

氏 名 岩 堀 史 靖

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第445号

学位授与の日付 平成12年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

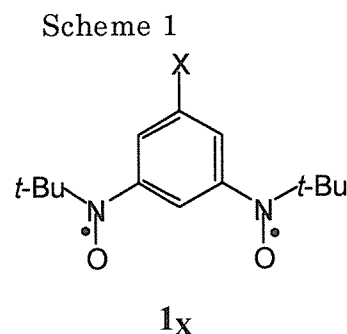
学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 STUDIES ON THE REACTION BETWEEN BISNITROXIDE  
RADICALS AND TRANSITION METAL IONS

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小杉 信博  
助 教 授 井上 克也  
助 教 授 山下 敬郎  
助 教 授 米満 賢治  
助 教 授 御崎 洋二（京都大学）

(Abstract of Chap. 2) **MOLECULAR BASED MAGNETS MADE UP BY BISNITROXIDE AND TRANSITION METAL IONS.**

【序】近年、彼らの研究グループによって、有機ラジカル分子と常磁性遷移金属イオンを自己集積組織化することによって、構造を制御された分子磁性体を合成する手法が確立されている。この手法によって得られた分子磁性体は、有機ラジカル配位子と遷移金属イオンとの間の交換相互作用及び鎖間あるいは面内相互作用によってフェリ磁性体、あるいは反強磁性体に転移する。代表的有機ラジカルである基底三重項ビスニトロキシドラジカル  $1_X$ ; (X=H, F, Cl and Br, Scheme 1)は、遷移金属イオン



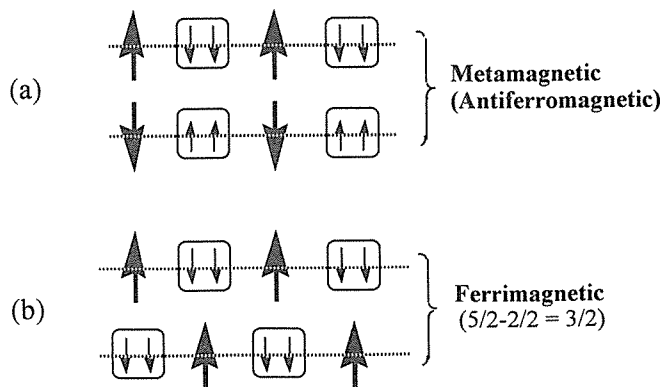
( $Mn^{2+}$ )と一次元錯体を形成し、その構造は互いに極めて類似しているにもかかわらず、低温で磁性体に転移した時の磁氣的性質は大きく異なる。本章は、 $1_X$ と遷移金属イオンが生成する一連の錯体の磁性と構造の相関を明らかにすることを目的としている。

【実験】 $1_X$ および  $\{1_X \cdot Mn(hfac)_2\}_n$ ,  $1_X 2\{Cu(hfac)_2\}_3$ は既報に従って合成した。磁気測定はSQUID 磁束計、構造はX線回折計を用いて調べた。

【考察】 $\{1_X \cdot Mn(hfac)_2\}_n$ は一次元構造の錯体であり、いずれも低温で磁性体に転移し、詳細な磁気測定の結果、(i) X = H, F; 反強磁性 (メタ磁性) 体 (ii) X = Cl, Br; フェリ磁性体に転移していることがわかった。また、相互作用の大きさを見積もるため  $---Mn---\{ON-NO\}---Mn---\{ON-NO\}---$  の一次元構造( $\{ON-NO\}=1_X$ )を、Mn とニトロキシドが反強磁性的に相互作用した  $[NO---Mn---ON]$  の古典的  $3/2$  スピンユニットが作る一次元鎖とみなし、この間の磁氣的相互作用を  $J_{eff}$ とした。4種類のMn錯体について、常磁性 (高温) 領域の磁化率測定結果を理論式で解析したところ、 $J_{eff} = 23 \pm 2$  K が得られた。また、鎖間相互作用 ( $2zJ/k_B$ ;  $z = 6$ , 隣接鎖数)は X=H, F でそれぞれ  $2J/k_B = -0.018, -0.020$  K、X=Cl, Br で  $2J/k_B = +0.018, +0.022$  K であった。これらの値は、 $S=3/2$  の鎖間が X=H, F では反強磁性的に、X=Cl, Br では強磁性的に相互作用していることを示し、低温部の磁化率挙動と一致する。これらの鎖間相互作用の違いを、求めた構造によって解釈すると以下ようになる。(i) の場合では、隣

Scheme 2

接する鎖間の最短スピン間距離は  $J_{Mn-Mn}$  および  $J_{NO-NO}$  である。この最短スピン間に反強磁性的相互作用が働くことで、全体として反強磁性体になる (Scheme 2-a)。それに対し、(ii)のように立体障害の大きい置換基が存在すると、隣接する鎖間がズレて最短スピン間距離が  $J_{Mn-NO}$  間になるため、この間に反強磁性的相互作用が働いてトータルとして  $5/2-2/2=3/2$  のスピンの残り、



