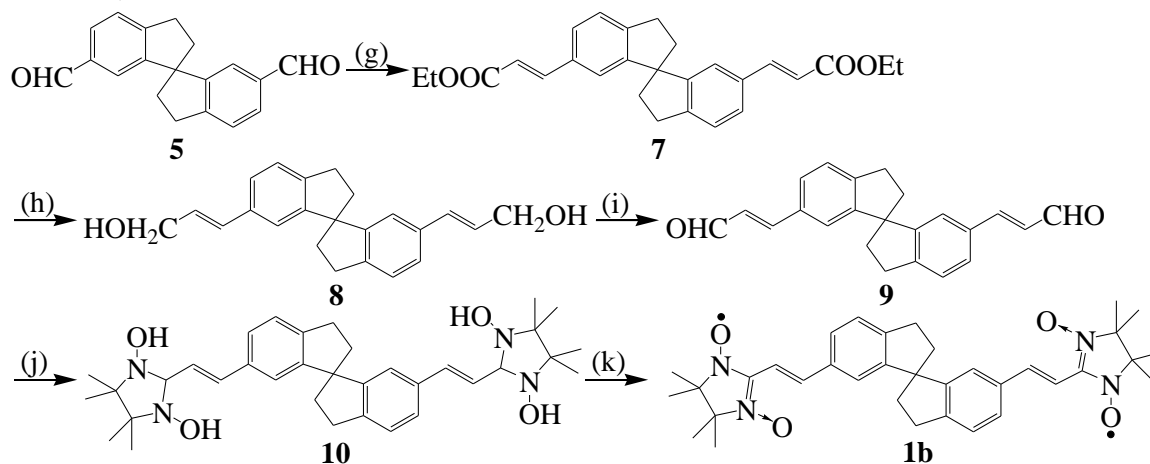
Calculations were performed at a UB3LYP/6-31G* level.

3.2. **1b**, **1b** の Mn 錯体(**1b**-Mn)の合成

3.2.1. **1b** の合成

3.1 節で述べたビラジカル **1b** について、**1a** の合成の途中段階で得られたジカルバルデヒド **5** を出発原料とする 5 steps の合成経路を考案した(Scheme 5)。

Scheme 5. Synthesis of biradical **1b**



(g): NaH/AcOEt, 75 °C, 13 h, (h): DIBAL-H/hexane, toluene, 0 °C, 1h, (i): act-MnO₂/AcOEt, r.t., 24 h, (j): 2,3-dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine), 2,3-dimethyl-2,3-butylenebis(hydroxylamine) sulfate/MeOH, 45 °C, 3 h, (k): NaIO₄ aq./MeOH, r.t., 0.5 h.

上記の scheme に従い、**5** からの通算収率 26.8%で **1b** を得た。以下に各実験について簡単に説明する。

また、実験の詳細な手順については第5章実験の部に記載する。

1,1'-スピロインダン-6,6'-ビス(アクリル酸エチル)(7)の合成

NaHをBrønsted塩基として用いることでAcOEtの α -水素を引きぬき、5のカルボニル基への求核付加によりビスビニルエステル7を収率90.3%で得た。反応時間を1hに設定した場合、目的物の7、5とAcOEtが1分子反応した3-(6'-ホルミル-1,1'-スピロビ-6-インダニル)アクリル酸エチル(7')、5がそれぞれ7.7%、15.4%、76.9%得られた(回収された)。さらに5、7'、7は互いに分子構造が似ていることから極性が近く、精製が困難であった。そこで反応率の向上のため反応時間を13hに延長することで、90.3%と収率よく7を得ることができた。

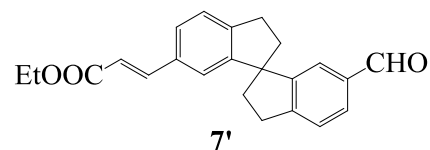


Figure 3-2-1-1. Chemical Structure of 7'.

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ビス(2-プロペン-1-オール)(8)の合成

DIBAL-Hを還元剤として用いた還元反応によりビスビニルアルコール8を収率96.7%で得た。一般的に還元反応で用いられるLiAlH₄ではヒドリドの1,4-付加による二重結合の還元が知られている¹⁷⁾。本研究は副反応を防ぐために α,β 不飽和カルボニルの還元によく用いられているDIBAL-Hを還元剤として用いることにより高い収率で8を得ることができた。

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ビス(アクロレイン)(9)の合成

act-MnO₂を酸化剤として用いた酸化反応によりビスビニルアルデヒド9を収率56.1%で得た。一般的に用いられるPCCでは様々な副反応が予想されたため¹⁷⁾、 α,β 不飽和アルコールの酸化によく用いられているact-MnO₂を用いることで副反応を抑制することが可能となった。しかし、副生成物の生成を防ぐことはできたが、一方で反応条件を様々変更しても原料にあたる8が回収され、反応率を向上させることができず、最大で56.1%の収率になっている。

6,6'-ビス(2-(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチル-2-イミダゾリジニル)ビニル)-1,1'-スピロビインダン(10)の合成

6の合成と同様の方法により、環状ジヒドロキシルアミン10を収率71.0%で得た。一般的に α,β 不飽和アルデヒドを本反応に適用すると、他のアルデヒドに比べ副反応を併発しやすいが、これは反応時間により制御可能である¹⁶⁾。本研究においても同様の副反応が予想されたため、6の合成に比べ反応時間は3hと短くし、収率71.0%と比較的高収率で10を得ることが出来た。

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスビニルニトロニトロキシド(1b)の合成

1aの合成と同様の方法により、1bを収率77.0%で得た。また副生成物が生成されており、1a'と同様に(6'-(2-プロペンナール-3-イル)-1,1'-スピロビ-6-インダニル)ニトロニトロキシド(1b')、Figure 3-2-1-2)に対応する副生物の存在が考えられるが、今のところ同定はしていない。1bはAcOEtを溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。

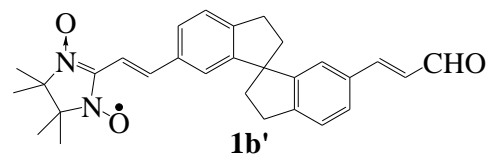
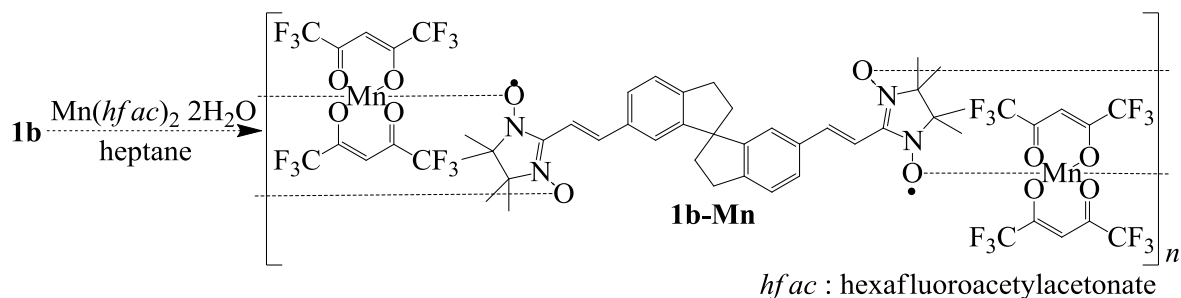


Figure 3-2-1-2. Chemical structure of 1b'.

3.2.2. 1b-Mn の合成

3.1 節で述べたように、不飽和結合の導入によりより高次元的なフェリ磁性鎖の形成を期待し、金属錯体の合成を行った (Scheme 6)。

Scheme 6. Synthesis of metal complexes **1a-Mn**.



1b-Mn の合成と同様の方法において結晶の作成を試みたが、溶媒、時間等検討を行っても極少量の粉末が得られるのみで結晶を作成することができなかった。この他三層系液液拡散法、蒸発法、気液拡散なども試みたが、測定可能な結晶および固体を作成することはできなかった。二重結合の介在による配位座間の距離の拡張は、分子全体が二次元的に拡張し、かつ不飽和結合により分子の自由度が増している。結果、三次元空間での整列が困難化、結果的に錯体の結晶性は期待とは逆に低下したことが考えられる。

3.3. 1b の X-band ESR 測定

1b の磁氣的相互作用、スピン密度等を考察するため、X-band ESR 測定を行った(Figure 3-3)。1a 同様サンプルの濃度は 10^{-5} M 程度に調整し、真空ライン(10^{-3} Torr)により脱気し、封管した。溶媒であるトルエンは蒸留したものをを用いた。

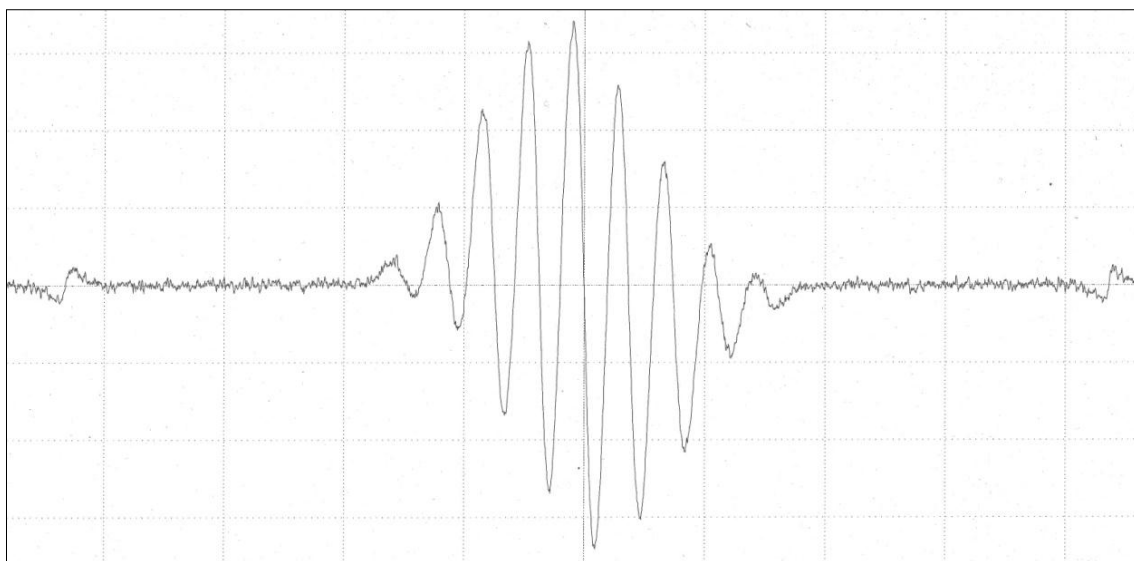


Figure 3-3. ESR spectra of biradical **1b** in toluene at r.t..

g 値 = 2.0062 なことからこの線形はラジカル由来であることが分かった。1a 同様線形は 9 本の分裂が見られ、その強度比は約 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1 であることが確認でき、二つのラジカルの磁氣的相互作用が示唆された。SQUID 磁束計を用いた二つのラジカルのさらなるスピン状態の詳しい考察は 3.5 節に記述する。

更なる超微細分裂を確認するため、範囲を狭めて測定を行ったが、特別な分裂は確認されなかった。

3.4. 1b の元素分析

1a 同様 X 線結晶構造解析を行うため気液拡散、液液拡散等、様々な方法で結晶化を試みたが、測定ができるような良質な単結晶を得ることはできなかった。X 線結晶構造解析は分子の絶対構造や配列を考察する以外に、結晶中に含まれる溶媒についても知ることができる。結晶中に含まれる溶媒を知ることができなければ結晶中の測定サンプルの分子量が分からなくなり、3.3.3 項で行う SQUID 測定にて、得られたデータから 1b の正確な磁化率やスピン量子数の計算が困難になる。

その為、本項では 1b の結晶を元素分析することにより結晶中に含まれる溶媒量などの決定を行った (Figure 3-4)。結晶は 1a の作成方法と同様の方法で行った。

** Analytical Data **		2011/01/15 13:38:55	
ファイル名 : C:\JMCDATA\20110108.DIP			
Aポンプ			
サンプル No. 18			
試料名 : 1b			
試料量 : 2039 [μg]			
気圧 : 1007.7 [hPa]			
分析時 : 2011/01/08 15:51:30			
	H	C	N
検出感度 [μg/100counts]	0.41559	2.92664	1.35783
シグナル [counts]	37225	51512	18271
ベース [counts]	3064	3482	4760
分析値 [μg]	144.46	1381.76	176.35
分析値 [%]	7.09	67.77	8.65
推定値 [%]	6.85	68.17	9.00
Δ [%]	+0.24	-0.40	-0.35
2011/01/08			
No. 18	Sample name 1b		
Sample (μg)	H%	C%	N%
2039	7.09	67.77	8.65

** Analytical Data **		2011/01/15 13:38:55	
ファイル名 : C:\JMCDATA\20110108.DIP			
Aポンプ			
サンプル No. 25			
試料名 : 1b			
試料量 : 2025 [μg]			
気圧 : 1008.3 [hPa]			
分析時 : 2011/01/08 17:08:31			
	H	C	N
検出感度 [μg/100counts]	0.41559	2.92664	1.35783
シグナル [counts]	37248	52027	18457
ベース [counts]	2892	3442	4816
分析値 [μg]	145.41	1398.47	178.09
分析値 [%]	7.18	69.06	8.79
推定値 [%]	6.85	68.17	9.00
Δ [%]	+0.33	+0.89	-0.21
2011/01/08			
No. 25	Sample name 1b		
Sample (μg)	H%	C%	N%
2025	7.18	69.06	8.79

** Analytical Data **		2011/01/15 13:38:55	
ファイル名 : C:\JMCDATA\20110108.DIP			
Aポンプ			
サンプル No. 30			
試料名 : 1b			
試料量 : 1972 [μg]			
気圧 : 1007.8 [hPa]			
分析時 : 2011/01/08 18:03:31			
	H	C	N
検出感度 [μg/100counts]	0.41559	2.92664	1.35783
シグナル [counts]	36103	50029	17920
ベース [counts]	2898	3444	4816
分析値 [μg]	140.34	1340.78	171.23
分析値 [%]	7.12	67.99	8.68
推定値 [%]	6.85	68.17	9.00
Δ [%]	+0.27	-0.18	-0.32
2011/01/08			
No. 30	Sample name 1b		
Sample (μg)	H%	C%	N%
1972	7.12	67.99	8.68

Figure 3-4. Elemental analysis of the crystal of 1a containing 25% CHCl₃.

測定は3回行い、得られた C、H、N の分析値[%]から結晶中に含まれる CHCl₃ の量を予想した。その結果、結晶中に 25% の CHCl₃ が含まれていると仮定することで測定データをよく説明できた。よって以降、結晶中に 25% 含まれていると仮定し SQUID 測定などの処理を行った。

3.5. SQUID 測定

1a の磁化率、スピン多重度を決定するため、SQUID 磁束計による測定を行った。なお、3.4 節で述べたように結晶中に 25% の CHCl_3 が含まれていると仮定し、磁化率に影響を及ぼさないと考え処理を行っている。

磁化率の温度依存性

1b の分子間の相互作用を考察するため、外部磁場 5000 Oe、2-300 K における磁化率の温度依存性について検討した(Figure 3-5-1)。

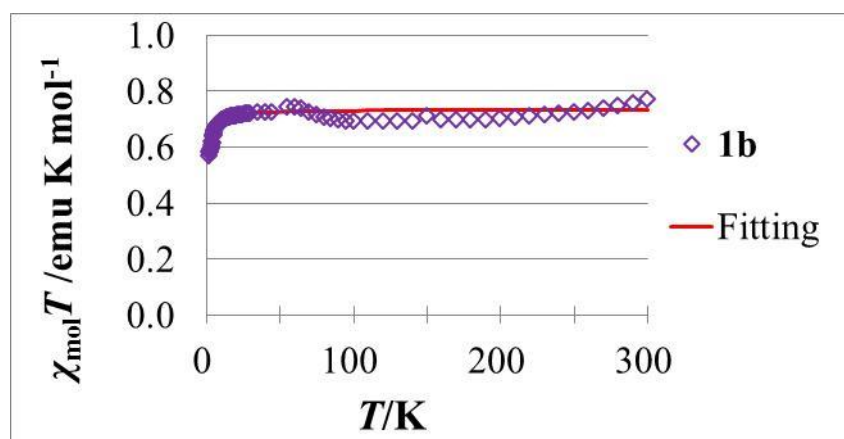


Figure 3-5-1. Temperature dependence of χ_{mol} for **1a** (5000 Oe, 2-300K).
Solid line represents the theoretical curve (Eq. 2-5-3).

1a 同様ほぼ全温度域で常磁性的挙動、極低温部において温度の低下とともに磁化率が減少する反強磁性的挙動を示した。これにより、**1b** は反強磁性体であることが示された。

Curie-Weiss 式(2-5-3)によるフィッティングを行った結果、常磁性理論定数 $C = 0.735 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss 温度 $\theta = -0.652 \text{ K}$ であった。**1a** の 0.922 emu K/mol に比べかなり低い値になっており、**1a** に比べ二つのラジカルの分子内磁氣的相互作用が低下した可能性が高い。Weiss 温度も **1a** の -3.30 K に比べ高く、分子間の磁氣的相互作用も低下したことが分かった。X 線結晶構造を行えていないため詳しい解析は出来ないが、分子間で強く相互作用している **1a** とは異なる結晶形を有していることが考えられる。

磁化の磁場依存性

1b の二つのラジカルの詳しいスピン状態を考察するため、外部磁場 0-5000 Oe、測定温度 2、5、10、20、50 K で磁化の磁場依存性について測定を行った(Figure 3-5-2)。**1a** 同様、本測定範囲では磁化は飽和に達しなかったため、縦軸は M_{mol} をそのまま用いた。分子間の相互作用は磁化率の温度依存性より得られた Weiss 温度 $\theta = -0.652 \text{ K}$ で補正した。

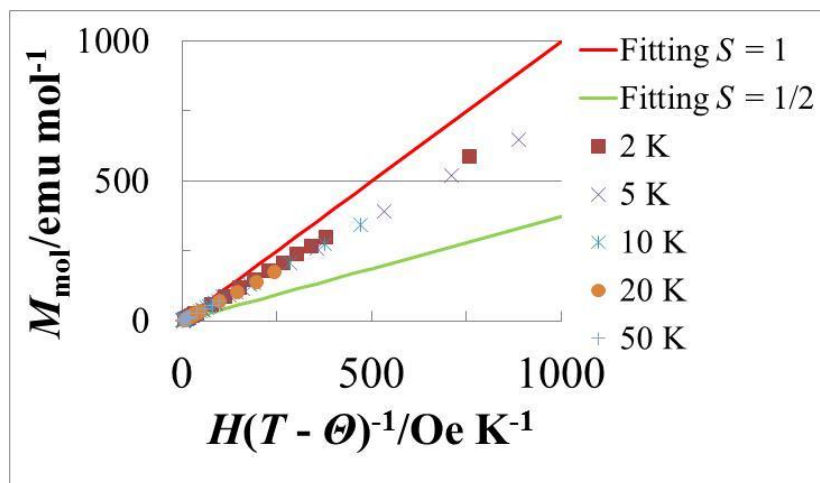


Figure 3-5-2. $H(T - \Theta)$ dependence of M_{mol} for **1b**.

Solid line represents the theoretical curve (Eq. 2-3-3-2).

