

平成 8 年度修士論文

ポーラロンを利用した  
ピロール誘導体における  
スピン整列

東京大学大学院・総合文化研究科  
・広域科学専攻・相関基礎科学系

56251 中崎城太郎

(指導教官：菅原 正)

# 目 次

---

|  |    |
|--|----|
| 第 1 章 序  | 1  |
| 第 2 章 高スピン分子の設計指針                                    |    |
| 1) 電子間の交換相互作用  | 4  |
| 2) 縮退軌道間の交換相互作用を利用したスピン整列                            | 5  |
| 3) 電子系のスピン分極   | 6  |
| 4) ポーラロンを利用したスピン整列                                   | 7  |
| 第 3 章 トポロジー制御部位を組み込んだピロール誘導体の集合化によるポーラロン型高スピンポリマーの生成 |    |
| § 3-1. ポーラロン型高スピンポリマーの概念                             | 8  |
| § 3-2. モノマー分子の合成                                     |    |
| 1) 合成経路の検討   | 11 |
| 2) mPBPの合成法  | 12 |
| § 3-3. mPBPの電解重合                                     | 14 |
| § 3-4. モノマー分子におけるスピン間相互作用                            | 16 |
| § 3-5. ヨウ素酸化重合体のスピン間相互作用                             |    |
| 1) ヨウ素酸化種の ESR スペクトル測定                               | 18 |
| 2) ヨウ素酸化種の平均スピン多重度                                   | 20 |
| 3) ヨウ素酸化試料における反強磁性的相互作用                              | 21 |
| § 3-6. 電解重合試料における高スピン状態                              |    |
| 1) 電解重合によるオリゴマー試料の調製                                 | 23 |
| 2) 電解重合試料の平均スピン多重度                                   | 24 |
| § 3-7. PMPBPにおけるスピン間相互作用の考察                          |    |
| 1) PMPBPにおける交換相互作用                                   | 27 |
| 2) 過剰な酸化の可能性   | 28 |
| 3) 共役系のねじれとスピン間相互作用                                  | 28 |
| 4) より高いスピン多重度を実現するための構想                              | 28 |

第4章 ニトロニルニトロキシドを置換基として有するピロール誘導体におけるスピン整列

§ 4-1. ニトロニルニトロキシドを置換基として有するピロール誘導体の設計と合成 . . . . . 30

§ 4-2. ピロールNN誘導体の構造

- 1) 中性分子の対電子の状態 . . . . . 38
- 2) X線構造解析による中性分子の構造 . . . . . 40
- 3) 挿入されたベンゼン環の構造 . . . . . 42

§ 4-3. ピロールNN誘導体結晶の磁氣的性質 . . . . . 43

§ 4-4. ピロールNN誘導体の酸化種におけるスピン間相互作用 . . . . . 45

§ 4-5. ピロールNN誘導体の電子構造

- 1) TMM, TMEとの比較 . . . . . 49
- 2) Perturbational MOによる考察 . . . . . 51
- 3) UHF計算による考察 . . . . . 52
- 4) ベンゼン環をはさんだ誘導体についてのUHF計算による考察 . . . . . 55
- 5) ベンゼン環をはさんだ誘導体についてのPMOによる考察 . . . . . 56

§ 4-6. ピロールNN誘導体の重合反応性の検討

- 1) 対照分子の電解重合 . . . . . 58
- 2) ラジカル分子の重合反応性の検討 . . . . . 60
- 3) 前駆体分子の電解重合 . . . . . 62
- 4) 前駆体ポリマーからのラジカル発生の試み . . . . . 63

§ 4-7. 酸化種の電子構造と重合反応性 . . . . . 64

第5章 まとめ . . . . . 67

実験の部 . . . . . 68

使用機器一覧 . . . . . 91

参考文献 . . . . . 92

謝辞 . . . . . 95

# 第1章 序

有機分子は通常、結合形成に寄与する電子がすべてスピンを打ち消し合うように逆向きの対を作ってしまうため、閉殻の電子構造をとっている。その一方で、有機物質の示すさまざまな物性や反応性は、分子に生じた不対電子によるものが多い。有機分子に不対電子を持たせ、そのスピン状態を制御することは、スピンの整列により磁性を発現させるということにとどまらず、電気伝導性や光学的性質など各種物性や反応性を制御する上でも重要な役割を演じると期待される。

有機分子に不対電子を持たせ、そのスピンを整列させる試みにおいて、端緒となったのは、Itohらによる基底五重項のビスカルベン(1)の実現<sup>1)</sup>であった。また、Sugawaraらは基底九重項のテトラカルベン(2)を合成<sup>2)</sup>し、有機分子で無機イオンを越えるスピン多重度が実現できることを示した。最近では、この機構を二次元に展開した十九重項( $S = 9$ )のノナカルベン(3)も報告されており<sup>3)</sup>、これが、純粋な有機分子で実現された最高のスピン多重度となっている。ただ、ポリカルベンは安定性の面で限界があるため、 $S = 12$ を目指したドデカカルベンでは、意図されたスピン多重度が実現できなかった<sup>4a)</sup>が、これら<sup>1-4)</sup>を通して示された結果は、スピン整列を行う上で重要な情報を与えている。