フェリ磁性体になる(Scheme 2-b)。これらの結果から、隣接する鎖間のスピン間距離の比 ( $R_I = I_{\text{Mn-Mn}}/I_{\text{Mn-NO}}$ ) が、メタ磁性 ( $R_I < 1.1$ ) およびフェリ磁性 ( $R_I > 1.1$ ) に対応することがわかった。

また、 $\text{Cu}^{2+}$  錯体は一次元無限鎖構造ではなく  $\text{Cu} \cdots \mathbf{1}_X \cdots \text{Cu} \cdots \mathbf{1}_X \cdots \text{Cu}$  の組成を持つ3核クラスターを生成することが明らかとなった。 $\mathbf{1}_{\text{Br}2}\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3$  では、低温 ( $T \square 48\text{K}$ ) でヒステリシスをともなう、構造変化による磁気構造の転移が見られた。

【まとめ】ビスニトロキシドラジカル  $\mathbf{1}_X$  と  $\text{Mn}^{2+}$  との錯体を合成し、その物性と構造を調べた。いずれも  $\{\mathbf{1}_X \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2\}_n$  の組成を持つ一次元構造で、低温で  $X = \text{H}, \text{F}$  は反強磁性 (メタ磁性) 体に、 $X = \text{Cl}, \text{Br}$  はフェリ磁性体に転移した。これらの違いは、Scheme 2 のように磁性に分子構造が反映された結果と考えられ、 $\{\mathbf{1}_X \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2\}_n$  における磁性と構造の相関を明らかにすることができた。

$\text{Cu}^{2+}$  錯体は、 $\mathbf{1}_X2\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3$  の組成を持つ3核構造をとり、 $X = \text{Br}$  では低温で構造変化による磁気構造の転移が見られた。

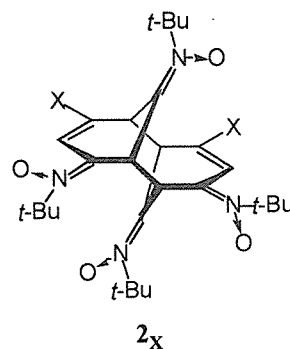
### (Abstract of Chap. 3) Mn(II)-INDUCED FORMATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF A [3+3] BENZENE-DIMER DERIVATIVE.

【序】本章では、 $\mathbf{1}_X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  の反応で得られる、第2の生成物について述べる。 $\mathbf{1}_X$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の一次元錯体を合成する際、結晶化を数日かけてゆっくりと行うと、溶液の色が黒→オレンジ色に変化し、一次元錯体 (黒色) とは明らかに異なる、常磁性針状結晶 (黄色) が得られた。また、いったん析出した一次元錯体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、ゆっくりと再結晶を行った場合にも同様の溶液色の変化が起こり、同じ黄色結晶が得られた。この黄色常磁性結晶の構造を調べたところ、 $\mathbf{2}_X \cdot [\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  の組成を持つベンゼンダイマー誘導体;  $\mathbf{2}_X$  (Scheme 3) の錯体が生成していることがわかった。本章は、ルイス酸触媒による有機ラジカルの[3+3]付加生成物、 $\mathbf{2}_{\text{Br}}$  の構造・物性を明らかにすることを目的とする。

【実験】ジエチルエーテルに  $\mathbf{2}_X \cdot [\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  を  $-30^\circ\text{C}$  で溶解した。約30分攪拌を続けると、黄橙色溶液から白色粉末が沈殿した。この粉末を濾取して  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -HMR, IR スペクトルで調べたところ、 $\mathbf{2}_X$  の構造が確認された。さらに元素分析の結果から、この白色粉末は二水和物、 $\mathbf{2}_X \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  であることがわかった。

【考察】結晶化をゆっくりと行えば、温度に関係なく  $\mathbf{2}_X \cdot [\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  が選択的に生成するので、前章で述べた  $\{\mathbf{1}_X \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2\}_n$  は速度論的安定生成物であり、 $\mathbf{2}_X \cdot [\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  は熱力学的安定生成物である。 $\mathbf{2}_X \cdot [\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  を有機溶媒に溶かすと橙色溶液になり、溶液を加温すると徐々に黒色に変わる。これは、 $\mathbf{2}_X$  が解離して  $\mathbf{1}_X$  に戻り  $\{\mathbf{1}_X \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2\}_n$  を生じていることを示し、この2つの状態は相互変換可能であることがわかった。 $\mathbf{2}_X \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のUVスペクトルを測定したところ、 $\mathbf{2}_X$  は加温すると錯体と同様に解離し  $\mathbf{1}_X$  に戻ることがわかった。この解離反応の時間変化を調べたところ、UVスペクトルに4つの等吸収点が観測された。さらに、 $\mathbf{2}_{\text{Br}}$  が完全に解離した後の吸収は、別途