1a に比べ $S = 1$ の理論式の近似が悪くなったことが分かる。得られた M_{mol} を Brillouin 関数で解いたところ、 $S = 0.806$ が求められた。1/2 を超えていることから分子内強磁性的相互作用が示唆されたが、一部スピンの揃っていないラジカルが存在することが分かった。理由としては

①不純物の混在による結晶全体の磁化が減少

②**1a** に比べ分子内強磁性的相互作用の低下

が考えられる。①について、測定後のサンプルを TLC にて確認したところ、不純物と思われるスポットは存在しなかった。主な原因は②と考えられる。分子内磁氣的相互作用の低下の原因として、**NN** 環の距離の拡張による可能性が高い。不飽和結合の導入に分子内磁氣的相互作用を低下させずに **NN** 環の距離の拡張を期待していたが、これによりラジカルの交換が十分に行われず、磁氣的交換相互作用が低下したことが考えられる。

第4章 結言

高次元的なフェリ磁性鎖の展開を目的とし、直行した分子構造を有し、かつスピロ共役により分子内強磁性的相互作用が期待できる **1a** を分子設計した。**2** を出発原料とした 5 steps の合成経路を考案し、通算収率 6.3% で **1a** を得た。ESR 測定において、線形が 9 本に分裂していることから分子内磁氣的相互作用が示唆された。X線結晶構造解析から、期待通り直交した分子構造を有していることが分かった。SQUID 測定による χT - T プロットにおいて、極低温部において温度の減少とともに磁化率が減少し、**1a** は反強磁性体であることが示された。 $M_{\text{mol}}-H(T-\Theta)$ プロットにおいて、Brillouin 関数により $S=0.989$ が求められ、ESR 測定で確認された分子内磁氣的相互作用は強磁性的に作用し、**1a** は基底三重項ラジカルであることが示唆された。

1a を配位子として用いた $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{hfac})_2$ 錯体である **1a-Mn**、**1a-Co** を合成した。SQUID 測定による χT - T プロットにおいて、**1a-Mn**、**1a-Co** ともにクラスターを形成していると考えられる線形が得られた。クラスターが形成された理由として、配位座間の距離の近接が原因であると考え、二重結合の導入により距離を拡張した **1b** を分子設計した。

2 を出発原料とした 8 steps の合成経路を考案し、通算収率 3.4% で **1b** を得た。ESR 測定において、線形が 9 本に分裂していることから **1a** 同様分子内磁氣的相互作用が示唆された。SQUID 測定による χT - T プロットにおいて、極低温部において温度の減少とともに磁化率が減少し、**1b** も反強磁性体であることが示された。しかし、Weiss 温度は **1a** の 3.30 K に比べ -0.652 K と高く、**1a** に比べ分子間の磁氣的相互作用は低下していることが分かった。 $M_{\text{mol}}-H(T-\Theta)$ プロットにおいて、Brillouin 関数により $S=0.806$ が求められ、分子内強磁性的相互作用は示唆されたが、一部スピンのそろっていないラジカルが存在することが分かった。原因として、NN 間の距離が拡張し、分子内での磁氣的相互作用が低下したことが考えられる。

1b を配位子として用いた $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ 錯体の合成を試みたが、極微量の粉末が得られるのみだった。**1b** の単結晶も得られていないことから、**1b** は **1a** に比べ分子全体の二次元的な広がりが大きく、かつ構造の自由度が増しているため、三次元空間での整列が困難であったことが考えられる。

今回高次元的なフェリ磁性鎖を構築することが出来なかった。しかし、結晶化の方法により異なる結晶形を持つ錯体を得られることが知られており、検討の余地は十分にある。また配位子の分子設計を、配位座間が 2 次的に距離を拡張するのではなく、3 次元空間的により自由度が増すように考案することで、錯体形成の際、高次元的なフェリ磁性鎖が得やすくなると考えられる。

第5章 実験の部

本章では各反応の詳細な実験手順について述べる。特に指定がない場合は購入した試薬を精製せずに使用した。無水実験で使用した Et_2O は LiAlH_4 から蒸留精製したものをを用いた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーは Wakogel C-200.を用いた。以下に実際に使用した測定機器を示す。

NMR スペクトル : JOEL LA400

X 線結晶構造解析 : Rigaku RAXIS-RAPID-SH、CrystalStructure®ver. 3.6 及び Mercury ver 1.4.2、Ortep-III ver. 1.0.3

X-band ESR スペクトル : JEOL JES-FA300

元素分析 : JSL MICRO CORDER JM10

磁化率測定 : Quantum Design MPMS-5S SQUID 磁束計及び MPMS-XL

融点測定 : Mitamura Riken kogyo MEL TEMP

分子軌道計算 : Gaussian 09W

GC-MS : JEOL JMS-Q1000GC

1-(2-フェニルエチル)-1-インダノール **3** の合成

N_2 雰囲気下、還流冷却管のついた 200 mL 二口フラスコに Mg (547 mg, 22.5 mmol)を加え攪拌し、そこに **2**(2.94 mL, 22.5 mmol)の $\text{dry-Et}_2\text{O}$ 溶液(15 mL)をライターで加熱しながらゆっくり加えた。反応溶液をオイルバスで 40 °C に保ちながら 1.5 h 加熱攪拌し黄色の Grignard 試薬を調製した。反応溶液を氷浴に移し、ベンゼン(10 mL)を加えたのち、1-インダノン(1980 mg, 15.0 mmol)のベンゼン溶液(12.5 mL)をゆっくり加えた。その後反応溶液を再びオイルバスで 40 °C に保ちながら 15 h 加熱攪拌した。放冷後、過剰量の $\text{NH}_4\text{Cl aq.}$ を加え反応を停止し、 Et_2O による分液抽出、 MgSO_4 による乾燥、濾過、濃縮を行い、 $\text{Et}_2\text{O} : \text{ヘキサン} = 1:2$ によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより黄色油状物質 **3** を 3470 mg、14.6 mmol 得た(収率 97.2%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35-7.13 (m, 9H, Ph), 3.05-2.99 (m, 1H), 2.89-2.67 (m, 3H), 2.39-2.32 (m, 1H), 2.25-2.11 (m, 2H), 2.07-1.99 (m, 1H), 1.79 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 147.30, 143.08, 142.36, 128.35, 128.32, 128.29, 126.75, 125.71, 125.07, 122.76, 83.57, 42.21, 40.11, 30.64, 29.48.

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-1 を参照

1,1'-スピロピインダン(**4**)の合成

ドラフト内で 50 mL 細口フラスコに **3**(119 mg, 0.5 mmol)を量りとり、 CH_3COOH (1 mL)を加え溶解させた。 H_2SO_4 (2~3 drops)加え、還流冷却管をつけオイルバスで 110 °C に保ちながら 1 h 加熱攪拌した。放冷後、過剰量の反応溶液に精製水を加え反応を停止し、 $\text{NaHCO}_3 \text{ aq.}$ で反応溶液を中和、 CH_2Cl_2 による分液抽出、 MgSO_4 による乾燥、濾過、濃縮を行い、ヘキサンによるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより無色油状物質 **4** を 65 mg、0.3 mmol 得た(収率 59.1%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.13 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.04-3.00 (m, 4H), 2.34-2.28 (m, 2H), 2.22-2.15 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 150.43, 143.74, 126.67, 126.64, 124.31, 123.41, 60.74, 40.55, 30.87.

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-3 を参照

1,1'-スピロピインダン-6,6'-ジカルバルデヒド(5)の合成

N₂ 雰囲気下、10 mL 二口フラスコに SnCl₄(0.35 mL, 3 mmol)を取り、**4**(220 mg, 1.0 mmol)の CH₂Cl₂ 溶液 (1.2 mL)を氷浴中で加えた。ジクロロメチルメチルエーテル(0.24 mL, 2.5 mmol)をゆっくりと加え 10 min 攪拌したのち、0 °Cに保ちながら 1 h 攪拌した。冷却水を加え反応を停止し、CH₂Cl₂による分液抽出、精製水、重層水で洗浄、MgSO₄による乾燥、濾過、濃縮を行い、Et₂O：ヘキサン = 1：2 によるシリカゲルカラムクロマトグラフィー、NaHSO₃ aq.による分別結晶により白色固体 **5** を 60 mg、0.66 mmol 得た(収率 21.9%)。

m.p. 118~122 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.88 (s, 2H), 7.73 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.39 (s, 2H), 3.13 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 2.42-2.36 (m, 2H), 2.31-2.23 (m, 2H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-5 を参照

6,6'-ビス(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチル-2-イミダゾリジニル)-1,1'-スピロピインダン(6)の合成

還流冷却器をつけた 10 mL 二口フラスコに **5**(50 mg, 0.18 mmol)、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミン(80 mg, 0.54 mmol)、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミン硫酸塩(44 mg, 0.18 mmol)を加え 1 h 真空乾燥を行った。Ar バルーンをつけ Ar 雰囲気下にし、MeOH(3 mL)を加え 45 °Cで 21 h 加熱攪拌した。反応溶液を過剰量の冷却 NaHCO₃ aq.に加え、析出した固体を吸引濾過し、濾別した固体を冷却水、冷却 MeOH、冷却 hexane で洗浄した。真空乾燥し白色固体 **6** を 54 mg、0.10 mmol 得た(収率 55.7%)。

d.p. 160 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.64 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.30 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 2.99-2.90 (m, 2H), 2.24-2.14 (m, 4H), 1.01 (s, 12H), 0.97 (s, 12H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-6 を参照

1,1'-スピロピインダン-6,6'-ジイルビスニトロニルニトロキシド(1a)の合成

50 mL 太口フラスコに **6**(58 mg, 0.11 mmol)を量りとり、MeOH(5 mL)を加え溶解させた。NaIO₄(0.32 mmol)水溶液(4 mL)を加え 30 min 攪拌し、さらに NaIO₄(0.32 mmol)の水溶液(4 mL)を加え 30 min 攪拌した。その後 CH₂Cl₂による抽出、精製水で洗浄、MgSO₄による乾燥、ろ過、濃縮を行い、AcOEt：ヘキサン = 2：1 によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより青色固体 **1a** を 52 mg、0.10 mmol 得た(収率 93.7%)。

ESR(toluene): *g* = 2.0052, *a_N* = 3.78 G.

d.p. 150 °C.

ESR の詳細は Figure 7-11 を参照

1,1'-スピロピインダン-6,6'-ビスアクリル酸エチル(7)の合成

NaH(32 mg, 0.8 mmol)をバイアルに測りとり、ヘキサンで 3 回洗浄した。N₂ 雰囲気下、還流冷却器をとりつけた 10 mL 二口フラスコに洗浄した NaH、次いで AcOEt(0.5 mL)を加え懸濁液にし、常温で 5 min

撹拌した。5(55 mg, 0.20 mmol)の AcOEt 溶液(0.9 mL)を加え、75~80 °Cに保ちながら 13 h 加熱撹拌した。室温まで放冷後、精製水を加え反応を停止し、AcOEt で抽出、油層を NaCl *aq.*で洗浄、MgSO₄による乾燥、濾過、濃縮を行い、CH₂Cl₂によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより黄白色固体 7 を 88 mg、0.18 mmol 得た(収率 90.3%)。

m.p. 107~112 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.29 (s, *J* = 15.9 Hz, 2H) 4.19 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.02 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H) 2.36-2.30 (m, 2H), 2.22-2.14 (m, 2H), 1.27(t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-7 を参照

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ビス(2-プロペン-1-オール)(8)の合成

Ar 雰囲気下、還流冷却器をつけた 10 mL ニロフラスコに 7(63 mg, 0.15 mmol)のトルエン溶液(0.5 mL)を加え、0 °Cに冷却した。1 M の DIBAL-H/ヘキサン溶液(0.9 mmol, 0.9 mL)を 1 drops/3 sec かけて加え、0 °Cに保ちながら 1 h 撹拌した。MeOH を加え反応を停止し、ゲル状になった溶液を希塩酸で溶かし、Et₂O で抽出、MgSO₄による乾燥、濾過、濃縮を行い、黄白色固体 8 を 48 mg、0.15 mmol 得た(収率 96.7%)。

m.p. 64~68 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.22 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 6.50 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 6.22 (dt, *J* = 15.9 Hz, *J* = 5.5 Hz, 2H) 4.13 (t, *J* = 5.5 Hz, 4H), 3.71 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H) 2.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H) 2.33-2.27 (m, 2H), 2.19-2.11 (m, 2H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-8 を参照

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ビスアクロレイン(9)の合成

N₂ 雰囲気下、還流冷却器をつけた 50 mL ニロフラスコに act-MnO₂(1320 mg, 15.2 mmol)、AcOEt(5 mL)を加え、r.t.で 5 min 撹拌したのち、8(254 mg, 0.76 mmol)の AcOEt 溶液(5 mL)を加え、r.t.で 24 h 撹拌した。MnO₂を AcOEt : hexane = 1 : 1 によるショートカラムで除去し、濃縮を行い、NaHSO₃ *aq.*を用いた再結晶により黄白色固体 9 を、141 mg、0.43 mmol 得た(収率 56.1%)。

m.p. 114~116 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.61 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H) 7.07 (s, 2H), 6.59 (dd, *J* = 15.9 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2H) 3.06 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H) 2.40-2.34 (m, 2H), 2.26-2.18 (m, 2H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-9 を参照

6,6'-ビス(2-(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチル-2-イミダゾリジニル)ビニル)-1,1'-スピロビインダン(10)の合成

還流冷却器をつけた 10 mL ニロフラスコに 9(73 mg, 0.22 mmol)、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミン(98 mg, 0.66 mmol)、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビスヒドロキシルアミン硫酸塩(54 mg, 0.22 mmol)を加え、30 min 真空乾燥を行った。Ar バルーンをつけ Ar 雰囲気下にし、MeOH(2 mL)を加え 45 °Cで 3 h 加熱撹拌した。反応溶液を過剰量の冷却 NaHCO₃ *aq.*に加え、析出した固体を吸引濾過し、濾別した固体を冷却水、冷却 MeOH、冷却ヘキサンで洗浄後、真空乾燥し白色固体 10 を 92 mg、0.16 mmol 得た

(収率 71.0%)。

d.p. 145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (s, 4H), 7.26 (s, 4H), 6.87 (s, 2H), 6.47 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H), 6.05 (dd, $J = 15.9$ Hz, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.07 (s, 2H), 2.97 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 2.29-2.26 (m, 2H), 2.17-2.11 (m, 2H), 0.98 (s, 12H), 0.96 (s, 12H).

NMR スペクトル帰属の詳細は Figure 7-10 を参照

1,1'-スピロビインダン-6,6'-ジイルビスビニルニトロニトロキシド(1b)の合成

50 mL 太口フラスコに **10** (160 mg, 0.27 mmol) を量りとり、MeOH (4 mL) を加え溶解させた。NaIO₄ (0.32 mmol) 水溶液 (2 mL) を加え 30 min 攪拌した。その後 CH₂Cl₂ による抽出、精製水で洗浄、MgSO₄ による乾燥、ろ過、濃縮を行い、AcOEt : ヘキサン = 2 : 1 によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより緑色固体 **1b** を 121 mg、0.21 mmol 得た (収率 77.0%)。

ESR (toluene): $g = 2.0062$, $a_N = 3.78$ G.

d.p. 178 °C

ESR の詳細は Figure 7-12 を参照

1a の結晶化

30 mL 細口フラスコに **1a** の飽和 CHCl₃ 溶液を調整し、そこに十分な量のヘプタンを壁面に伝わらせながら静かに加えた。冷蔵庫で 2 days 静置し、青色の針状結晶が得られた。

1a-Mn の合成

Mn(hfac)₂ · 2H₂O (33 mg, 0.06 mmol) のヘプタン溶液 (70 mL) をヒートガンで加熱し、結晶水を共沸除去した。**1** (17 mg, 0.03 mmol) のアセトン飽和溶液を加え、減圧濃縮により固体が析出する直前まで溶媒を留去した。Ar 置換を行ないガラス栓で密封し、冷蔵庫で 6 days 静置させ、青色粉末 **1a-Mn** を得た。

1a-Co の合成

Co(hfac)₂ · 2H₂O (33 mg, 0.06 mmol) のヘプタン溶液 (70 mL) をヒートガンで加熱し、結晶水を共沸除去した。**1** (17 mg, 0.03 mmol) のアセトン飽和溶液を加え、減圧濃縮により固体が析出する直前まで溶媒を留去した。Ar 置換を行ないガラス栓で密封し、冷蔵庫で 6 days 静置させ、青黒色粉末 **1a-Co** を得た。

第6章 参考文献

- 1) K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967).
- 2) T. Sugawara, S. Banbow, K. Kimura, H. Iwamura, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 368 (1986).
- 3) N. Nakamura, K. Inoue, and H. Iwamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 872 (1993).
- 4) (a) H. Tomioka, E. Iwamoto, H. Itakura, and K. Hirai, *Nature*, **412**, 626 (2001).
(b) E. Iwamoto, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14664 (2003).
- 5) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 4 (1991).
- 6) (a) M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4369 (1997).
(b) H. Murata, Y. Miyazaki, A. Inaba, A.P.-Filho, V. Bindilatti, N. Fernandes, Oliveira Jr., Z. Delen, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 186 (2007).
(c) 小出 泰之, 2006 年度修士論文 (2007).
(d) 吉村 哲哉, 2008 年度修士論文 (2009).
- 7) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, *Science*, **253**, 301 (1991).
- 8) (a) 須藤 啓介, 2005 年度修士論文 (2006).
(b) A. S. Markosyan, T. Hayamizu, H. Iwamura, K. Inoue, *J. Phys. Con. matt*, **10**, 2323 (1998).
- 9) (a) L. M. Field, P. M. Lahti, F. Palacio, *Chem. Commun.*, 636 (2002).
(b) G. Francese, F. M. Romero, A. Neels, H. S.-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **39**, 2087 (2000).
(c) K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2102 (2006).
- 10) 渡邊 美岐, 2009 年度修士論文 (2010).
- 11) A. P. Monte, D. M.-Lewicka, N. V. Cozzi, and D. E. Nichols, *J. Med. Chem.*, **36**, 3700 (1993).
- 12) (a) 山内 淳, 磁気共鳴-ESR-電子スピンの分光学-, サイエンス社 (2006).
(b) 桜井 弘, ESR スペクトルの実際, 廣川書店, (1989)
- 13) (a) 志賀 正幸, 磁性入門 スピンから磁石まで, 内田老鶴圃 (2007).
(b) 岩村 秀, 有機磁性材料の基礎, シーエムシー, (1999)
(c) K. Hirai, E. Kamiya, T. Itoh, H. Tomioka, *Org. Lett.*, **8**, 1847 (2006).
- 14) (a) H. Sato, V. Kathirvelu, G. Spagnol, S. Rajca, A. Rajca, S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2818 (2008).
(b) A. Rajca, M. Takahashi, M. Pink, G. Spagnol, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10159 (2007).
- 16) 永岩 秀樹, 2008 年度修士論文 (2009).
- 17) 佐藤 友紀, 2009 年度卒業論文 (2010).