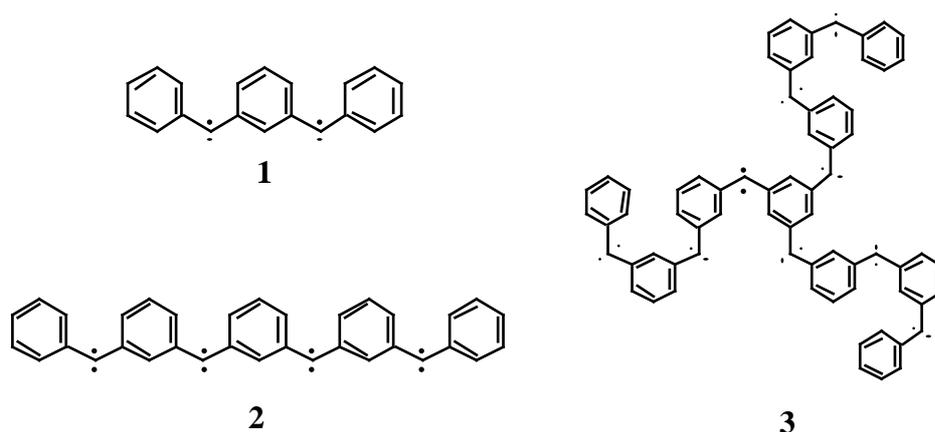


図1 電子系のトポロジー制御に基づく高スピンポリカルベン

有機物質中の不対電子の中でも、今回注目したのは、導電性高分子に生ずるポーラロンである。ポーラロンは格子の変形を伴って動く電子のことを指し、導電性高分子における主要な電荷担体として、最近注目されるようになってきているものである。

一般に、導電性高分子と呼ばれるものは長い共役系を持つが、中性の状態では結合交替を生じており、ほぼ絶縁体である。ところが、ドナーやアクセプターをドーブされると、金属なみの導電性を示すようになる。ただし、伝導度の温度依存性は半導体的挙動である<sup>5)</sup>。

導電性高分子の中でも、ポリピロールやポリチオフェン等における電荷担体として重要視されているのは、カチオンラジカル(ポーラロン)とジカチオン(バイポーラロン)である。ホールドーブされた場合、結合を形成していた電子が抜かれ、不対電子とホールの対ができ、これらが動き回ることによって電荷を運ぶ。この場合、電子が結合の向きの切れ替わりを伴って動くという意味でポーラロンと呼ばれる。2つのポーラロンが結合すると、不対電子のない、2価の励起子となると考えられ、バイポーラロンと呼ばれている。不対電子が近くにいる場合には対を作ってしまうことが予想されるため、従来は、スピンを持たないバイポーラロンが主役であると説明されることが多かった<sup>6-8)</sup>。実際、ポリピロールのESR測定において、伝導度とESRシグナル強度の間に相関が見られなかった<sup>7b)</sup>ことから、スピンを持っているものは導電性に寄与していないという見方がされるようになっていた。

ところが最近になって、オリゴチオフェンについての分光学的研究から、ポリチオフェンで電荷を担っているのは主にポーラロンで、そのポーラロンが鎖間でsinglet-dimerを形成しているのではないかという見解が次々と出されている<sup>9-11)</sup>。ピロールについても、オリゴマーが-dimerを形成していることが報告されており<sup>12)</sup>、ポリピロールでもポリチオフェンと同様の状況になっていると考えられる。このように、ポリピロールの導電機構について、そのスピン状態をめぐって活発な研究が行われていると

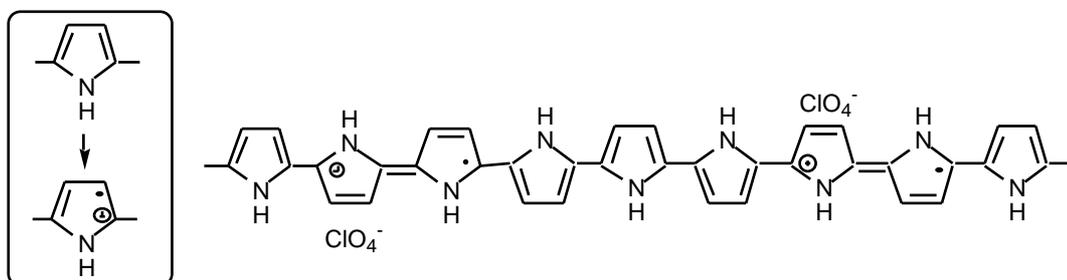


図2 ポリピロールにおけるポーラロン

いえる。例えば超伝導においても、その機構に何らかのスピンのメカニズムが働いていると考えられているように、導電性高分子にスピン関連の考え方をもち込むことは大きな意義を持つことになるかと期待される。

ところで、このポリピロールがピロールの電解重合によって得られることは古くから知られている<sup>13,14)</sup>。モノマーの段階で置換基を組み込んでおいて電解重合を行えば、そのまま置換基の組み込まれたポリピロールを得ることができるので、各種の修飾電極などにも用いられている<sup>15)</sup>など、機能化の面で有利な特長を持っている。

本研究は、これまでに他の系で得られているスピン整列に関する知見を応用し、ポーラロン間に強磁性的な相互作用を持たせようということが第一の目標である。これを実現するには、必要な置換基を組み込んでおいて重合させる方法が有効であると考えられる。そこで、これまでに知られている分子内スピン整列機構について改めて検討を加えたところ、スピン間に強磁性的な相互作用を持たせるためのモデル分子として、基底状態三重項のジラジカル、トリメチレンメタン(TMM)およびメタキシリレン(mXYL)が重要であることが分かった。本論文ではまず、これらにおいてスピン間に現れる強磁性的相互作用の原因として考えられることについて説明し、その上で、具体的な分子設計について述べることにする。さらに、実験的に、スピン間に強磁性的相互作用が発現することを確認したので、その詳細について報告し、考察を加える。

## 第2章 高スピン分子の設計指針

---

### 1) 電子間の交換相互作用

不対電子スピンの整列を行おうとする場合に、重要な役割を果たすのが交換相互作用である。例えば直交した原子軌道に1つずつの電子が入った場合、フント則に基づき、スピンの平行になったほうが安定となる。この場合の三重項と一重項の間のエネルギー差は、交換積分  $K_{ij}$  を用いて  $2K_{ij}$  で表される。 $K_{ij}$  が現れるのは、あるスピンを持った電子に対して、異種のスピンを持った電子は近づき得るのに対し、同種のスピンを持った電子は近づけないので、その分だけクーロン反発が減少することによる。このクーロン反発の減少によって生ずる、スピン平行の状態とスピン反平行の状態の間のエネルギー差が  $2K_{ij}$  である。一つの原子上の軌道は、空間的にかなり近いので、このようなクーロン反発の差は大きく現れる。