Scheme 3



$\mathbf{2}_X$

合成した  $1_{Br}$  のものと完全に一致し、 $2_{Br} \rightarrow 1_{Br}$  の解離は副反応を伴わないことがわかった。この逆の、ダイマー化反応は  $Mn(hfac)_2$  なしでは起こらないため、 $Mn^{2+}$  イオンが触媒として作用しているのがわかる。フリー体単離の際に見られた、いったん黄色錯体が溶けてから白色粉末が析出する現象は、 $2_X$  はエーテルに可溶だが  $2_X \cdot 2H_2O$  は難溶であるためと解釈される。また、 $2_{Br} \cdot 2H_2O$  の  $CH_2Cl_2$  溶液をモレキュラーシーブと静置し脱水すると、 $-78^\circ C$  の低温においても分解が起こる。このことから、2分子の水和水が  $2_{Br}$  の構造安定化に寄与していると考えられる。

【まとめ】 現在まで多くの研究によって、芳香族化合物の付加反応、あるいはダイマー化反応が検討されているが、それらのほとんどは[2+2]或いは[4+2]の Diels-Alder 型反応であった。付加反応の許容・禁制を定義する Woodward-Hoffman 則によれば、[3+3]付加である  $1_X$  のダイマー化は禁制であり、この反応は Diels-Alder 型ではないと考えられる。[3+3]型付加反応は過去数例報告されているが、本章のような芳香族化合物に限るとわずか一例、反応生成物を分光学的帰属によって確認しているのみである。本章の内容は  $Mn^{2+}$  を触媒とする芳香族化合物の[3+3]ダイマー化反応が結晶学的に確認された初の例である。また、ラジカル分子は反応性が極めて高いため、通常のルイス酸触媒反応は多くの副生成物を生じるが、この系では選択的に  $2_X \cdot [Mn(hfac)_2 \cdot H_2O]_2$  が生成することが特色にあげられ、ルイス酸触媒による付加反応の新たな知見を得た。

## 論文の審査結果の要旨

現在、分子伝導体や分子磁性体の研究が盛んであるが、構造を積極的に制御して期待される物性を発現させることはかなり困難である。岩堀史靖君は分子磁性体でよく利用される有機ラジカルを取り上げ、常磁性遷移金属イオンとの自己集積組織化により新しい構造を実現させ、磁性や有機ラジカル反応について研究し、博士論文をまとめている。すでにその内容は投稿論文4編（内1編は出版予定）として Journal of American Chemical Society 等に発表されている。

論文の前半は基底三重項ビスニトロキシドラジカル（置換基は水素、フッ素、塩素、臭素）とマンガン2価イオンと銅2価イオンの錯体を自己集積組織化により合成し、その磁性を研究している。マンガン錯体は一次元構造を持つことをX線構造解析で明らかにし、立体障害の異なる置換基による構造変化が磁性に及ぼす影響を考察した。マンガんに一次元鎖の左右のニトロキシラジカルが反強磁性的に相互作用したユニットを基本にして一次元鎖の磁性を解析し、鎖間相互作用を評価した。その結果、低温域での磁化率の挙動と一致する結果として、水素とフッ素では反強磁性（メタ磁性）的に、塩素と臭素では強磁性的に相互作用していることをはっきり示すことに成功している。また、銅錯体の方は三核クラスターを形成することを明らかにした。臭素置換体においては、低温でヒステリシスを伴う、構造変化による磁気構造の転移を報告している。

論文の後半では、マンガン錯体（置換基は塩素、臭素）を合成する際、結晶化条件を変えたときに得られた黄色常磁性結晶を構造解析したところ、これまで報告のなかった二つのビスニトロキシドラジカルのベンゼン環が[3+3]付加したベンゼンダイマーのマンガン錯体が選択的に結晶化していることを明らかにしている。マンガンを含むルイス酸触媒がないとこの反応は起きないこと、また、このダイマーは水和の条件を変えるとモノマーに戻ることも見つけている。これまで知られている反応はそのほとんどが[2+2]あるいは[4+2]の Diels-Alder 型反応であり、新しく見つけた[3+3]付加反応はこれまでの常識では起こり得ない新規な環化反応であることを指摘している。

このように岩堀君はビスニトロキシドラジカルとマンガンイオン、銅イオンの錯体を合成すると共に、新規な反応機構や磁性発現の機構について分かりやすく考察しており、その論文は独自性のある優れた内容を含んでいると同時に他の系にも拡張可能な一般性のある基本的な考え方を提示していると評価された。よって、岩堀君の論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。

また、約2時間半、学位論文の内容説明を聞きながら、博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関する質問を行った。岩堀君は分子磁性の分野の研究の背景をよく理解していると同時に、有機合成や化学反応の基礎知識についても修得していると判断された。さらに、学位論文を明解な英文でまとめており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、岩堀史靖君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。公開発表会による最終審査にも合格した。