謝辞

法政大学院工学研究科物質化学専攻の杉山賢次先生には、本研究および学生生活だけではなく、研究に対する姿勢や考察の起訴に至るまで多大なご指導をいただきました。今こうして修士論文を書き終えることができたのも先生方のご指導が合った故であり、ここに厚く御礼申し上げます。

法政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き、誠にありがとうございました。また X 線結晶構造解析、SQUID 測定において大変お世話になりました。

同時に法政大学院工学研究科物質化学専攻の佐藤耕一教授、今井清博教授のには、質量分析、X-band ESR 測定においてご指導、ご協力大変お世話になりました。

また、研究室に入ったばかりで右も左も分からない中、金井孝一郎先輩、永岩秀樹先輩、橋本章平先輩、本橋隼人先輩、吉村哲哉先輩、川又友喜先輩、藤澤亮先輩、渡邊美岐先輩には研究のご指導だけでなく、私生活の面でも様々ご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

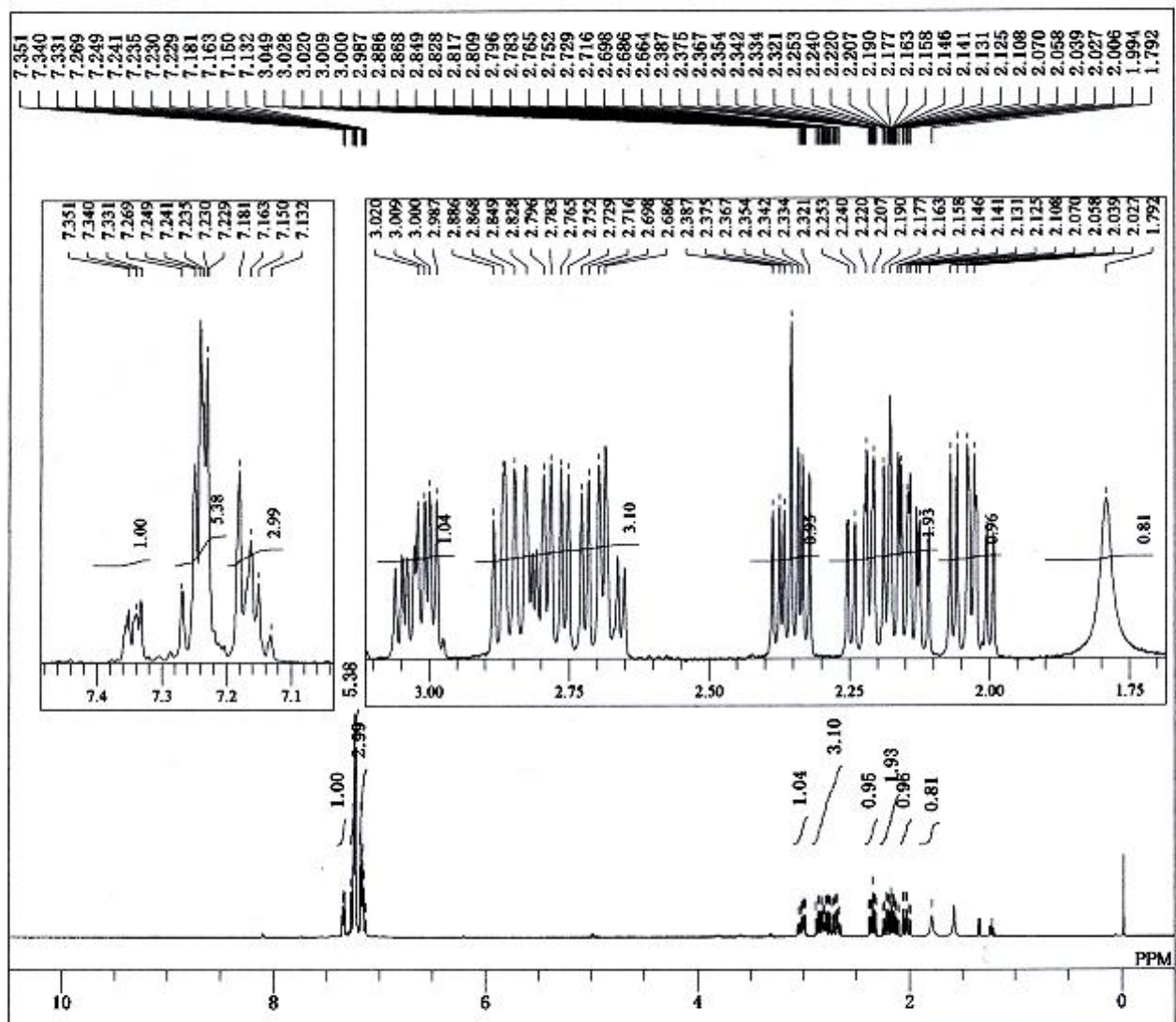
同期の大谷さん、倉橋さん、木下くん、槇野さん、山本くん、高木さん、後輩の皆様、時に互いに切磋琢磨し合い、時に笑い合いと大変充実した学校生活を送ることができました。ありがとうございます。

また、不景気な中、大学進学を認めてくれ、学生生活を見守り続けてくれた両親に、心から感謝いたします。

最後に、法政大学大学院工学研究科物質化学専攻の中村暢男先生、研究や学生生活の心構えなどのご指導だけでなく、ご退官されたのちも私たちの様々な相談に乗ってくださり、大変有難うございました。先生に教わった事を大切に、今後社会人として日々精進していきたいです。ここに厚く御礼を申し上げます。

皆様の御支援、後協力無しには本論文の完成はありませんでした。この場をお借りして御礼申し上げます。

Figure 7-1-1. ¹H-NMR spectrum of **3** (400 MHz, CDCl₃).



DFILE alcohol_7.28_dat_non.als
 COMNT Mon Jul 28 13:51:24 2008
 DATIM 1H
 OBNUC non
 EXMOD 399.65 MHz
 OBFRQ 0.00 KHz
 OBSET 134500.00 Hz
 OBFIN 32768
 POINT 5998.80 Hz
 FREQU 8
 SCANS 5.4624 sec
 ACQTM PD 1.0000 sec
 PW1 5.50 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 23.5 c
 SLVNT CDCl₃
 EXREF 7.24 ppm
 BF 0.02 Hz
 RGAIN 13

Figure 7-1-2. HH-COSY spectrum of **3** (400 MHz, CDCl₃).

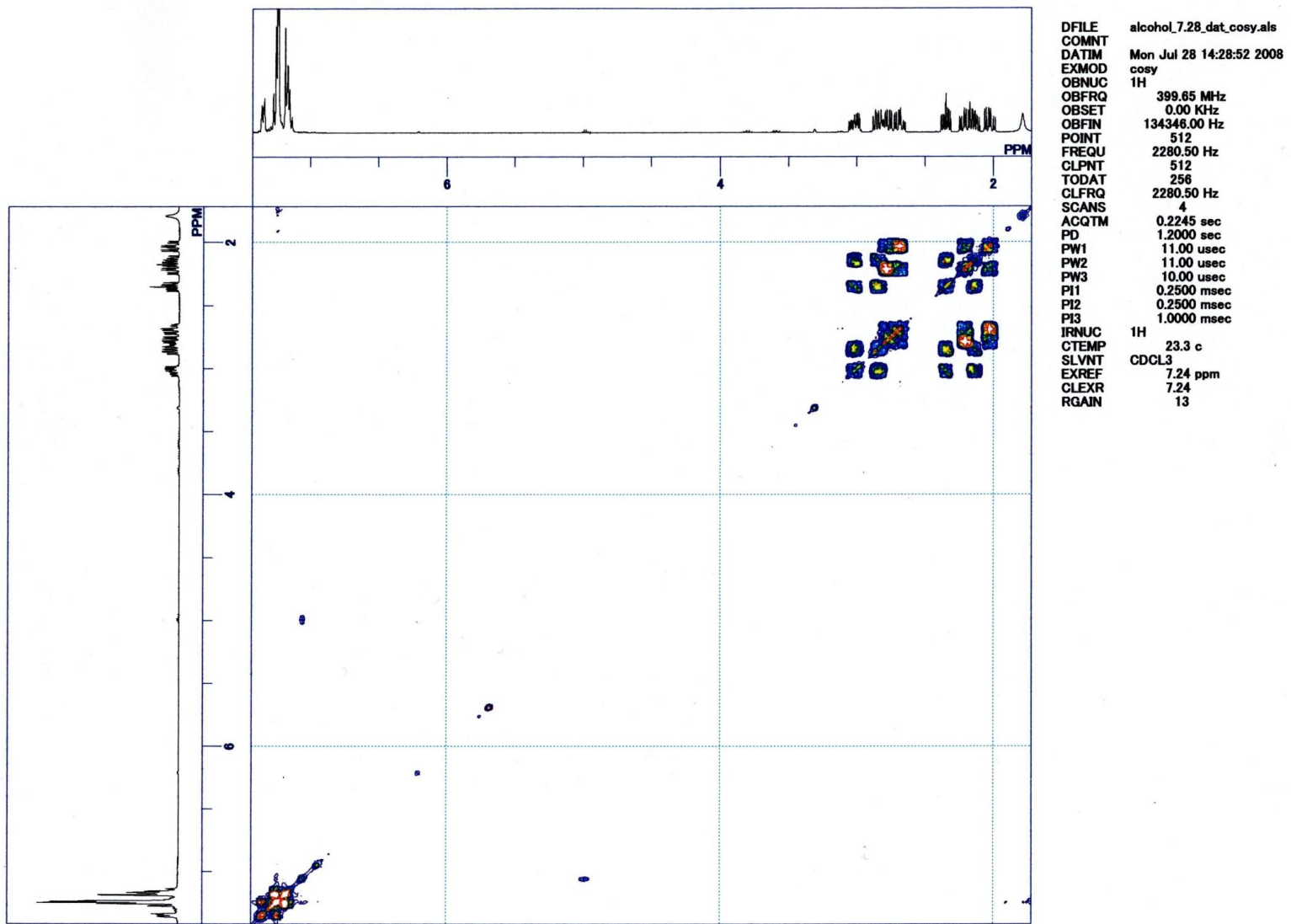


Figure 7-1-3. ^{13}C -NMR spectrum of **3** (400 MHz, CDCl_3).

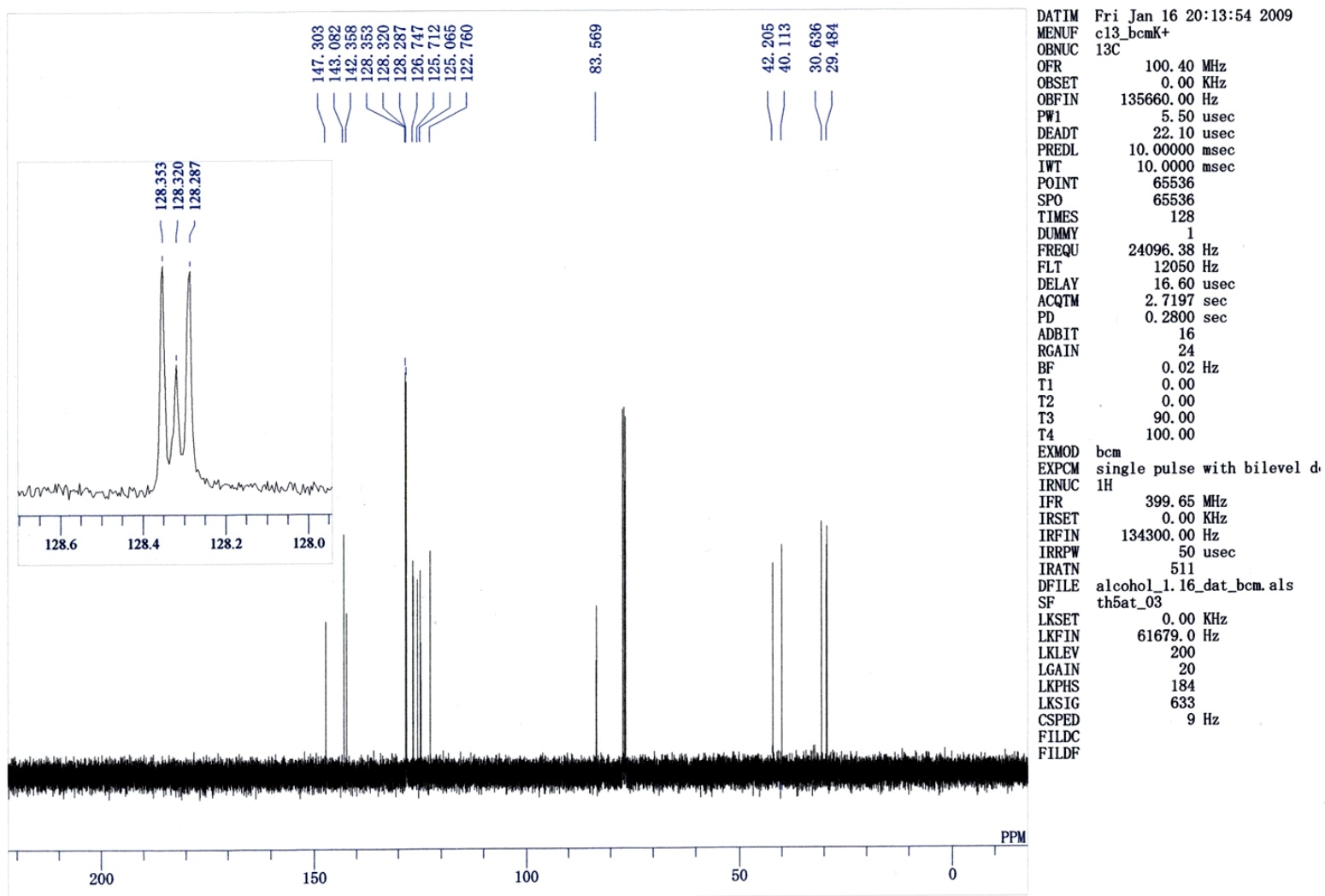


Figure 7-1-4. DEPT spectrum of **3** (400 MHz, CDCl₃).

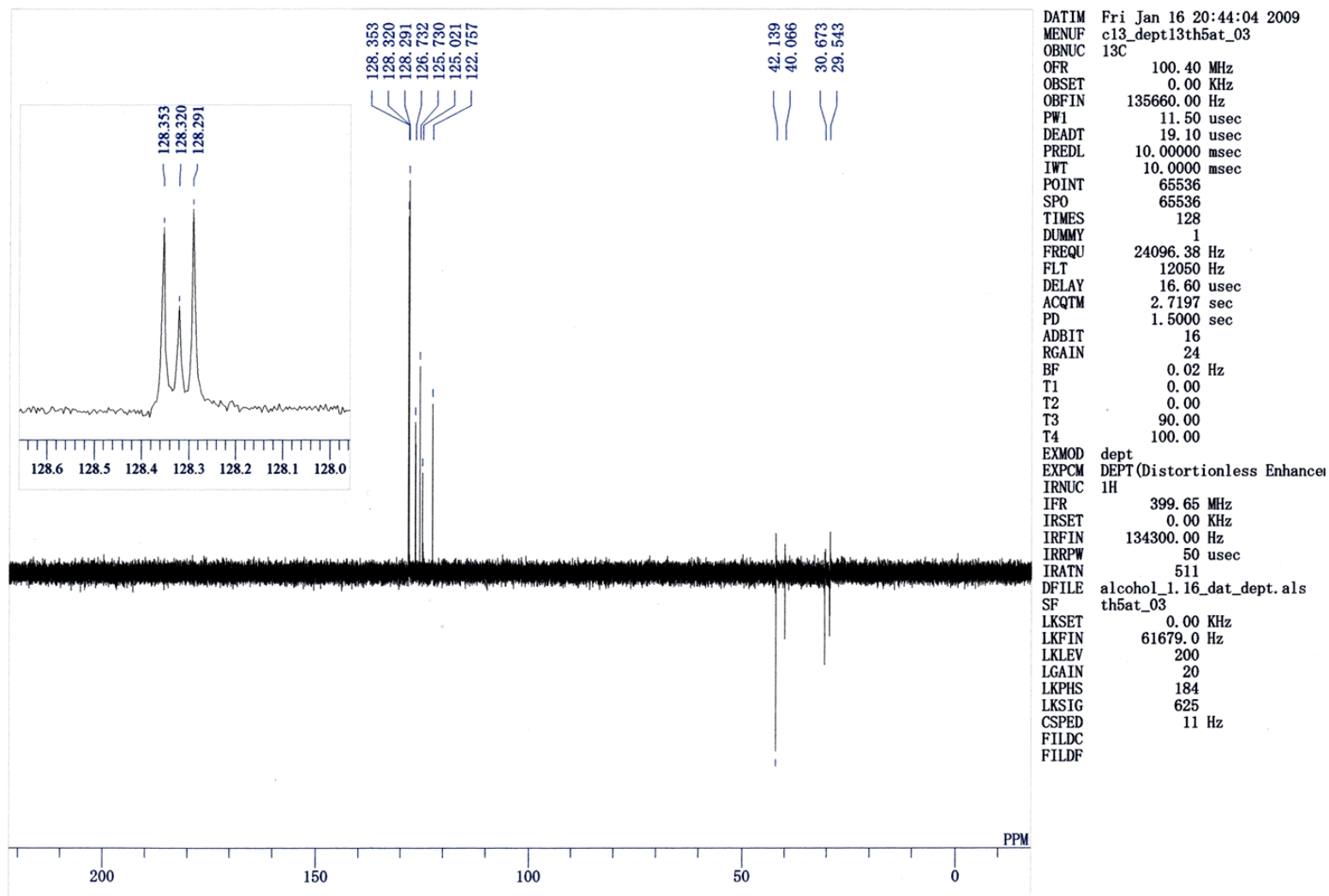
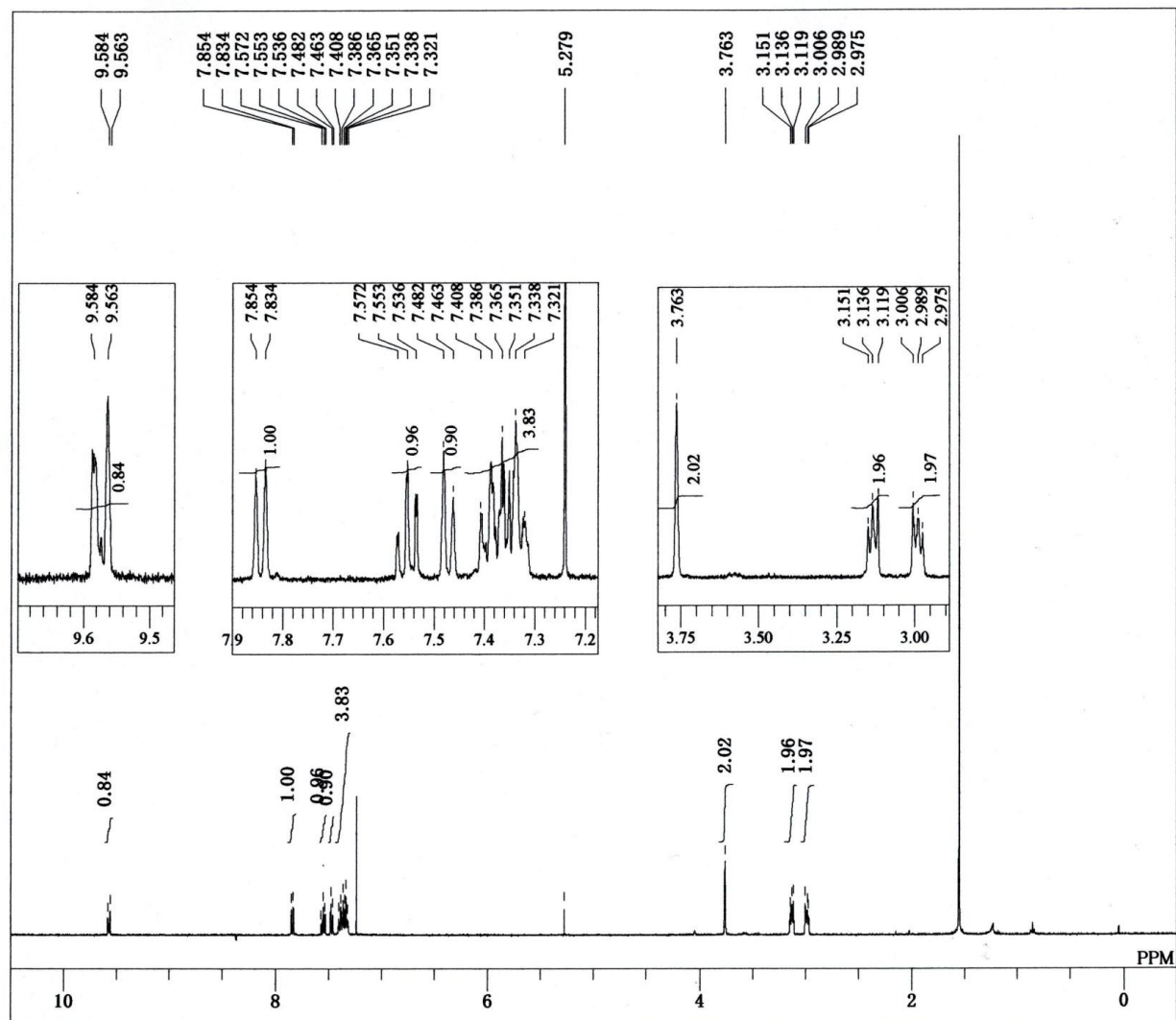


Figure 7-2-1. ¹H-NMR spectrum of **3'** (400 MHz, CDCl₃).