このフント則を分子系に拡張するにはどうすればいいだろうか。一般に、原子から分子が組み立てられる場合、軌道の重なりを持つと結合性軌道と反結合性軌道が形成され、電子はスピンを反平行にして結合性軌道に入ってしまう。ところが、こうして形成された分子軌道は互いに直交しているので、もし異なる分子軌道に電子が1つずつ入れば、スピン平行の状態が反平行の状態より  $2K_{ij}$  だけ安定となる。この関係を、ある2つの軌道について模式的に表すと、図3のようになる。

一般に、電子が分子軌道に入っていく場合、低い準位の軌道から順番に対を作って詰まっていく。1個電子が入った軌道があったとき、次の電子がどのように詰まるかということについては、次の3通りのケースが考えられる。一つは、すでに1個の電子が入っている軌道に対を作って入る場合である(図3(a))。この状態は、スピン反平行で別々の軌道に電子が入った状態(図3(b))と比較して、軌道エネルギーの差  $\epsilon_i - \epsilon_j$  の分だけエネルギー的に利得を得ているが、同じ軌道に電子が2個入ることによって電子間反発  $U$  を生じ、その分だけ損をしている。一方、2つの軌道に1つずつの電子が入った場合、スピン平行の状態(図3(c))は、(b)の状態と比較して  $2K_{ij}$  の分だけ安定である。(a)と(c)の状態を比較して、どちらがより安定かということによって、基底状態が決まる。 $2K_{ij} > |\epsilon_i - \epsilon_j - U|$  の場合にはスピン平行の場合が基底状態となり、逆の場合には電

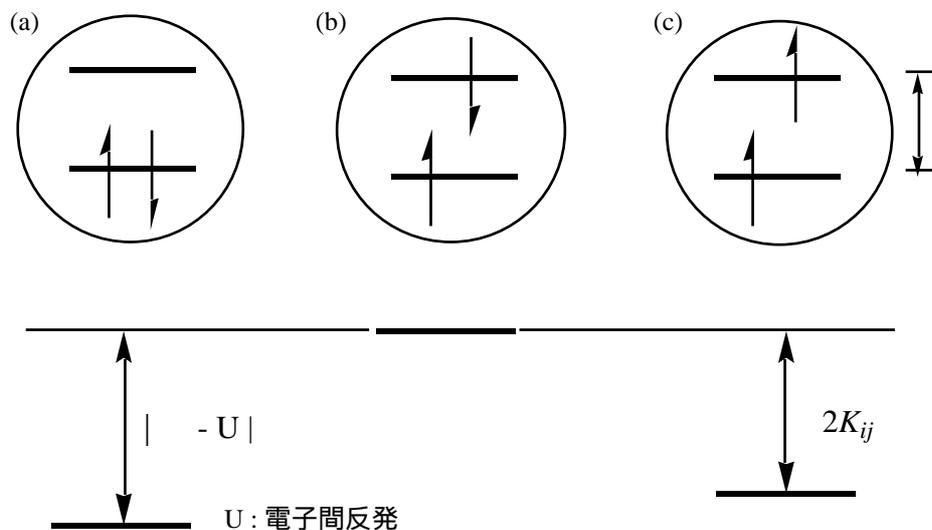


図3 各種の電子配置とエネルギー安定化の比較

子は対を作って同じ軌道に入るようになる。一般の分子において、電子がスピンを反平行にして結合性軌道に入るのは、結合性軌道と、その上の準位の軌道との間のエネルギー差が非常に大きいためである。これに対し、スピン平行の状態が基底状態となるためには、関連する軌道間のエネルギー差が小さく、 $K_{ij}$ が十分大きいことが必要である。 $K_{ij}$ の生ずる原因は、電子間のクーロン反発がスピんに依存して異なるためであるので、大きな $K_{ij}$ が現れるためには、不對電子同士が空間的に近づく可能性が大きいことが必要である。

## 2) 縮退軌道間の交換相互作用を利用したスピン整列

結合が形成されると、軌道間の相互作用によってが非常に大きくなってしまいが、結合が完成できない場合、縮退した軌道が形成される可能性がある。例えば、トリメチレンメタン(TMM)やメタキシリレン(mXYL)は、トポロジ的に、結合をどのように書いても閉殻の構造を完成させることができず、常に2つの不對電子が生じてしまう。これらの場合、分子軌道計算を行ってみると、確かに2つの縮退した分子軌道が存在している。これらが基底状態三重項であるのは、2つの不對電子軌道の間で同じ原子軌道を共有する部分を持ち、大きな $K_{ij}$ を生じているためだと考えられる。

図1に挙げた、電子系のトポロジーを利用したポリカルベンは、mXYLと似たよ

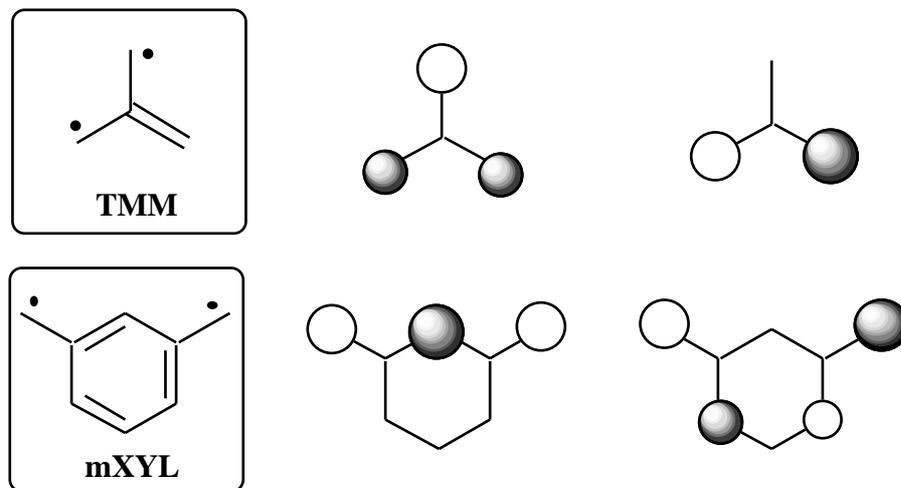


図4 TMM、mXYLにおける2つの縮退した軌道

うな分布を持つラジカルと、これと直交するカルベン炭素原子上のラジカルからなる。ラジカルとラジカルは、カルベン炭素原子上の擬縮退軌道となっており、原子軌道と同様の交換相互作用によりスピンのそろい。ラジカルはmXYLと同様に交換相互作用が大きく働き、スピンのそろい。このラジカルを介してラジカル同士のスピンのそろい形となり、結果として、多数のスピンのそろった高スピン分子を形成している。

### 3) 電子系のスピン分極

TMMの場合、2つのSOMOの下の準位の軌道(NHOMOとする)では、3つの端の炭素原子上にスピンの電子の分布が大きくなっている。これは、アリルラジカルと同様のスピン分極によるものである。あるスピンの不對電子があった場合、NHOMOの2つの電子のうち、不對電子と同じスピンの電子は、不對電子の近くに存在できないのに対し、スピンの電子は不對電子の近くに存在しうる。このため、スピンの電子は不對電子との間で大きなクーロン反発を生じるが、少しでもエネルギー的な不利さを緩和するため、不對電子分布のない中央の炭素原子上に多く分布するようになる。するとNHOMOでは、端の炭素原子上にはスピンの電子が多く存在し、中央の炭素原子上ではスピンの電子が多く存在することになる。この上に乗る、端の炭素原子上に分布を持ったもう一つの不對電子は、

NHOMOの分極と同じ スピンとなることが期待される。

このように、共役系にラジカル部位がついた場合、共役系上にはスピン分極により、正負のスピンが交互に分布するようになる。このとき、トポロジ的にちょうど同じ向きのスピンが誘起される位置にラジカル中心が来るようにすれば、ラジカル部位間でスピンがそろふことが期待できる。mXYLについても、このようなスピン分極機構があてはまる。スピン分極によって得られる相互作用は弱いものではあるが、その大きさが実験的に見積もられており<sup>16)</sup>、さらに、共役ポリマーに応用<sup>17-19)</sup>することによって、平均スピン多重度が4/2以上となったもの<sup>17)</sup>も報告されている。

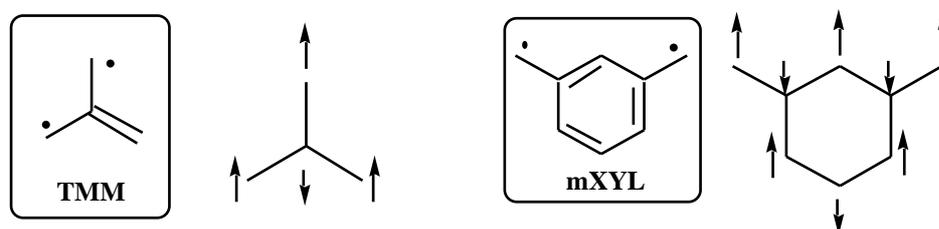


図5 TMMとmXYLでのスピン分極

#### 4) ポーラロンを利用したスピン整列

高スピン分子となったポリカルベンは、その化学的安定性に問題があった。また、TMMは、モデル分子としては重要であるが、現実の系として取り扱うのは難しい分子である。そこで、これらの構造を利用し、スピン源としてポーラロンを用いることを考えた。そして、ピロール誘導体においてスピン整列を行うための具体的な方針として、2つのアプローチを考えた。1つは、mXYL型構造において、スピンを担う部分をポーラロンに置き換えることである。もう1つは、アリルラジカル型構造を持ったラジカル部位とポーラロンを組み合わせることにより、TMMを拡張した系を生成することである。後者のアプローチの場合、ポリピロールが形成されれば、導電性と磁性が共存する系が実現し、興味ある物性を発現する可能性をも含んでいる。

前者のアプローチについては次章で報告する。一方、TMM型構造を実現するためのラジカル部位としては、開殻ドナー分子での研究において実績のある<sup>20)</sup>ニトロニルニトロキッド(NN)に着目した。そして、NNを組み込んだピロール誘導体を実際に合成し、それらの示す性質について検討を加えたので、第4章で報告する。

## 第3章

# トポロジー制御部位を組み込んだ ピロール誘導体の集合化による ポーラロン型高スピンポリマーの生成

### § 3 - 1 . ポーラロン型高スピンポリマーの概念

前節で述べたように、電子系のトポロジー制御を行うことは、スピン整列の有効な手段である。ポーラロンの間に強磁性的な相互作用を持たせるための方法として、ポリマー鎖内に、電子系のトポロジーを制御する部位を組み込むことが考えられる。このような系は、Fukutomeによって<sup>21)</sup>、「ポーラロン型強磁性体」として提案されている。共役系を、例えばメタフェニレンのような部位で連結し、ドーブを行えば、共役系はポーラロンを生じてスピン保持部位となり、強磁性的にスピンを伝達する部位で連結されているのでスピンのそろおうというものである。