DFILE column1.7.7_dat_non.als
 COMNT
 DATIM Mon Jul 07 18:14:29 2008
 OBNUC 1H
 EXMOD non
 OBFREQ 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 23.4 c
 SLVNT CDCL3
 EXREF 7.24 ppm
 BF 0.02 Hz
 RGAIN 20

Figure 7-2-2. HH-COSY spectrum of **3'** (400 MHz, CDCl₃)

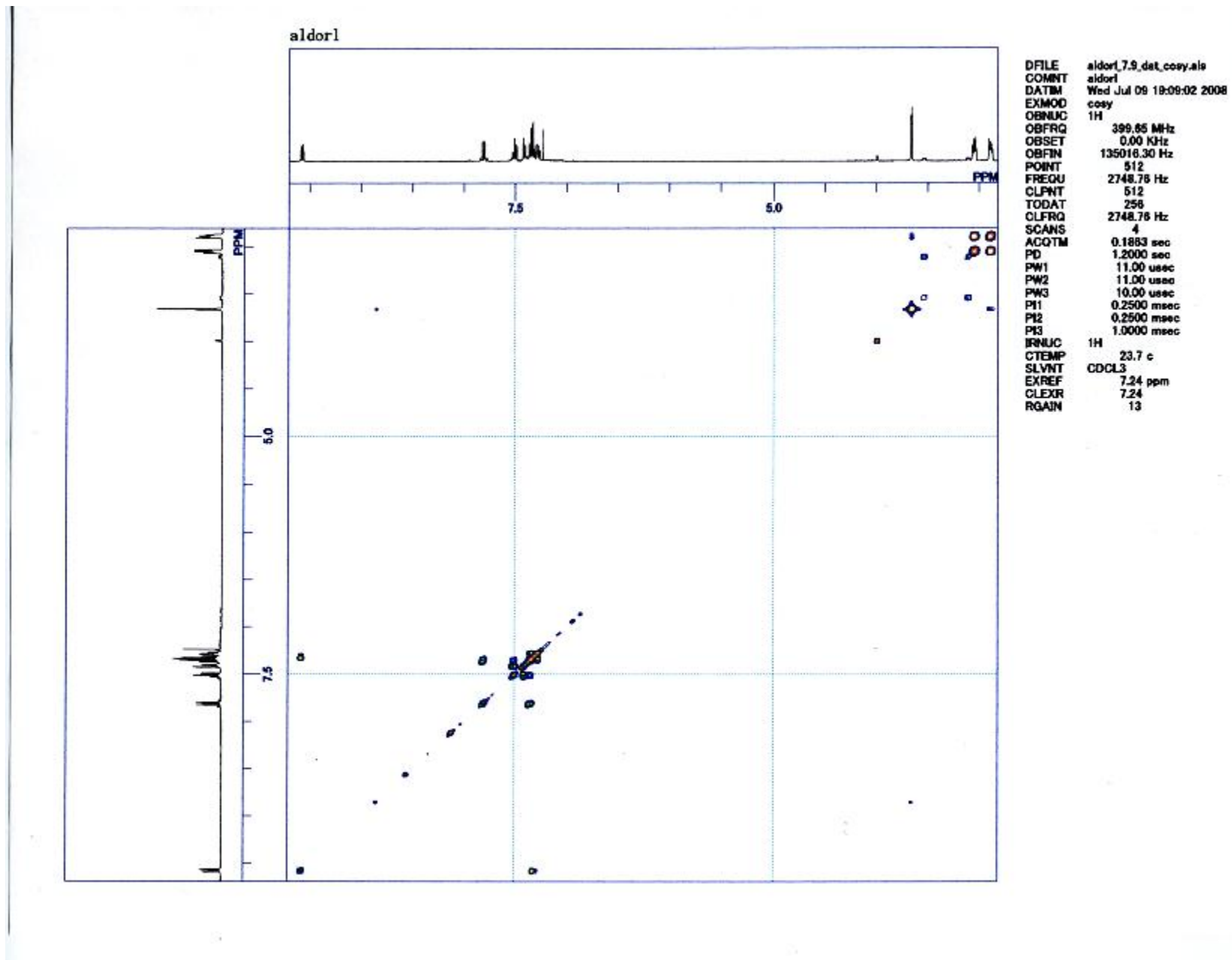
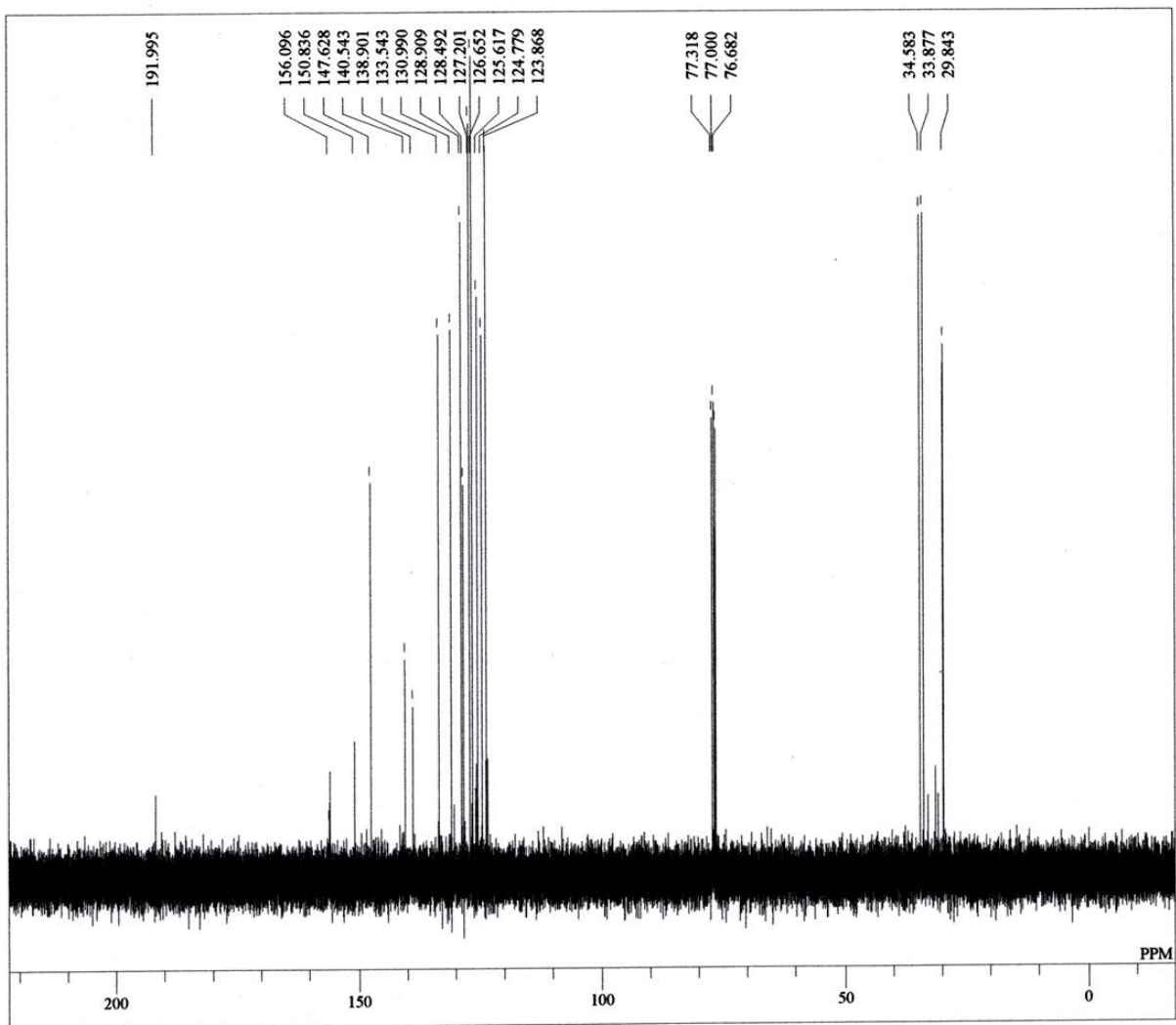


Figure 7-2-3. ^{13}C -NMR spectrum of **3'** (400 MHz, CDCl_3).

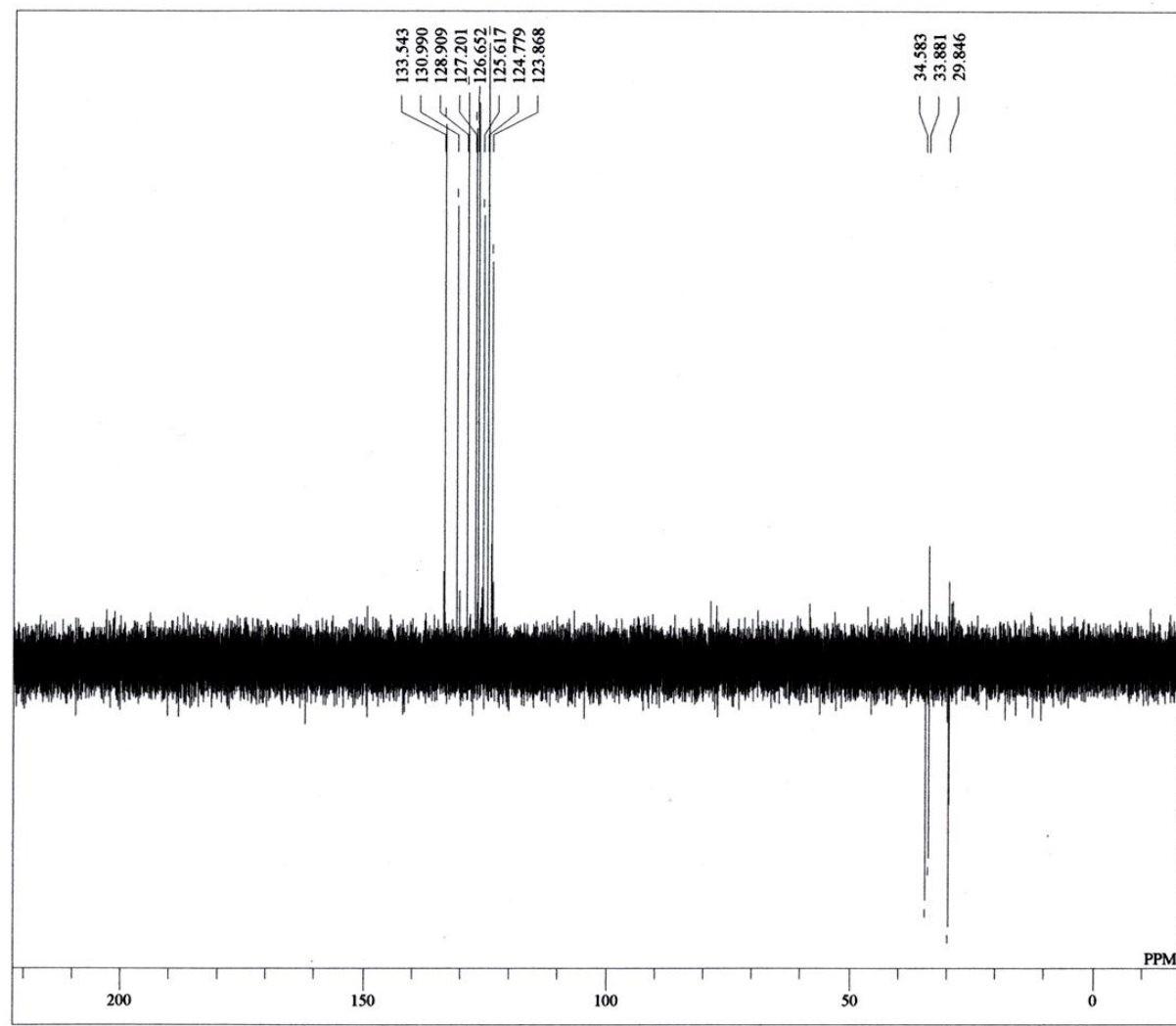
huku



DFILE column2_7.9_dat_bcm.als
COMNT huku
DATIM Wed Jul 09 15:35:13 2008
OBNUC ^{13}C
EXMOD bcm
OBFREQ 100.40 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 135660.00 Hz
POINT 65536
FREQU 24096.38 Hz
SCANS 128
ACQTM 2.7197 sec
PD 0.5000 sec
PW1 6.00 usec
IRNUC ^1H
CTEMP 24.2 c
SLVNT CDCl_3
EXREF 77.00 ppm
BF 0.02 Hz
RGAIN 25

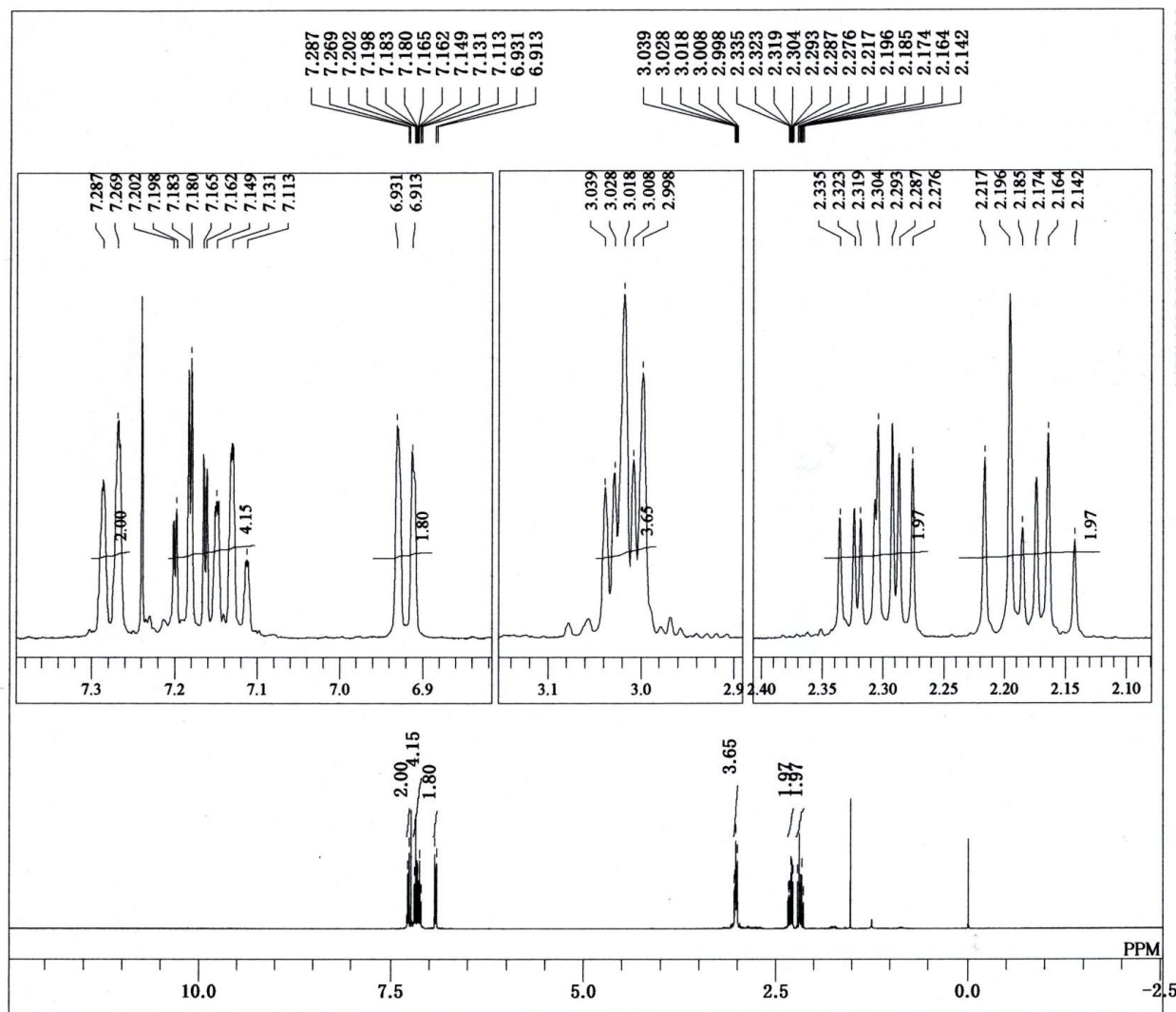
Figure 7-2-4. DPET spectrum of 3' (400 MHz, CDCl₃).

huku



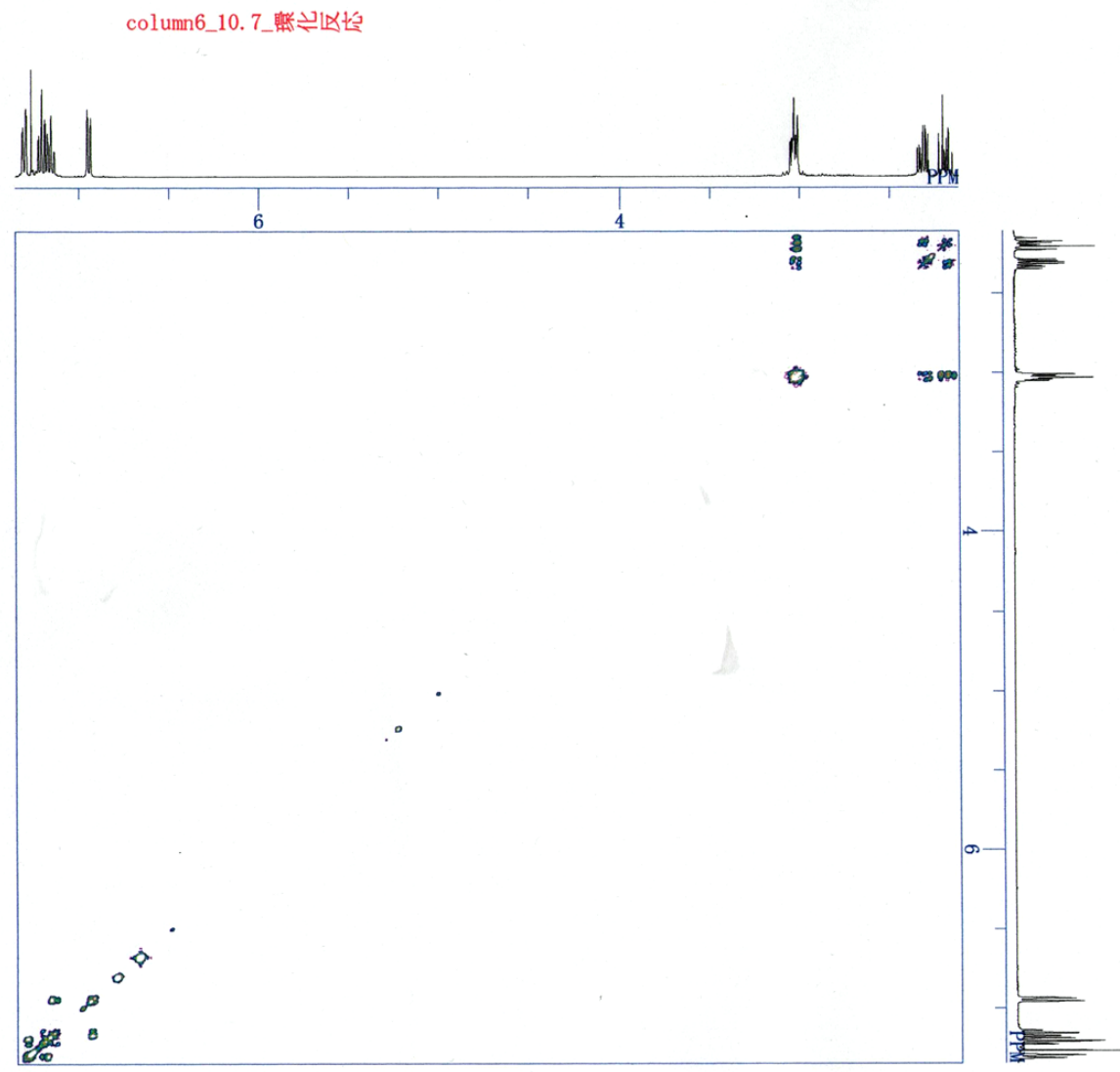
DFILE column2_7.9_dat_dept.als
COMNT huku
DATIM Wed Jul 09 15:47:25 2008
OBNUC 13C
EXMOD dept
OBFRQ 100.40 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 135660.00 Hz
POINT 65536
FREQU 24096.38 Hz
SCANS 64
ACQTM 2.7197 sec
PD 2.4000 sec
PW1 11.00 usec
IRNUC 1H
CTEMP 24.1 c
SLVNT CDCL3
EXREF 77.00 ppm
BF 0.02 Hz
RGAIN 26

Figure 7-3-1. ¹H-NMR spectrum of **4** (400 MHz, CDCl₃).