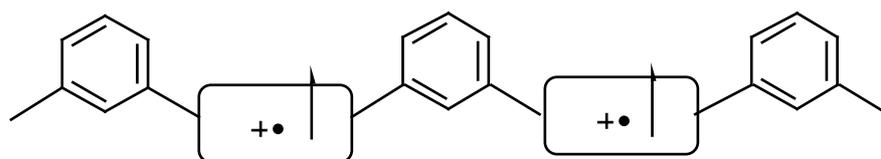


図6 ポーラロン型高スピンポリマーの概念

第1章で述べたように、ポリチオフェンやポリピロールで主要な電荷担体となっていることが次第に明らかになりつつあるポーラロンの間には、反強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。もし、ポーラロン同士を切り離れた上、強磁性的にスピンを連結することが期待されるメタフェニレン骨格で連結すれば、鎖内においてはポーラロン同士のスピンのそろおうというものが期待できる。

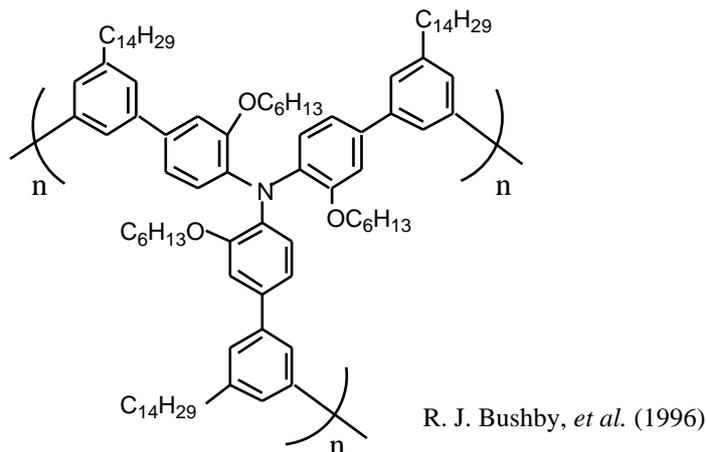
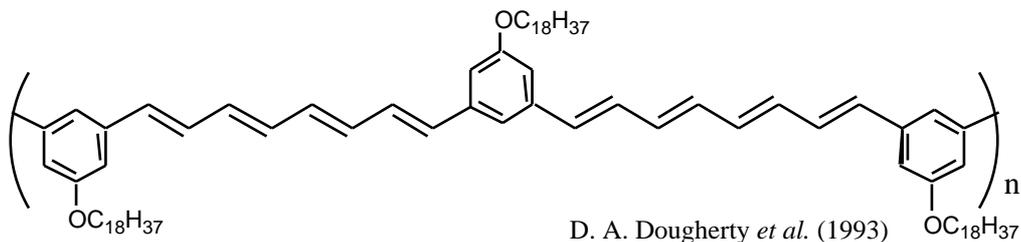


図7 ポーラロン型高スピンポリマーの例 (端のベンゼン環は重複して書かれている)

Fukutomeによる提案に基づいた実験的研究は数例が報告されているが、期待されたほどそのスピン多重度は高くない。ある程度高い平均スピン多重度を報告しているのは、Doughertyら<sup>22)</sup>、およびBushbyら<sup>23)</sup>で、 $S = 5/2$ である。これらの報告の中で注意すべき点に、スピン密度の低さがある。これは、合成の都合上、ある程度の化学的安定性を持った骨格が用いられているが、化学的に安定であることは同時にドーピングされにくいことをも意味しているためであろう。これに対し、ポーラロン型スピン保持部位としてオリゴピロールを用いれば、ドーピングが非常に容易になり、高い確率でスピンを持たせることが可能になると期待される。一連のポーラロン型高スピンポリマーの研究の中で、ピロール骨格を用いることはすでに検討した人がいるかもしれない。しかし、反応性の高いピロールを取り扱うのは意外と困難なことであり、まだ実現した例は報告されていない。

一方、ポリピロールの特長は、モノマーの段階で置換基を組み込んでおいて、それを電解重合によって集合化させ、そのまま置換基のついたポリピロールが得られる点

である。このようなピロール誘導体の長をいかせば、ポラロン型高スピンポリマーを実現するために、次のようなアプローチが考えられる。すなわち、2つのピロールをメタフェニレンで連結した分子2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-1*H*-ピロール(**mPBP**)をモノマーとし、それを電解重合によって集合化させることである。この場合、電解重合によって得られるポリマー：ポリ-メタ-フェニル-ビピロール(**PMPBP**)は、ビピロールとメタフェニレンが交互に繰り返す構造となる。従って、モノマーさえ合成できれば、容易にポラロン型高スピンポリマーの骨格が形成できると考えられる。しかも、重合と同時に、ビピロールは、非常に容易にポラロンを生じることが期待できる。このような**mPBP**は、ポラロン型高スピンポリマーを形成する自己集合化能力を持った分子であるといえることができるだろう。

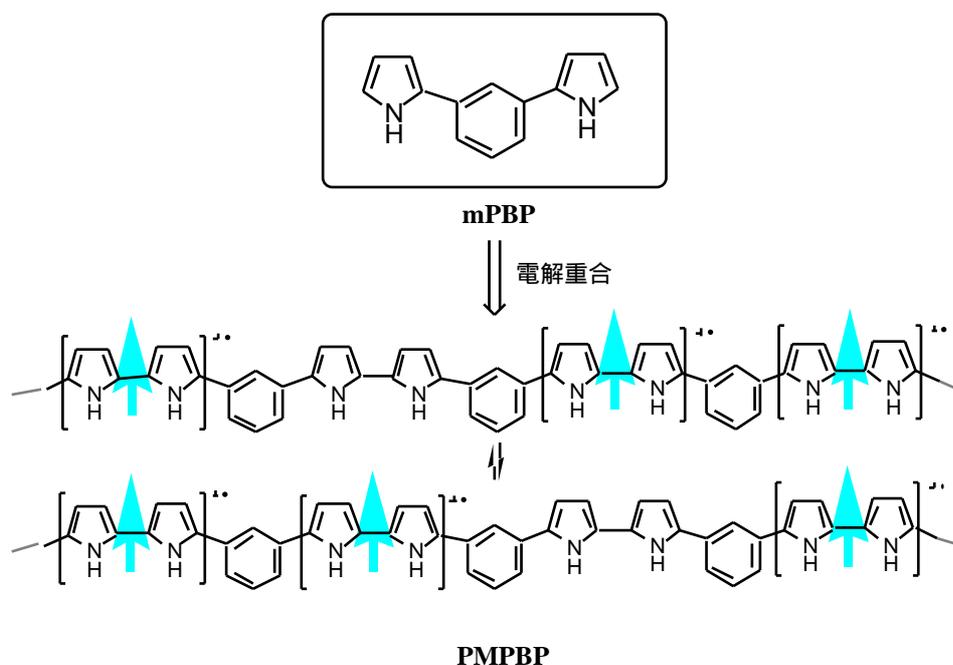


図8 **mPBP**の電解重合によるポラロン型高スピンポリマーの生成

## § 3 - 2 . モノマー分子の合成

### 1) 合成経路の検討

ベンゼン環のメタ位に2つのピロールを組み込んだモノマー分子 **mPBP** を合成するためには、ピロールとメタフェニレン骨格をカップリング反応により連結することが考えられる。ピロールを化学的に重合させてポリピロールを得る方法は多数あるが、このうちで比較的きれいな反応が進むと考えられるものについて検討を行った。

《方法1》 Yamamotoら<sup>24)</sup>は、各種芳香族化合物のジハロゲノ誘導体を用い、1当量のマグネシウムと反応させて一方をGrignard試薬とし、これにニッケル触媒を加えて重合させる方法を報告している。この中には、2,5-ジブromoピロールからポリピロールを得た例も含まれている。また、チオフェン誘導体では、2-ブromoチオフェンから生成したGrignard試薬と1,3-ジヨードベンゼンをカップリングさせることにより<sup>25)</sup>、2,2'-(1,3-フェニレン)ビスチオフェンが得られている。これらを参考に合成を試みようとしたが、*N*-ブromoこはく酸イミド(NBS)を用いてピロールをブromo化<sup>26)</sup>した2-ブromoピロールは非常に不安定であり、以後の反応に用いることができなかった。

《方法2》 Kauffmannら<sup>27)</sup>は、*N*-メチルピロールを*n*-ブチルリチウムでリチオ化し、ニッケル触媒でそのままカップリングさせる方法を用いていたので、この反応系中に1,3-ジブromoベンゼンを加えてみたが、ピロール同士が反応したにとどまった。

《方法3》近年、パラジウム触媒を用いてスタニル体とハロゲン化物をカップリングさせる方法<sup>28)</sup>が開発されており、この方法は置換ピロール誘導体を合成する上でも非常に有効であると考えられる。実際に、2-フェニルピロール誘導体がこの方法を応用して合成されている<sup>29)</sup>。そこで、*N*-メチルピロールを*n*-ブチルリチウムでリチオ化し、さらに塩化トリブチルすずと反応させてスタニル体とした上で、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)と1,3-ジブromoベンゼンを加えて反応させようとしたが、目的物は得られなかった。1,3-ジブromoベンゼンのかわりにブromoベンゼンを用いたところ、*N*-メチル-2-フェニルピロール(**4**)が得られた(図9)。

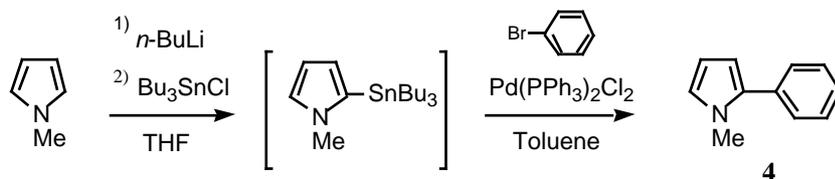


図9 4の合成

これらの結果から、ピロールとベンゼン環のカップリング法による **mPBP** の合成は難しいと判断した。

《方法4》そこで、ベンゼン環の両側にピロール環を形成させる方法を考えた。**mPBP** の異性体である 2,2'-(1,4-フェニレン)ビス-1*H*-ピロール(**pPBP**)の合成は、Lucchesiniによって初めて報告<sup>30)</sup>されたが、この**pPBP**の合成は、1,4-ジケトン体と1級アミンの反応による Paal-Knorr法を用いてピロール環を形成させている。また、5,5'-無置換体を得るためには末端にホルミル基を必要とするため、これをアセタールで保護したものをを用いており、このアセタール環が、強酸では加水分解を受けるのに対し、弱酸では加水分解されないということを利用して反応を進めている。出発原料となる 2-(2'-プロモエチル)-1,3-ジオキサランは、最近では市販されるようになっていたので、**mPBP**の合成は、このLucchesiniの方法を参考にして行った。

## 2) **mPBP**の合成法

まず、2-(2'-プロモエチル)-1,3-ジオキサランから得られた Grignard 試薬とジメチルホルムアミド(DMF)を反応させ、クエン酸水溶液で処理して、3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)プロパナール(5)を得た。ここで、クエン酸のかわりに酢酸を用いた場合には目的物が得られなかった。また、これより強い酸では、アセタールの加水分解が起こってしまうと予想される。次に1,3-ジプロモベンゼンを *tert*-ブチルリチウムでリチオ化し、これに6を加えて得られた生成物をそのままクロロクロム酸ピリジニウム(PCC)で酸化し、1,1'-(1,3-フェニレン)ビス(3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)-1-プロパノン)(6)を得た。塩酸でアセタールを加水分解してビス(ケトン-アルデヒド)体7とし、全体をアルカリ性にした後、アンモニア水と酢酸アンモニウムを加え、圧力をかけて加熱することによりピロール環を形成し、目的物を得た。この Paal-Knorr法の段階で、液性が酸性であると、生成したピロール環が重合反応を起こしてしまう可能性があるため、pHには注意した。