DFILE column1_10.27_dat_non.als
 COMNT Wed Oct 29 15:50:57 2008
 DATIM 1H
 OBNUC non
 EXMOD 399.65 MHz
 OBFRQ 0.00 KHz
 OBSET 134500.00 Hz
 OBFIN 32768
 POINT 5998.80 Hz
 FREQU 8
 SCANS 5.4624 sec
 ACQTM 1.5380 sec
 PD 5.75 usec
 PW1 1H
 IRNUC 22.9 c
 CTEMP CDCL₃
 SLVNT 7.24 ppm
 EXREF 0.02 Hz
 BF 13
 RGAIN

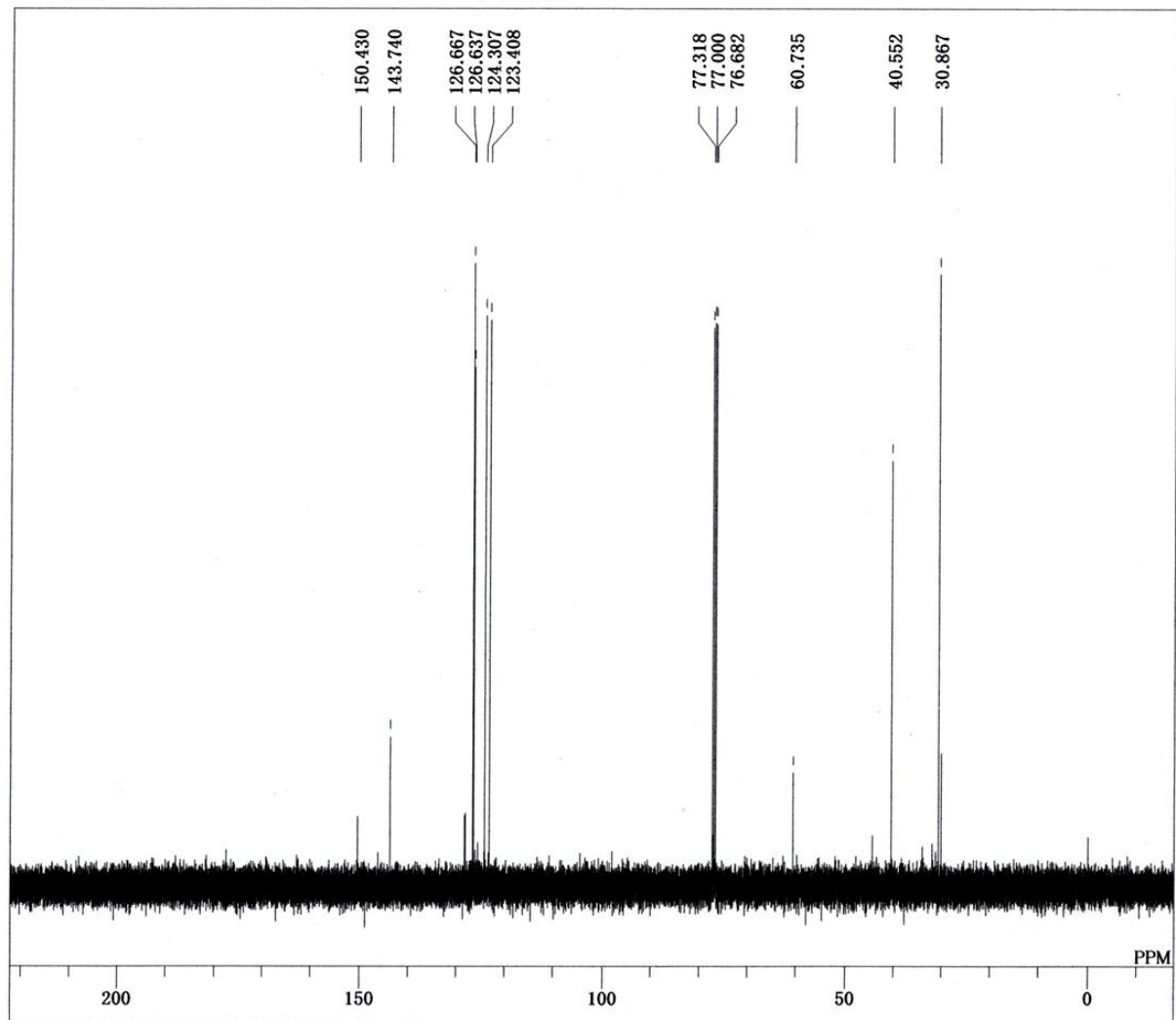
Figure 7-3-1. HH-COSY spectrum of **4** (400 MHz, CDCl₃).



```

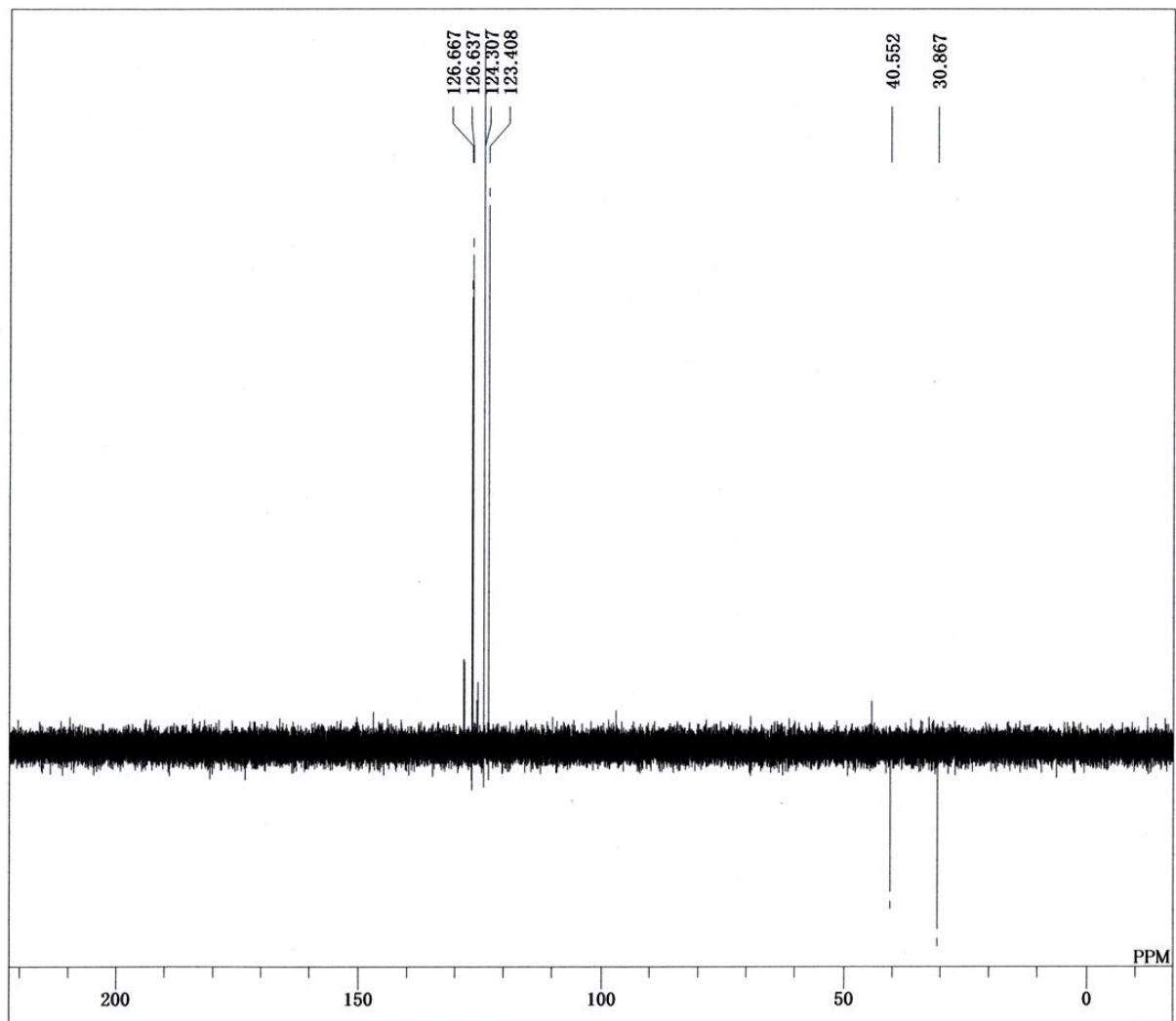
DATIM Wed Oct 08 17:43:33 20
DF
COMNT column6_10.7_氧化反应
OBNUC 1H
OFR 399.65 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 134399.11 Hz
PW1 11.00 usec
PW2 11.00 usec
PW3 10.00 usec
PI1 0.2500 msec
PI2 0.2500 msec
PI3 1.0000 msec
LOOP1 1
POINT 512
SPO 512
SCANS 4
DUMMY 4
FREQU 2090.74 Hz
ACQTM 0.2449 sec
PD 1.2000 sec
RGAIN 16
BF 4.20 Hz
EXMOD cosy
IRNUC 1H
IFR 399.65 MHz
IRSET 0.00 KHz
IRFIN 134000.00 Hz
IRRPW 50 usec
IRATN 511
CSPED 0 Hz
CTEMP 23.2 c
XE 2090.74 Hz
XS 0.00 Hz
    
```

Figure 7-3-3. ^{13}C -NMR spectrum of **4** (400 MHz, CDCl_3).



DFILE column6_10.7_dat_bcm.als
COMNT
DATIM Wed Oct 08 16:07:37 2008
OBNUC 13C
EXMOD bcm
OBFRQ 100.40 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 135660.00 Hz
POINT 65536
FREQU 24096.38 Hz
SCANS 256
ACQTM 2.7197 sec
PD 0.5000 sec
PW1 6.00 usec
IRNUC 1H
CTEMP 23.4 c
SLVNT CDCL3
EXREF 77.00 ppm
BF 0.02 Hz
RGAIN 24

Figure 7-3-4. DEPT spectrum of **4** (400 MHz, CDCl₃).



DFILE column6_10.7_dat_dept.als
COMNT
DATIM Wed Oct 08 16:38:18 2008
OBNUC 13C
EXMOD dept
OBFRQ 100.40 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 135660.00 Hz
POINT 65536
FREQU 24096.38 Hz
SCANS 256
ACQTM 2.7197 sec
PD 2.4000 sec
PW1 12.00 usec
IRNUC 1H
CTEMP 23.4 c
SLVNT CDCl3
EXREF 77.00 ppm
BF 0.02 Hz
RGAIN 24

Figure 7-4-1. ¹H-NMR spectrum of 4' (400 MHz, CDCl₃).

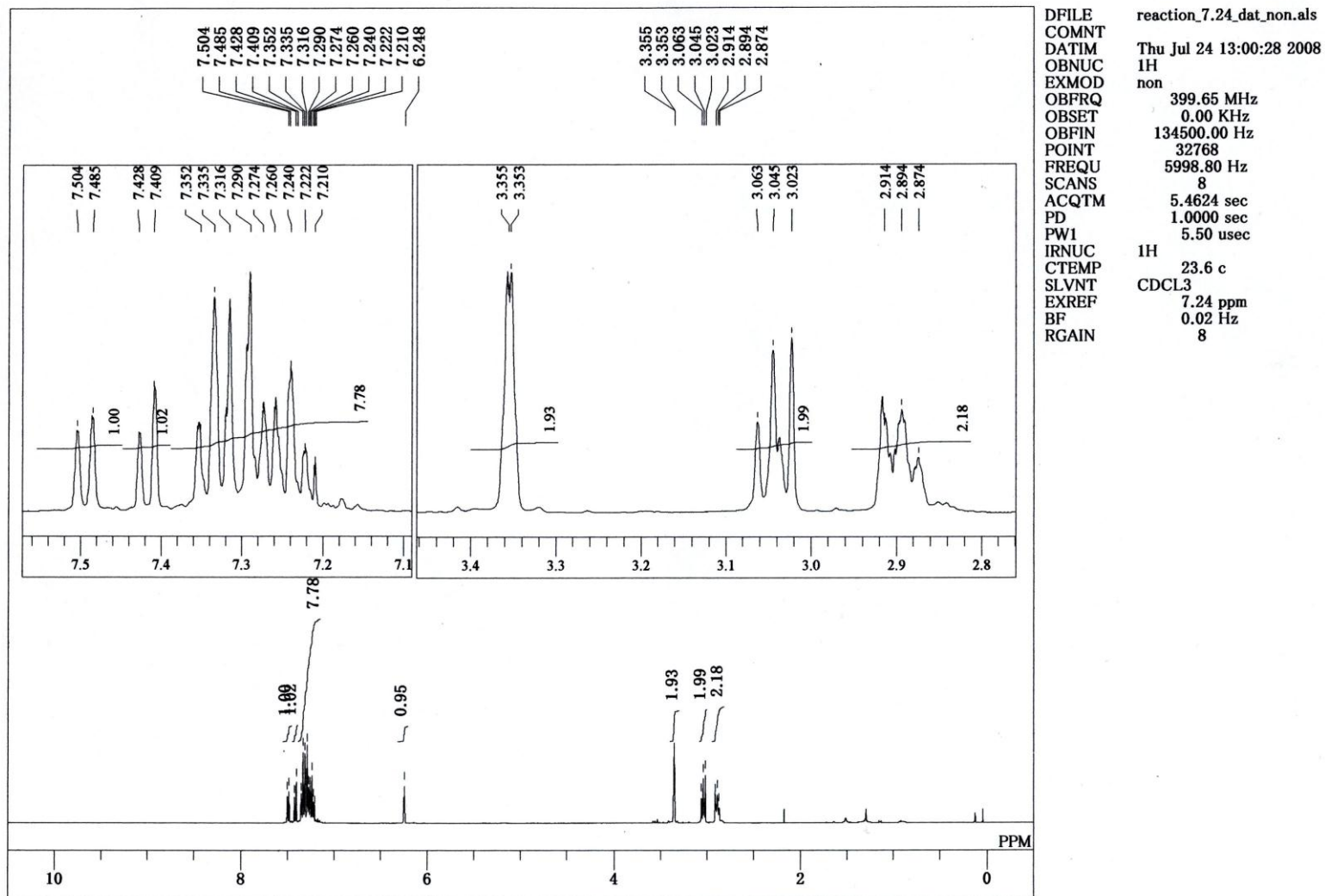


Figure 7-4-2. HH-COSY spectrum of 4' (400 MHz, CDCl₃).

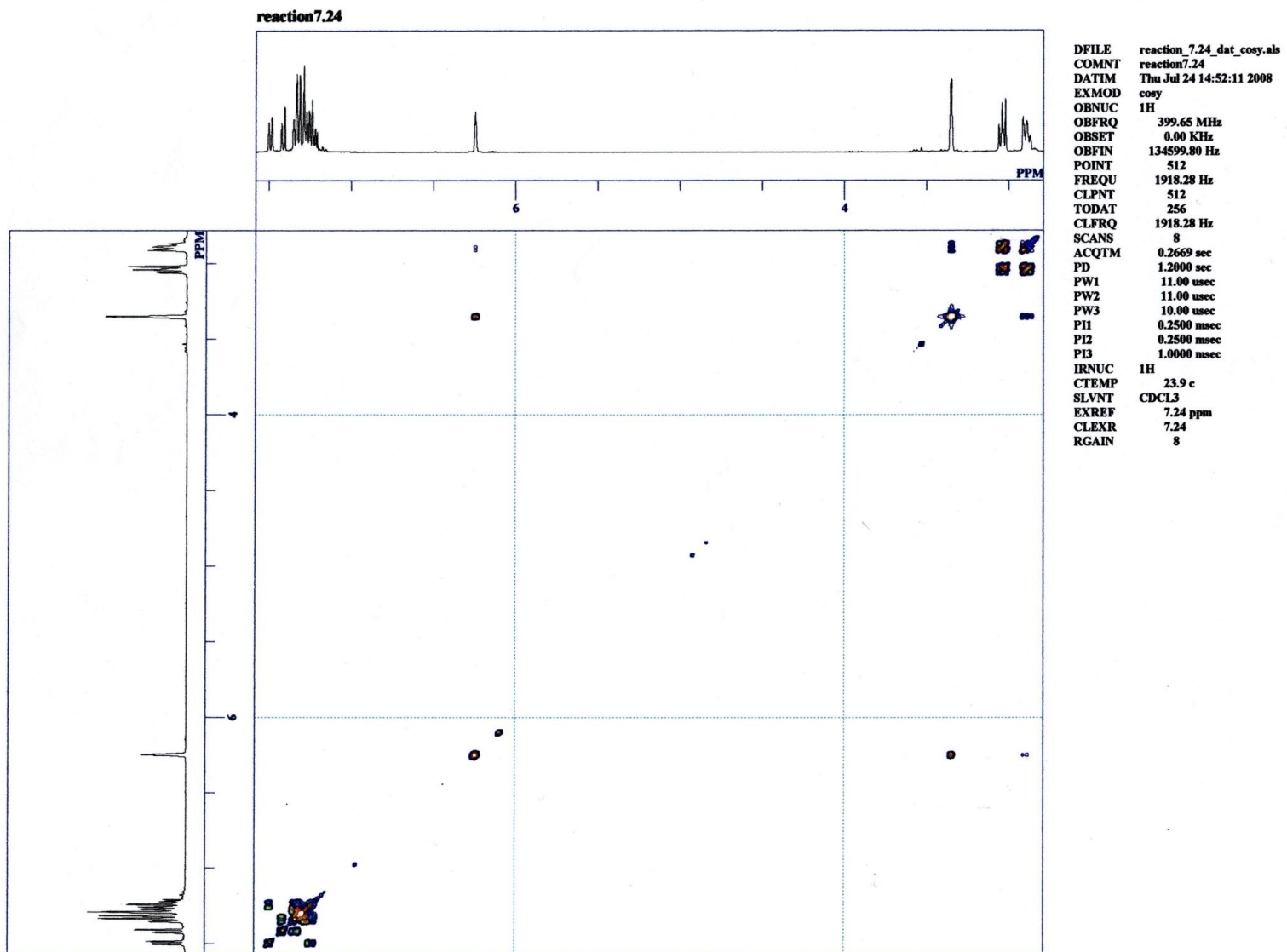


Figure 7-4-3. ^{13}C -NMR spectrum of **4'** (400 MHz, CDCl_3).

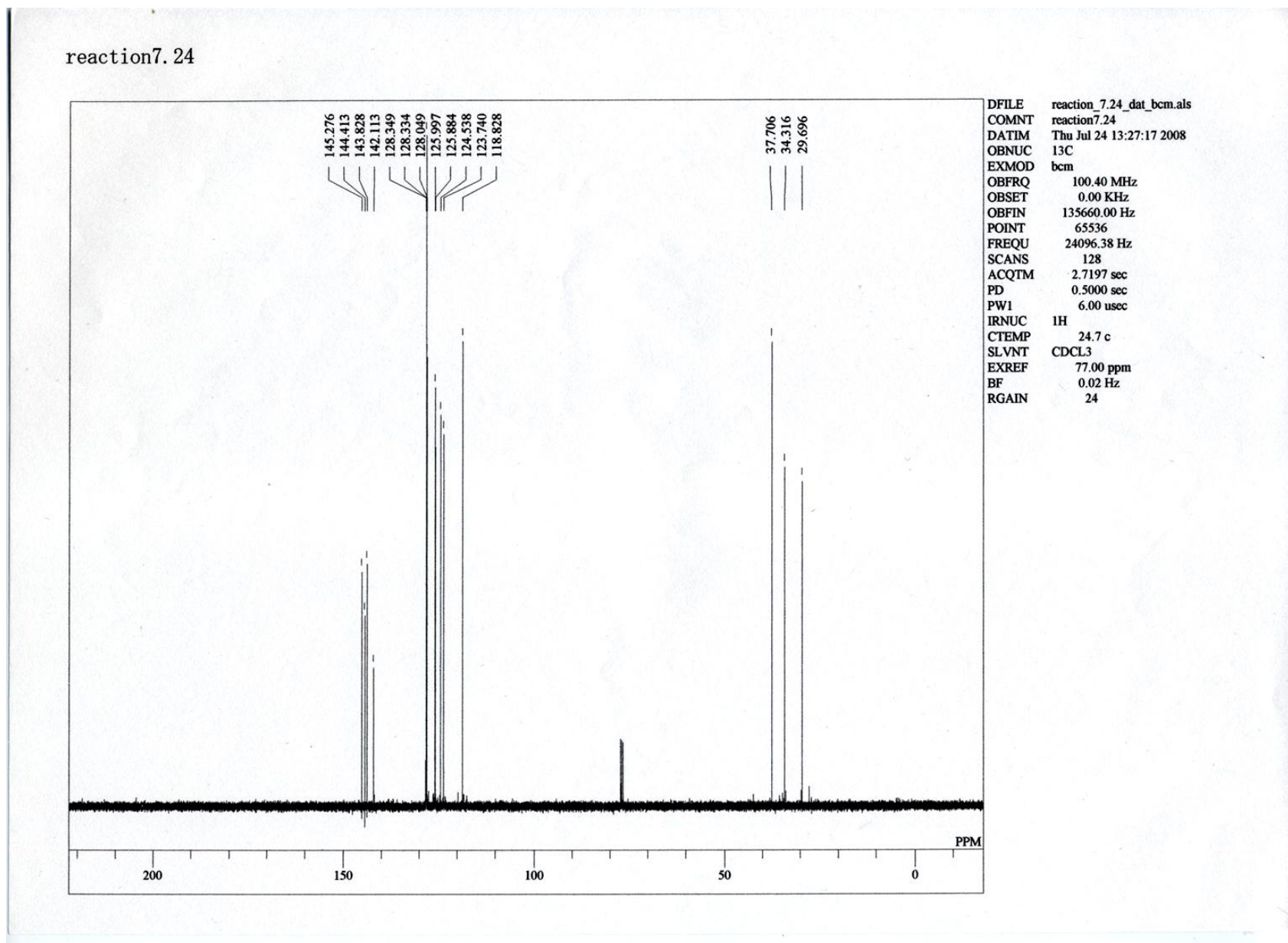


Figure 7-4-4. DEPT spectrum of 4' (400 MHz, CDCl₃).