このルートでは、*tert*-ブチルリチウムでリチオ化する段階が難しく、再現性に問題があるため、その後はこの段階を Grignard反応で代替するようにした。1,3-ジプロモベンゼンを両方とも Grignard化するために、一晚還流させることが必要となった。

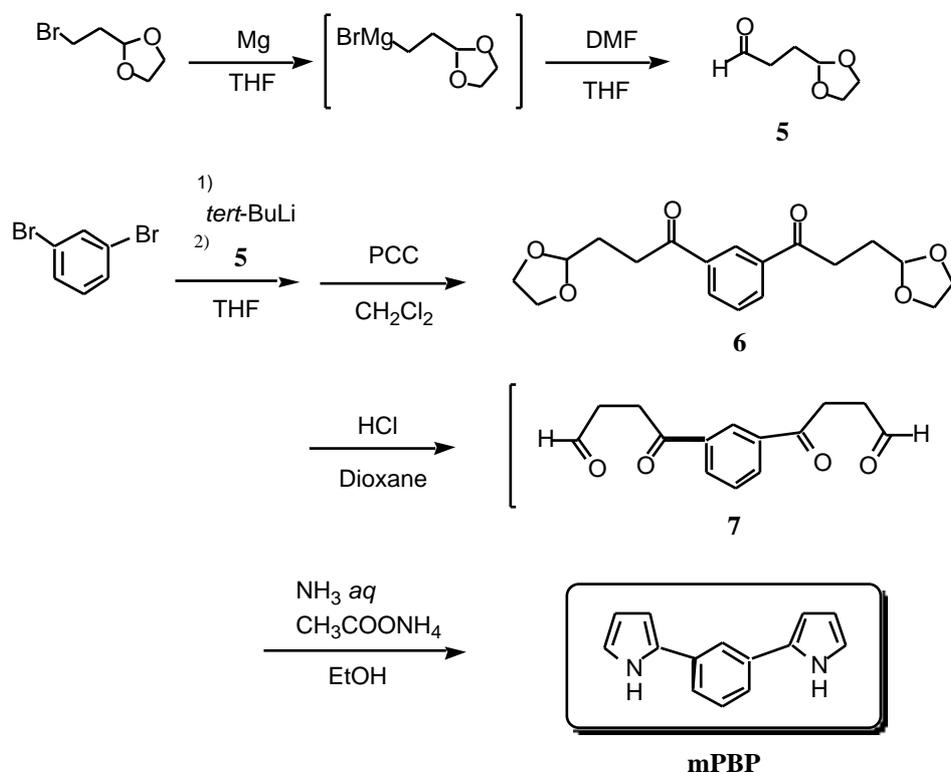


図10 mPBPの合成

mPBPの*N*-メチル体(mPBP-*N*-Me)の合成は、Paal-Knorr法でアンモニア水のかわりにメチルアミン溶液を用いればできると考えられるが、思惑通りにならなかったので、得られたmPBPをDMF中で水素化ナトリウムでアニオン化し、ヨウ化メチルと反応させることによって得た(図11)。

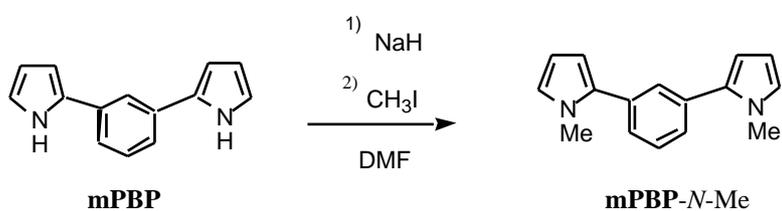


図11 mPBPの*N*-メチル化

### § 3 - 3 . mPBPの電解重合

合成したmPBPは、集合化してポリマーとなった場合に機能を発現することが期待される。このため、当然の試みとして、mPBPの電解重合を行った。初めにサイクリック・ボルタンメトリーで様子を見た上で、実際のポリマー膜の生成を行った。

【実験】新しく合成したmPBP、および文献に従って合成したpPBP、さらに対照としてのピロールについて、サイクリック・ボルタンメトリー法により、酸化電位を測定した。支持電解質と溶媒には0.1Mテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート( $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ )アセトニトリル溶液を、参照電極にはAg/AgClを用い、200 mV/secで掃引した。両者とも重合してポリマー膜を形成することが予想されたので、掃引幅を徐々に広げながら、ピークが立ち上がり始める電位、および掃引ごとにピーク強度が大きくなる挙動を示し始める電位を観測した。電解重合によるポリマー膜生成は、適当量のmPBPを0.1M $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ /アセトニトリル溶液に溶かし、ネサガラスを電極として、単1乾電池2本を用いて3Vの電圧をかけることにより行った。

【結果】まず、ピロールは、+0.95Vまで掃引したところからピークが立ち上がり始め、+1.0Vまで掃引すると、ポリマー膜の生成に伴う、掃引ごとに強度が大きくなるピークを示すようになった。pPBPでは、+0.45Vまで掃引したところでピークが立ち上がり始め、+0.50Vまで掃引したところ、 $E_{1/2} = +0.20\text{V}$ の付近に、掃引ごとに強度が大きくなるピークを示すようになった。一方、mPBPでは、+0.70Vまで掃引したところでピークが立ち上がり始め、作用電極表面に黒い膜が生成しているのが見られたが、掃引ごとに大きくなるピークは、明確には現れなかった。