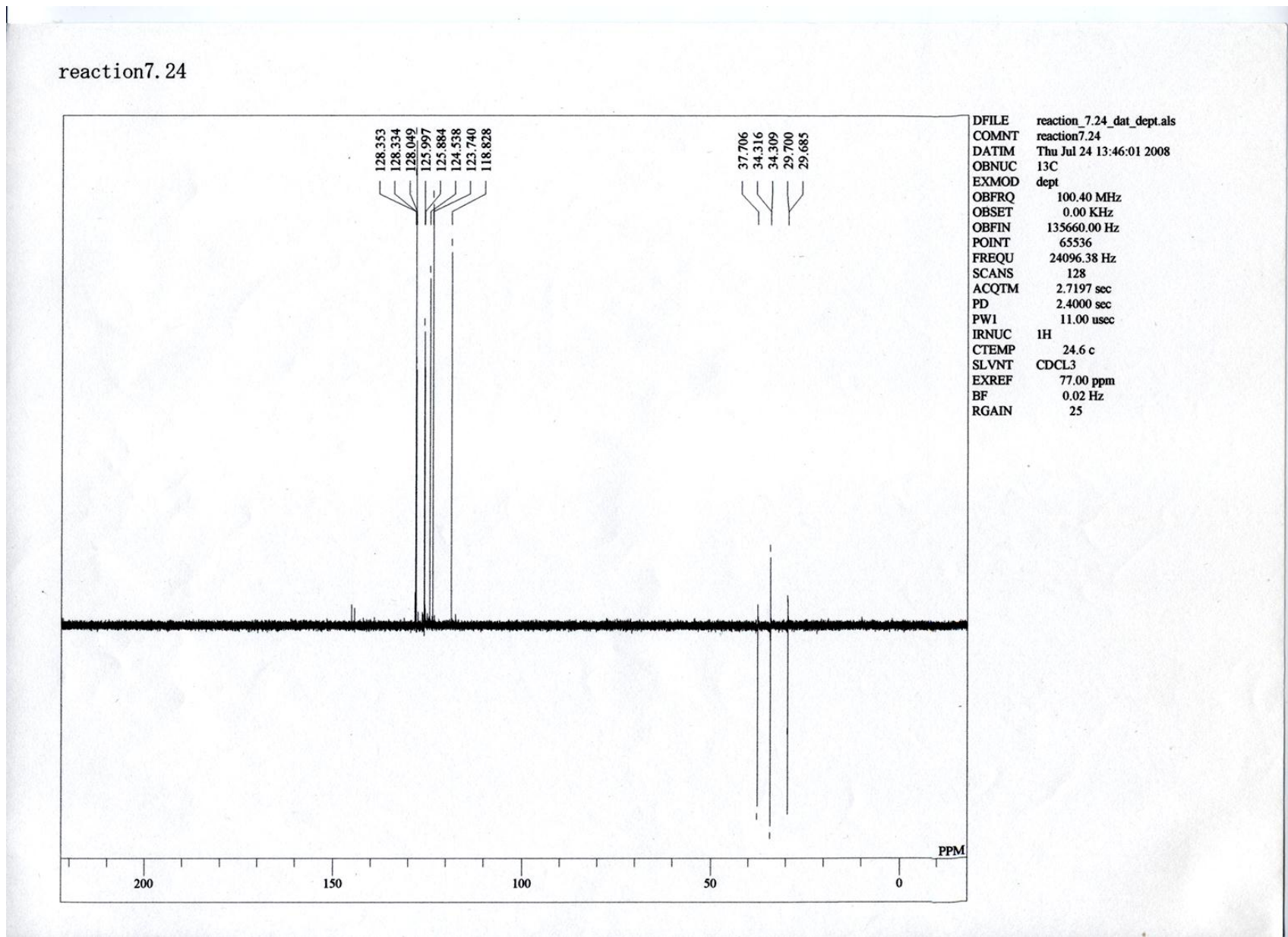


Figure 7-5-1. ¹H-NMR spectrum of **5** (400 MHz, CDCl₃).

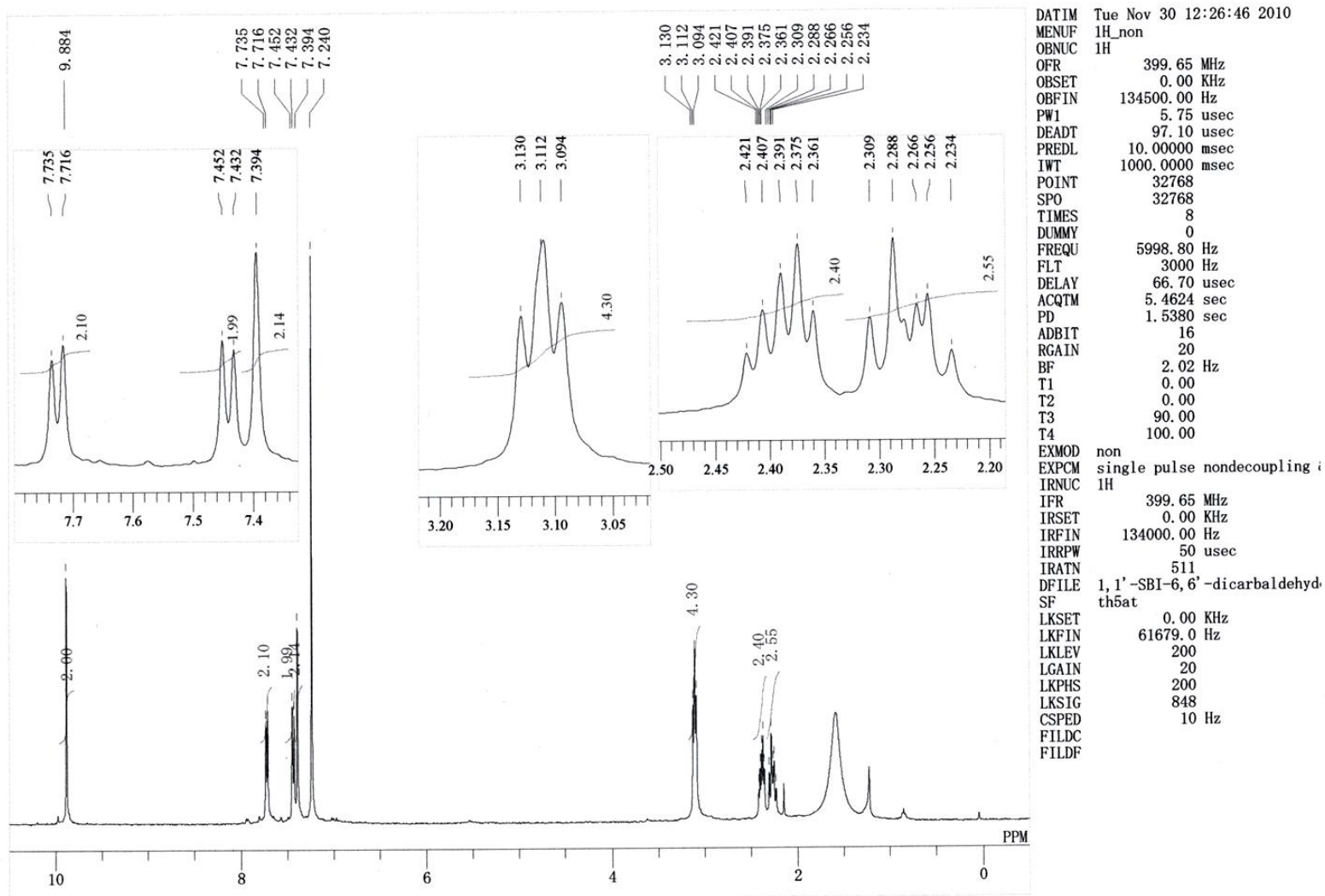
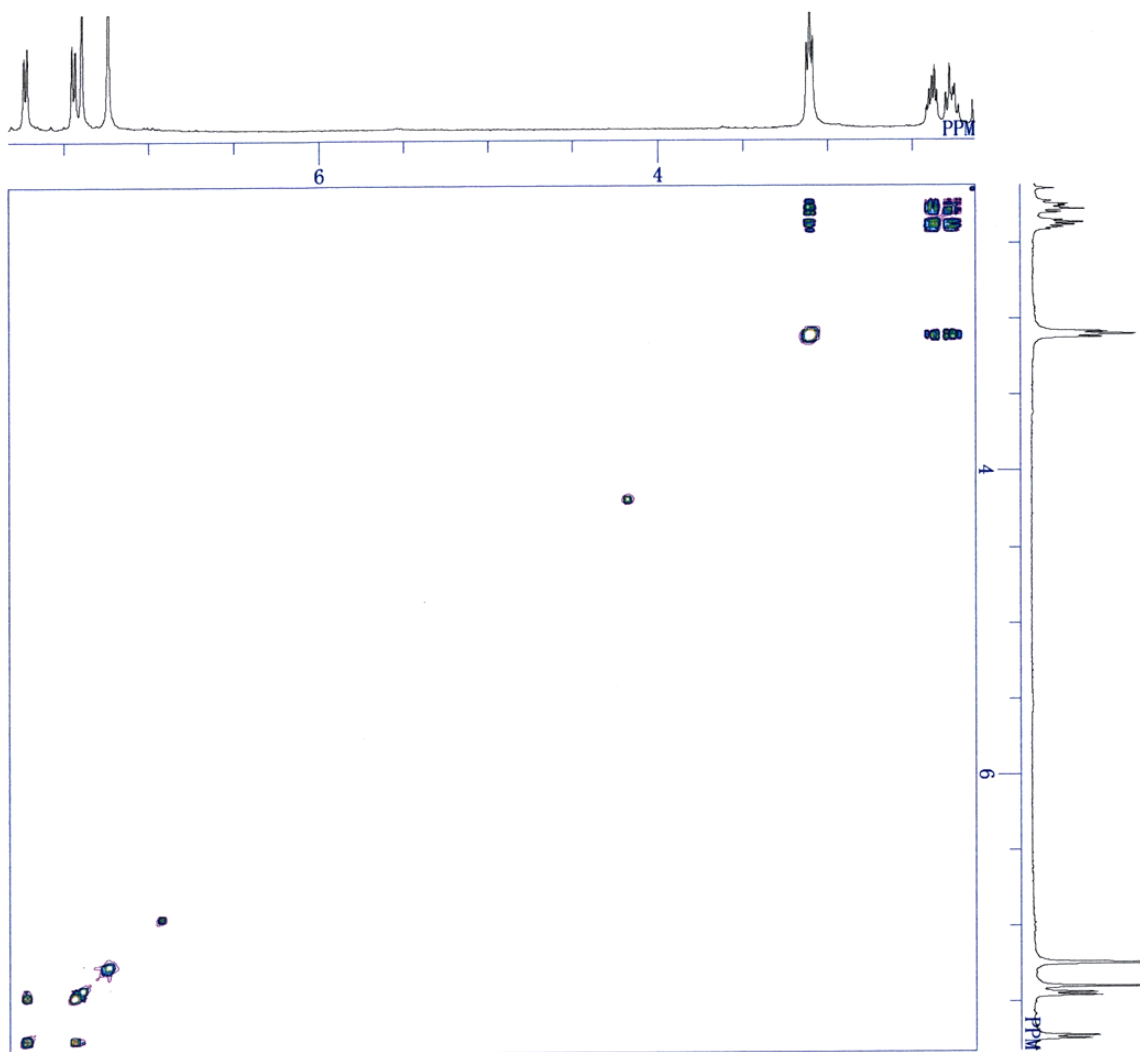


Figure 7-5-2. HH-COSY spectrum of **5** (400 MHz, CDCl₃).

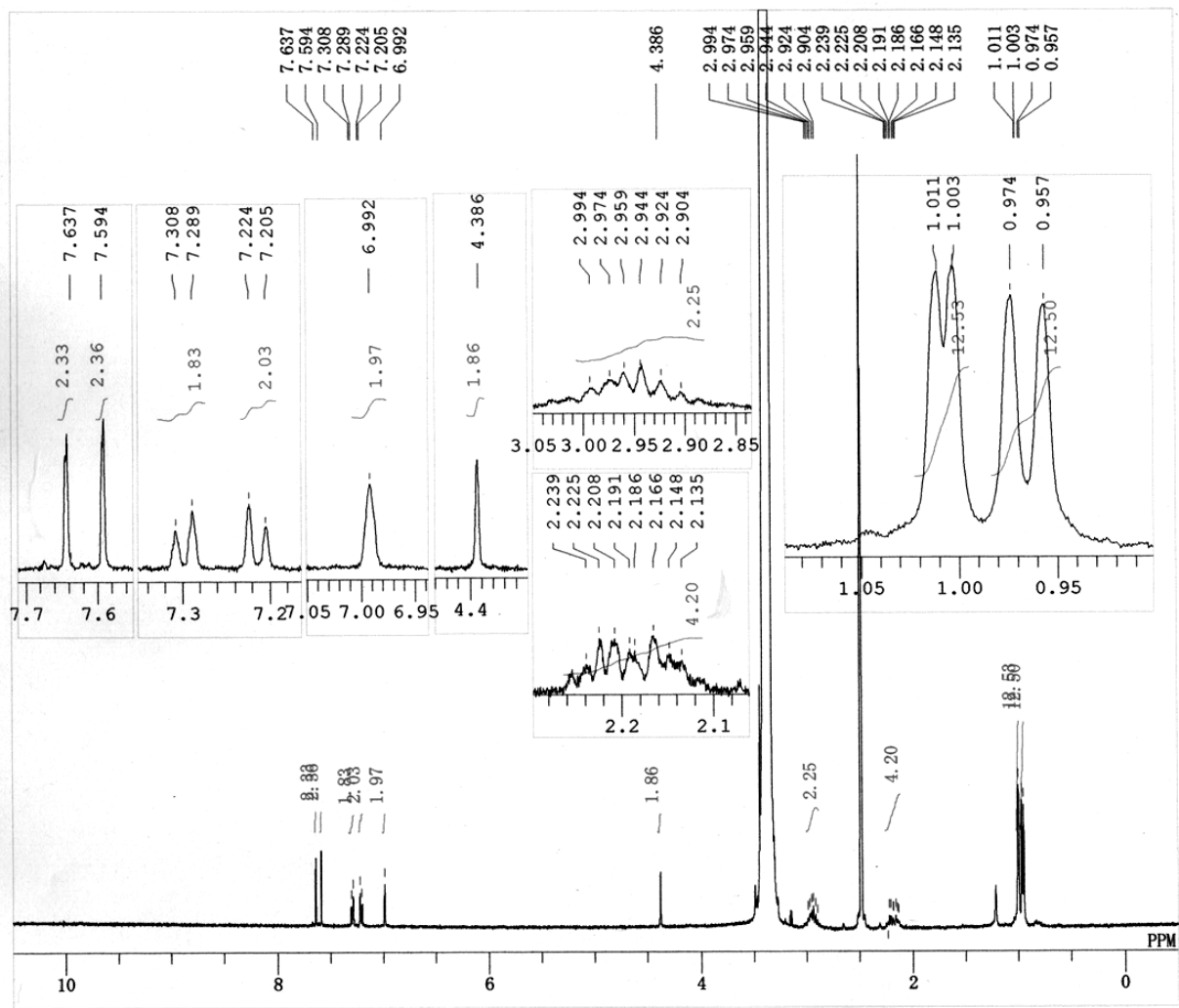


```

DATIM Tue Nov 30 13:04:23 20
DF
COMNT
OBNUC 1H
OFR 399.65 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 134504.59 Hz
PW1 11.00 usec
PW2 11.00 usec
PW3 10.00 usec
PI1 0.2500 msec
PI2 0.2500 msec
PI3 1.0000 msec
LOOP1 1
POINT 512
SPO 512
SCANS 8
DUMMY 4
FREQU 2278.42 Hz
ACQTM 0.2247 sec
PD 1.2000 sec
RGAIN 20
BF 4.20 Hz
EXMOD cosy
IRNUC 1H
IFR 399.65 MHz
IRSET 0.00 KHz
IRFIN 134000.00 Hz
IRRPW 50 usec
IRATN 511
CSPED 0 Hz
CTEMP 22.5 c
XE 2278.42 Hz
XS 0.00 Hz
  
```

Figure 7-6-1. ¹H-NMR spectrum of **6** (400 MHz, DMSO-d₆).

1,1'-spirobiindane-6,6'-diol



DATIM Fri Jul 03 13:17:07 2009
 MENUF 1H_non
 OBNUC 1H
 OFR 399.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 134500.00 Hz
 PW1 5.75 usec
 DEADT 97.10 usec
 PREDL 10.00000 msec
 IWT 1000.0000 msec
 POINT 32768
 SPO 32768
 TIMES 16
 DUMMY 0
 FREQU 5998.80 Hz
 FLT 3000 Hz
 DELAY 66.70 usec
 ACQTM 5.4624 sec
 PD 1.5380 sec
 ADBIT 16
 RGAIN 12
 BF 0.02 Hz
 T1 0.00
 T2 0.00
 T3 90.00
 T4 100.00
 EXMOD non
 EXPCM single pulse nondecoupling i
 IRNUC 1H
 IFR 399.65 MHz
 IRSET 0.00 KHz
 IRFIN 134000.00 Hz
 IRRPW 50 usec
 IRATN 511
 DFILE 1, 1'_SBI_6, 6'_diol_7.3_dat_
 SF th5at_07
 LKSET 0.00 KHz
 LKFIN 61388.0 Hz
 LKLEV 180
 LGAIN 20
 LKPHS 184
 LKSIG 745
 CSPED 11 Hz
 FILDC
 FILDF

Figure 7-6-2. HH-COSY spectrum of **6** (400 MHz, DMSO-*d*₆).

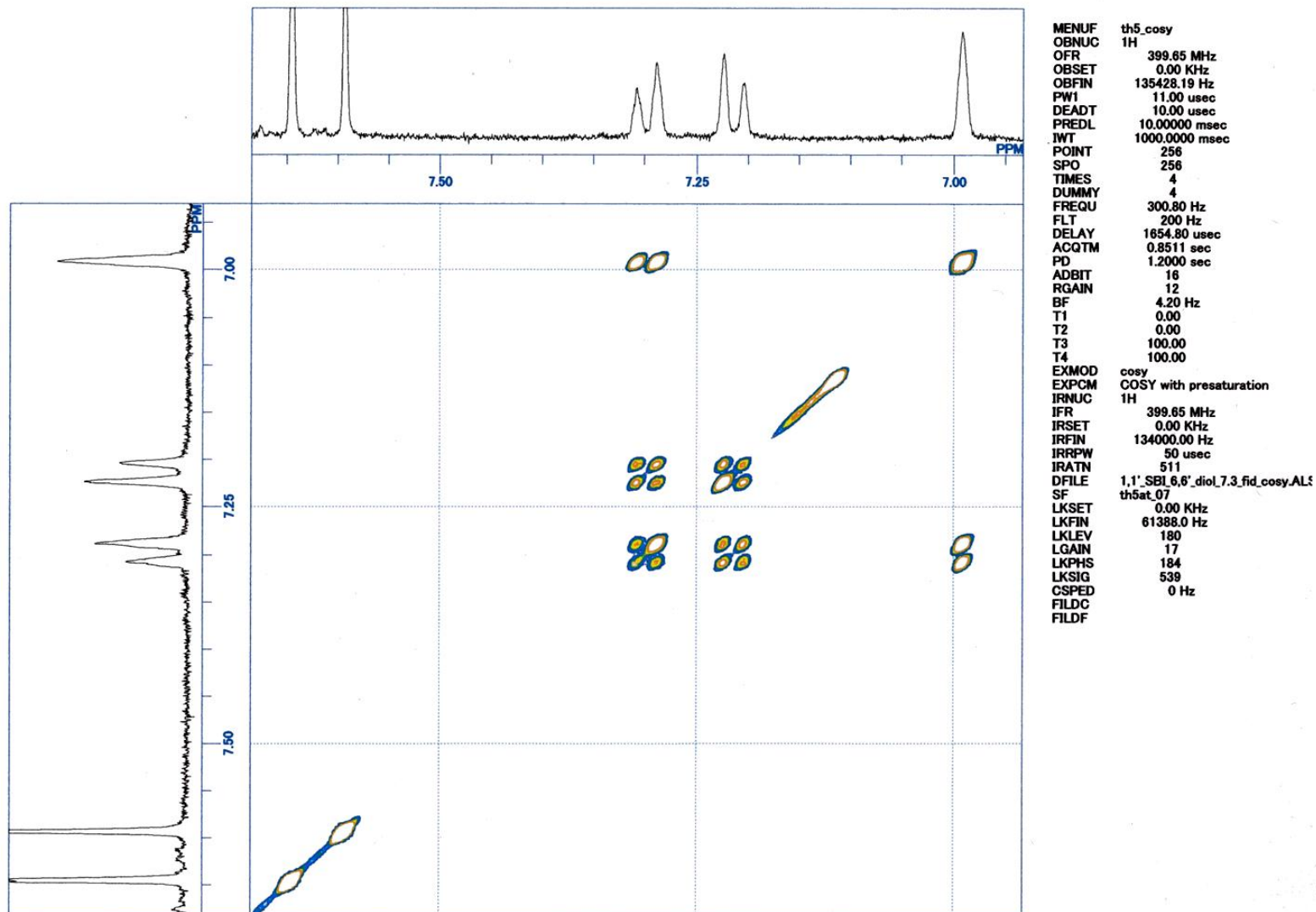
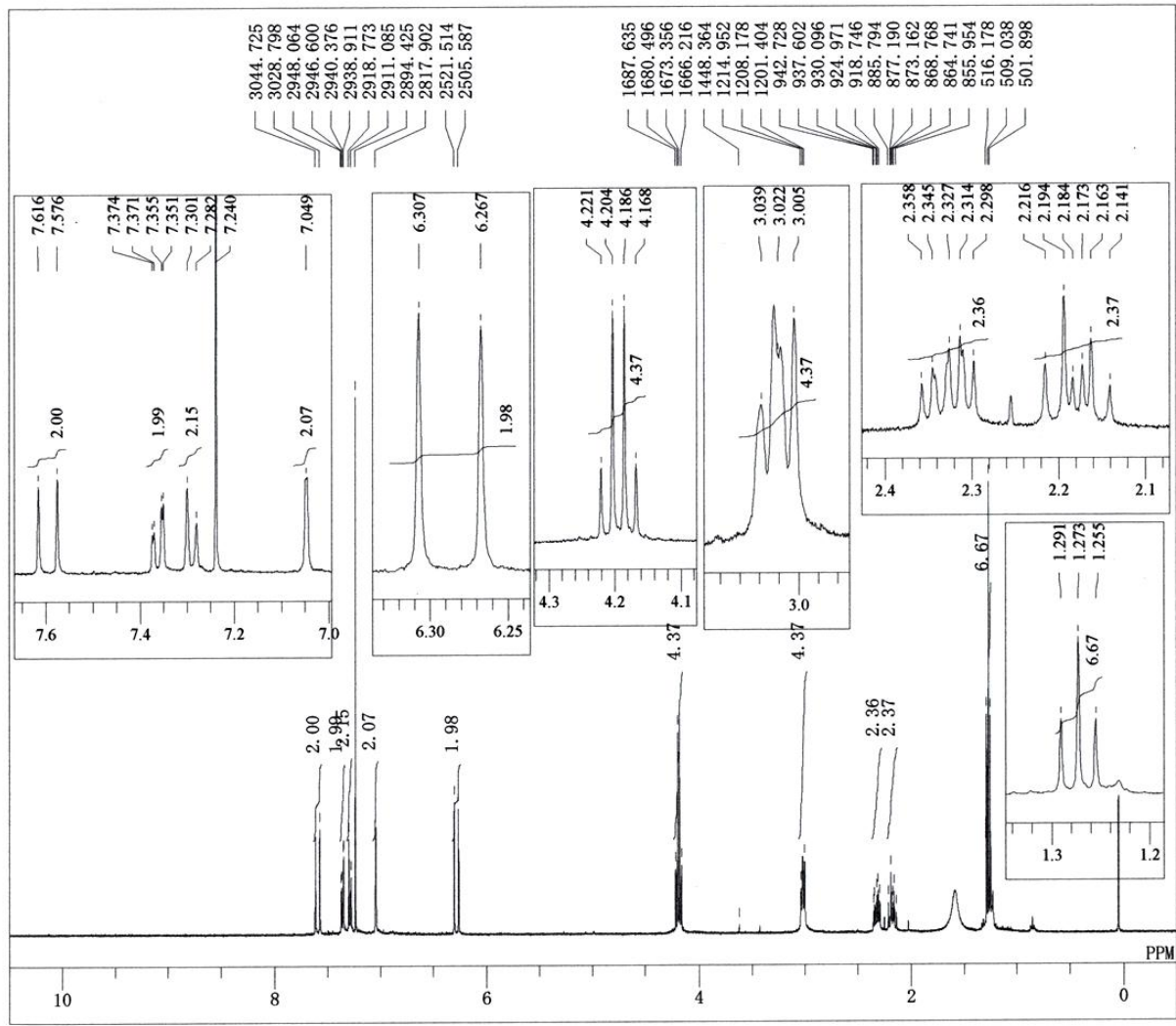


Figure 7-7-1. ¹H-NMR spectrum of 7 (400 MHz, CDCl₃)

aldol_reaction



DATIM Thu Nov 25 17:08:07 2010
 MENUF 1H_non
 OBNUC 1H
 OFR 399.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 134500.00 Hz
 PW1 5.75 usec
 DEADT 97.10 usec
 PREDL 10.0000 msec
 IWT 1000.0000 msec
 POINT 32768
 SPO 32768
 TIMES 8
 DUMMY 0
 FREQU 5998.80 Hz
 FLT 3000 Hz
 DELAY 66.70 usec
 ACQTM 5.4624 sec
 PD 1.5380 sec
 ADBIT 16
 RGAIN 18
 BF 0.02 Hz
 T1 0.00
 T2 0.00
 T3 90.00
 T4 100.00
 EXMOD non
 EXPCM single pulse nondecoupling i
 IRNUC 1H
 IFR 399.65 MHz
 IRSET 0.00 KHz
 IRFIN 134000.00 Hz
 IRRPW 50 usec
 IRATN 511
 DFILE bis(vinylester)_6_2_dat_non.
 SF th5at
 LKSET 0.00 KHz
 LKFIN 61679.0 Hz
 LKLEV 200
 LGAIN 20
 LKPHS 200
 LKSIG 1054
 CSPED 13 Hz
 FILDC
 FILDF

Figure 7-7-2. HH-COSY spectrum of **7** (400 MHz, CDCl₃).

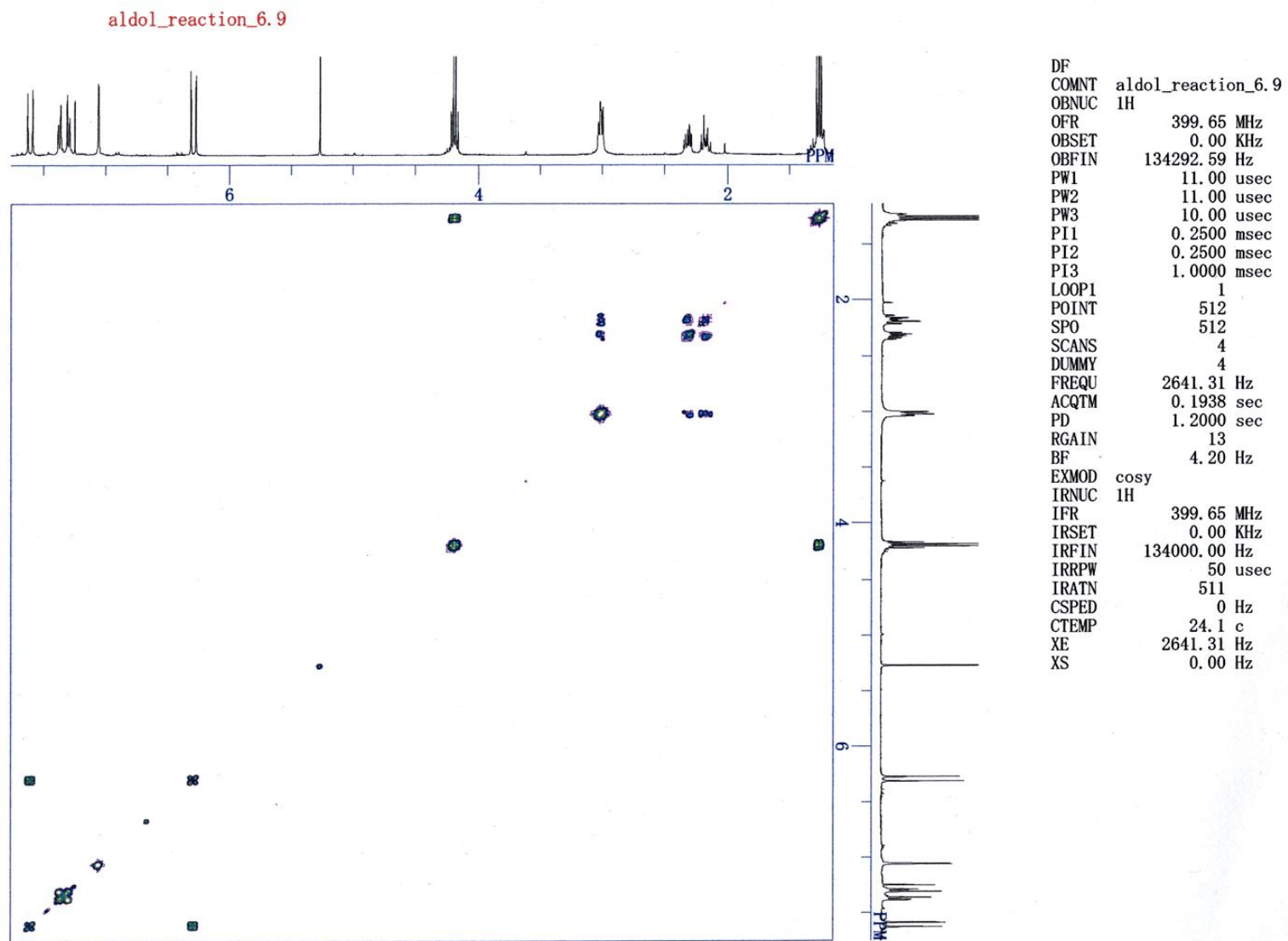
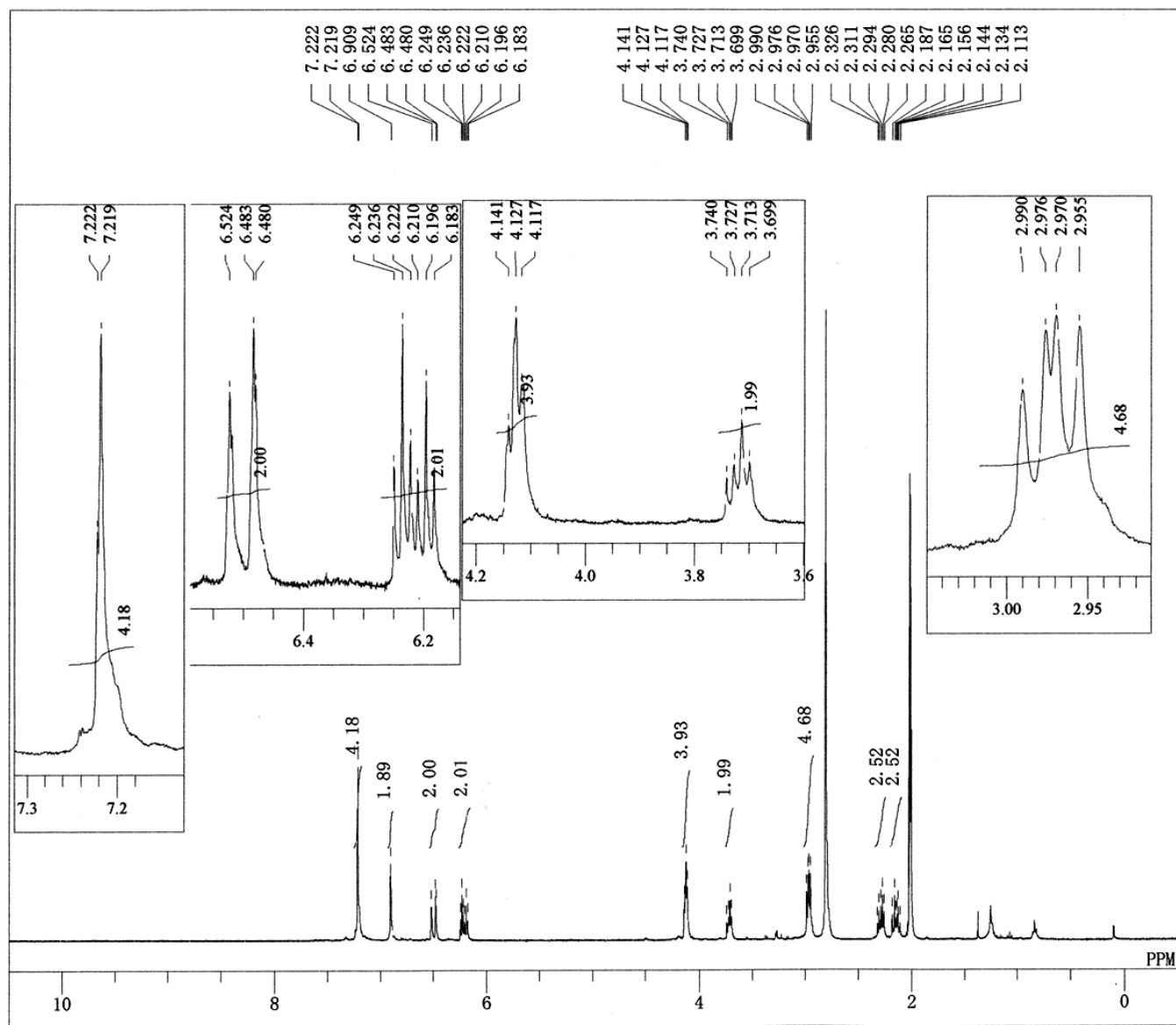


Figure 7-8-1. ¹H-NMR spectrum of **8** (400 MHz, Acetone-d₆).

DIBAL-H_6.28



```

MENUF 1H_non
OBNUC 1H
OFR 399.65 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 134500.00 Hz
PW1 5.75 usec
DEADT 97.10 usec
PREDL 10.00000 msec
IWT 1000.0000 msec
POINT 32768
SPO 32768
TIMES 8
DUMMY 0
FREQU 5998.80 Hz
FLT 3000 Hz
DELAY 66.70 usec
ACQTM 5.4624 sec
PD 1.5380 sec
ADBIT 16
RGAIN 16
BF 0.02 Hz
T1 0.00
T2 0.00
T3 90.00
T4 100.00
EXMOD non
EXPCM single pulse nondecoupling
IRNUC 1H
IFR 399.65 MHz
IRSET 0.00 KHz
IRFIN 134000.00 Hz
IRRPW 50 usec
IRATN 511
DFILE dibal_H_6.28_dat_non.ALS
SF th5at
LKSET 0.00 KHz
LKFIN 61360.0 Hz
LKLEV 140
LGAIN 20
LKPHS 187
LKSIG 800
CSPED 10 Hz
FILDC
FILDF
  
```

Figure 7-8-2. HH-COSY spectrum of **8** (400 MHz, Acetone- d_6).

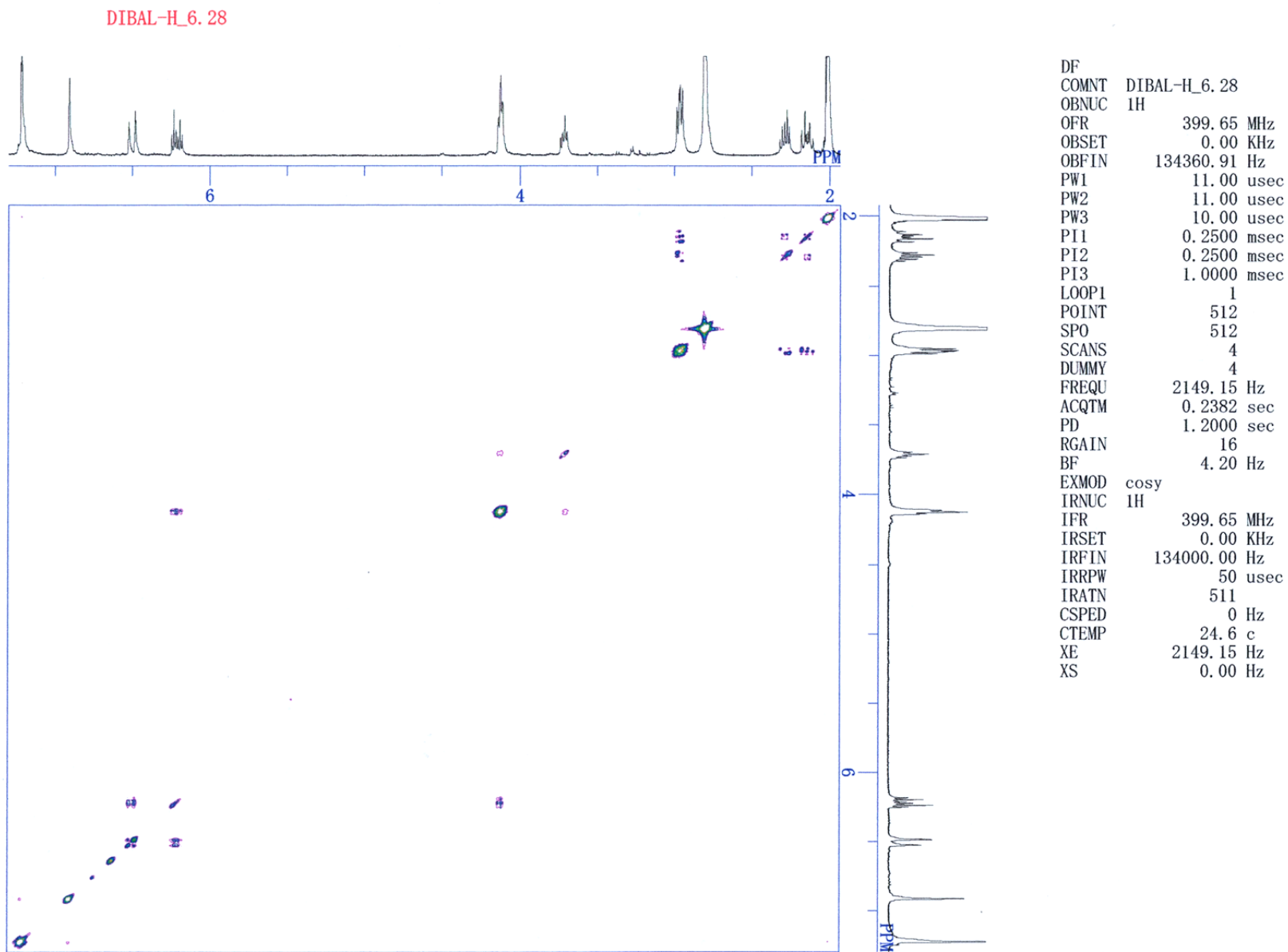


Figure 7-9-1. ¹H-NMR spectrum of **9** (400 MHz, CDCl₃).

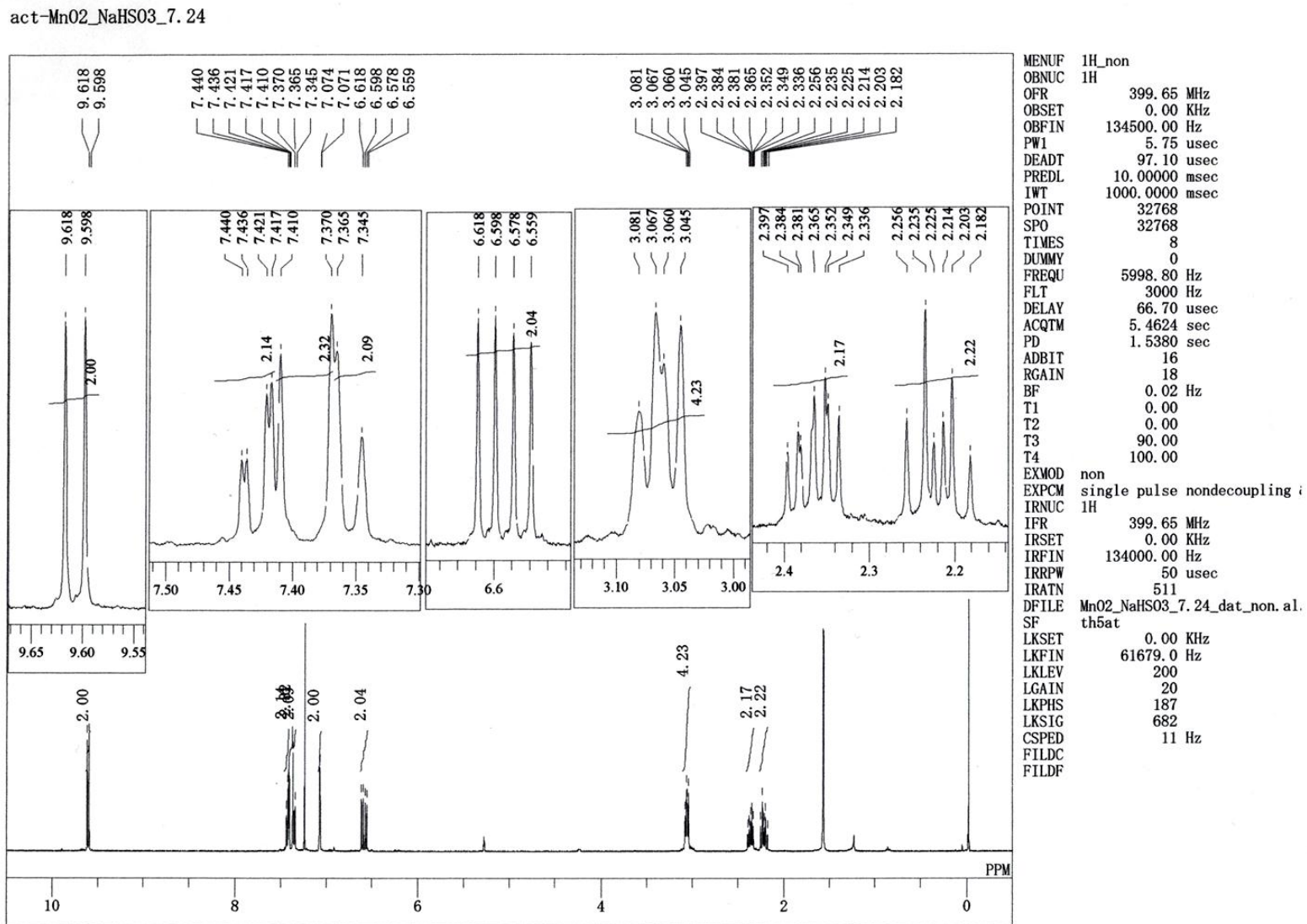


Figure 7-9-2. HH-COSY spectrum of **9** (400 MHz, CDCl₃).

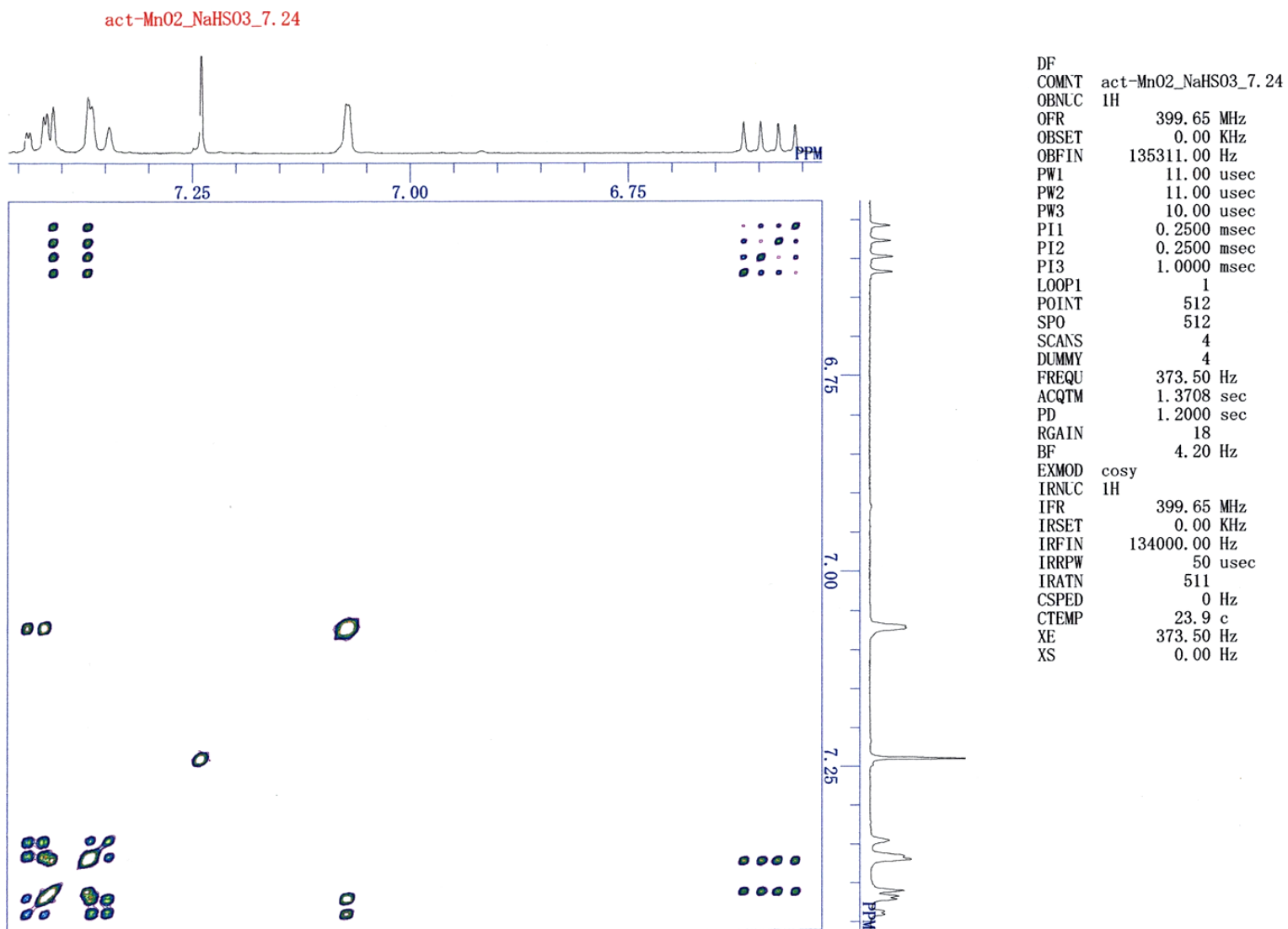
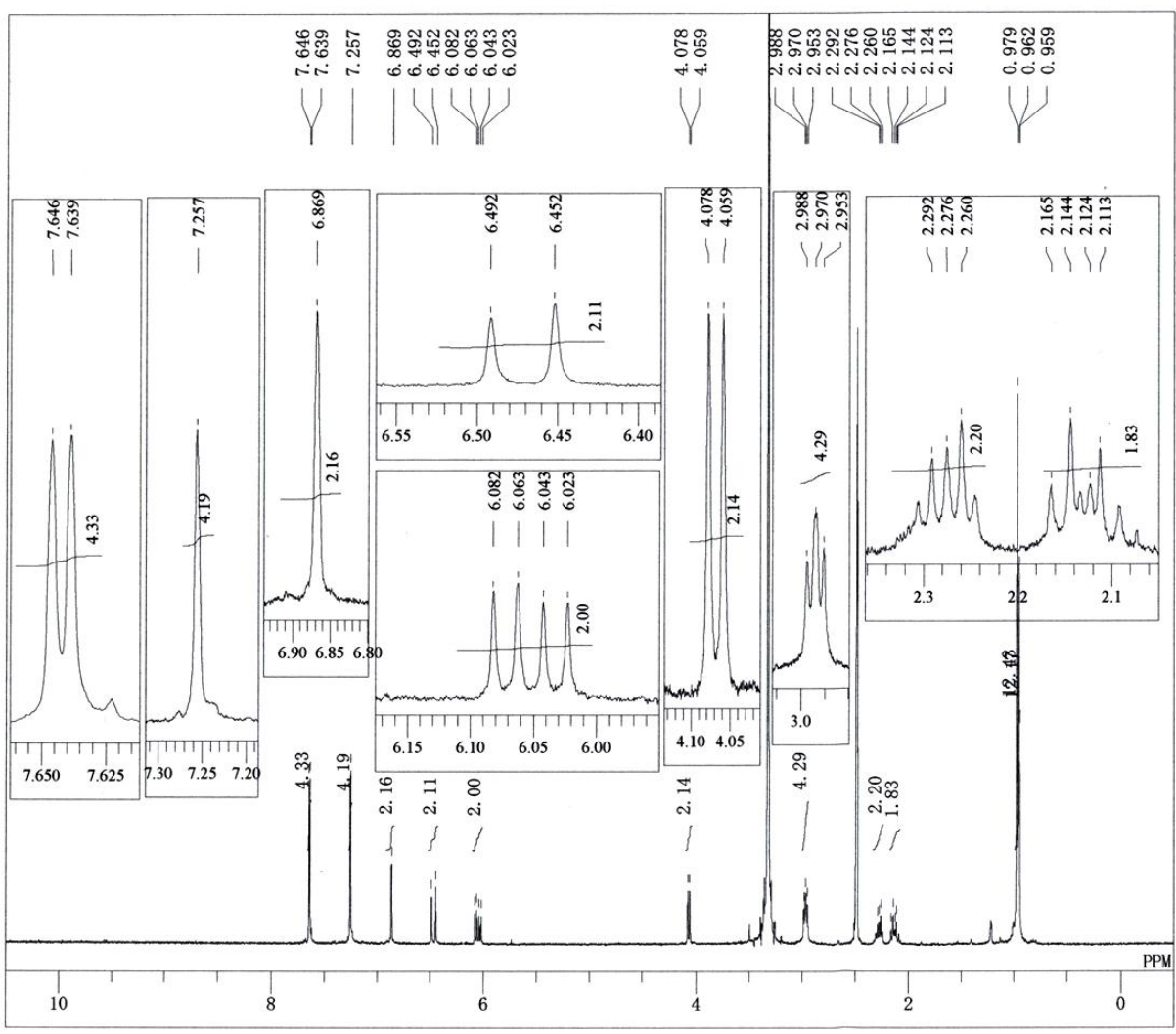


Figure 7-10-1. ¹H-NMR spectrum of **10** (400 MHz, DMSO-*d*₆).

diol_10_6.26



```

DATIM Tue Jul 27 16:32:14 2010
MENUF 1H_non
OBNUC 1H
OFR 399.65 MHz
OBSET 0.00 KHz
OBFIN 134500.00 Hz
PW1 5.75 usec
DEADT 97.10 usec
PREDL 10.00000 msec
IWT 1000.0000 msec
POINT 32768
SPO 32768
TIMES 8
DUMMY 0
FREQU 5998.80 Hz
FLT 3000 Hz
DELAY 66.70 usec
ACQTM 5.4624 sec
PD 1.5380 sec
ADBIT 16
RGAIN 15
BF 0.12 Hz
T1 0.00
T2 0.00
T3 90.00
T4 100.00
EXMOD non
EXPCM single pulse nondecoupling i
IRNUC 1H
IFR 399.65 MHz
IRSET 0.00 KHz
IRFIN 134000.00 Hz
IRRPW 50 usec
IRATN 511
DFILE diol_10_7_26_DMSO_dat_non.a
SF th5at
LKSET 0.00 KHz
LKFIN 61388.0 Hz
LKLEV 180
LGAIN 20
LKPHS 187
LKSIG 720
CSPED 12 Hz
FILDC
FILDF
    
```

Figure 7-10-2. HH-COSY spectrum of **10** (400 MHz, DMSO-*d*₆).

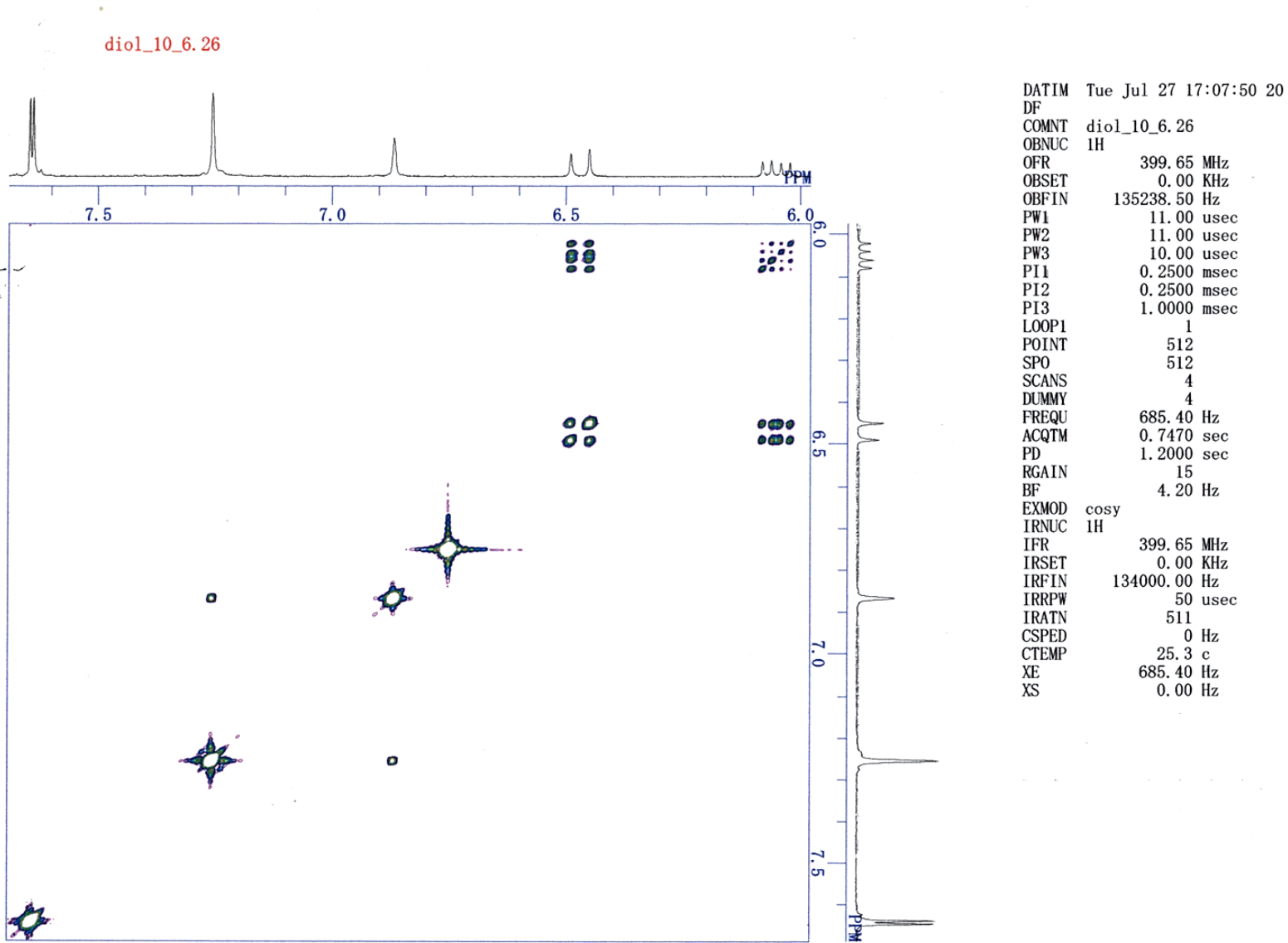


Figure 7-11. X-band ESR spectrum of 1a (in toluene at r.t.).

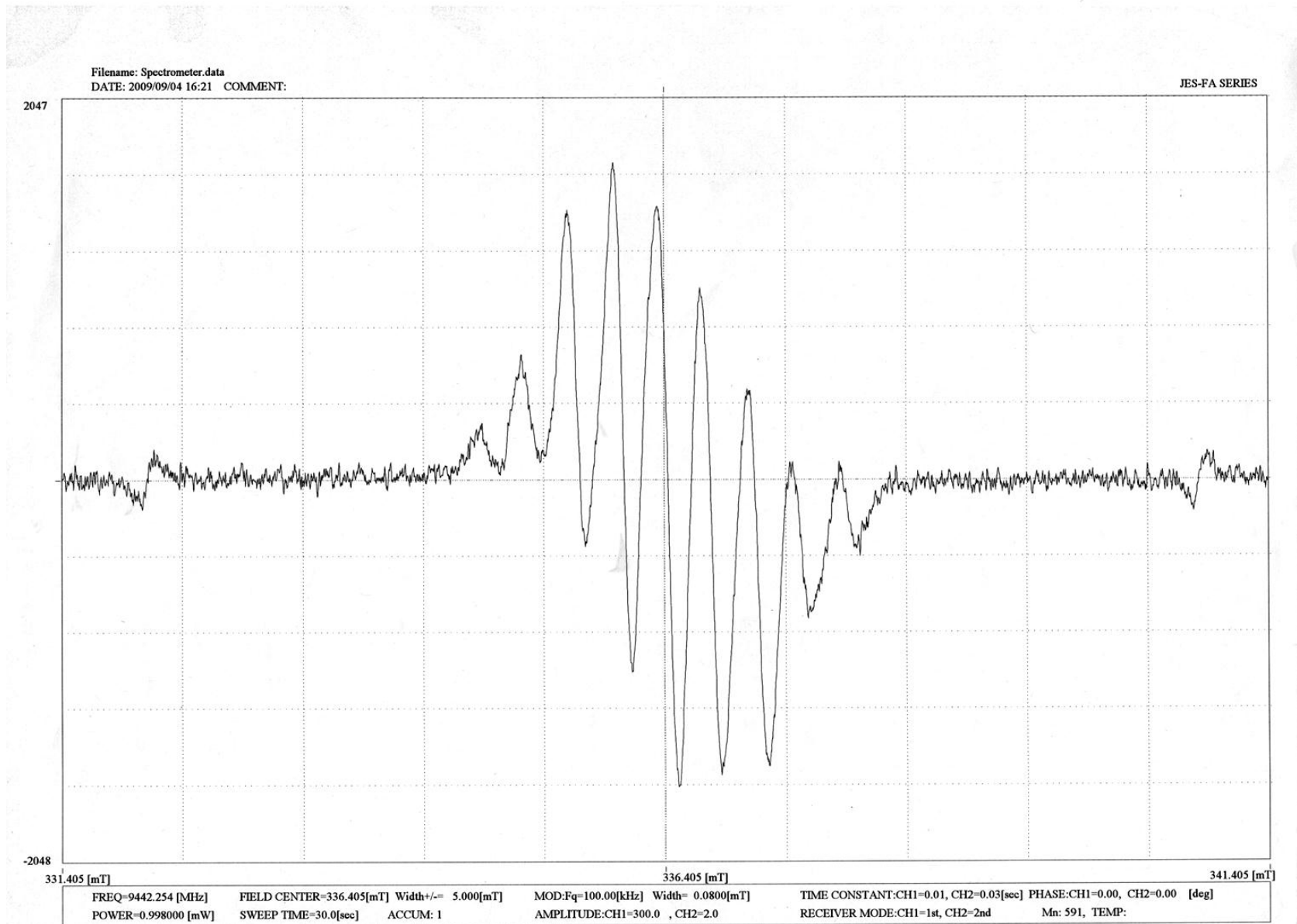


Figure 7-12. X-band ESR spectrum of 1b (in toluene at r.t.).