ピロールが酸化されて重合するのが+1V付近であるのと比較して、pPBP、mPBPは、ともにより低い電位で重合反応を起こしている。特にpPBPでは著しく酸化電位が低下したが、これは、ピロール環はベンゼン環に対して電子供与性であり、パラ置換の場合には、その効果が重ね合わせられるためと考えられる。一方、形成されたポリマーは、パラ体の場合、かなりの導電性を示すので、ピークが掃引ごとに大きくなる挙動を示したと考えられるが、メタ位で置換した場合、それぞれのピロール二量体で切れた形となってしまうため、導電性も低く、ピークの増大傾向も見られなかったと考えられる。観測されたサイクリック・ボルタモグラムを図12に示す。

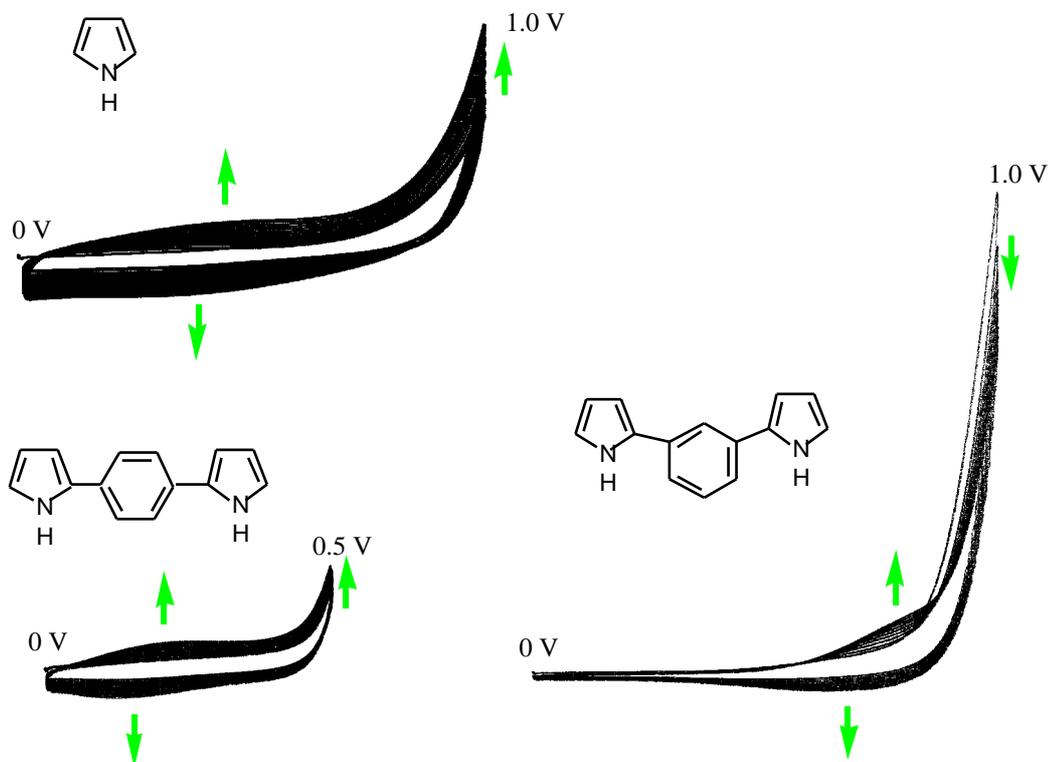


図12 各ピロール誘導体のサイクリック・ボルタモグラム(矢印は経時変化の方向)

電解重合によって得られたポリマー膜は、その磁氣的性質に関心が持たれる。電極表面に付着したポリマー膜をはがし、そのまま室温でESR測定を行ってみたが、ノイズに埋もれるほどかすかなシグナルが見えただけであった。このポリマー膜の入ったサンプル管にヨウ素を固体で加え、室温でESRを観測したところ、ドーブ前よりはシグナルが強くなったものの、まだ強度は小さかった。このESRを低温で観測したところ、100~200mT付近と、450~550 mT付近に、弱くブロードなシグナルは見えたものの、320mT付近には多重項らしきシグナルが見えなかった。

これは、**PMPBP**においてスピン整列が起こっていないことを意味するのであろうか。**PMPBP**のスピン状態について、より慎重な検討を行ったので、次節以下に報告する。

### § 3 - 4 . モノマー分子におけるスピン間相互作用

PMPBPにおけるスピン間相互作用を検討するために、まず、モノマー分子であるmPBPの酸化種のスピン状態をESRスペクトルにより考察した。

【実験】重合反応が起こるのを防止するため、mPBPをポリ塩化ビニルのテトラヒドロフラン溶液に溶かし、これを窒素ガスで乾燥させて薄膜中にとりこんだものを試料とした。これをメノウ乳鉢でヨウ素とすり混ぜてサンプル管に入れ、低温でモノマーの酸化種のスペクトルを測定した。

【結果】測定の結果、図13のようなシグナルが得られた。この場合、ヨウ素酸化により、mPBPのカチオンラジカルおよびジカチオンジラジカルが生成していると考えられる。スペクトルの中心の強いピークはモノカチオンラジカルによるものであり、その肩に出ているピークがジカチオンジラジカルの三重項種によるシグナルであると考えられる。このシグナルは温度を上げると強度が弱くなる上、もともとモノカチオンのピークに埋もれているためCurieプロットはできなかったが、零磁場分裂パラメータが $D=0.251\text{cm}^{-1}$ と解釈できる。

モノマー分子の場合、メタ位のピロール環の両者が共にカチオンラジカルにならないので、ビピロールと比較して酸化が起こりにくいと考えられる。しかし、強度は弱いながらも、三重項種が観測されたことから、メタキシリレン型構造によるスピン整列ができていることが確認された。

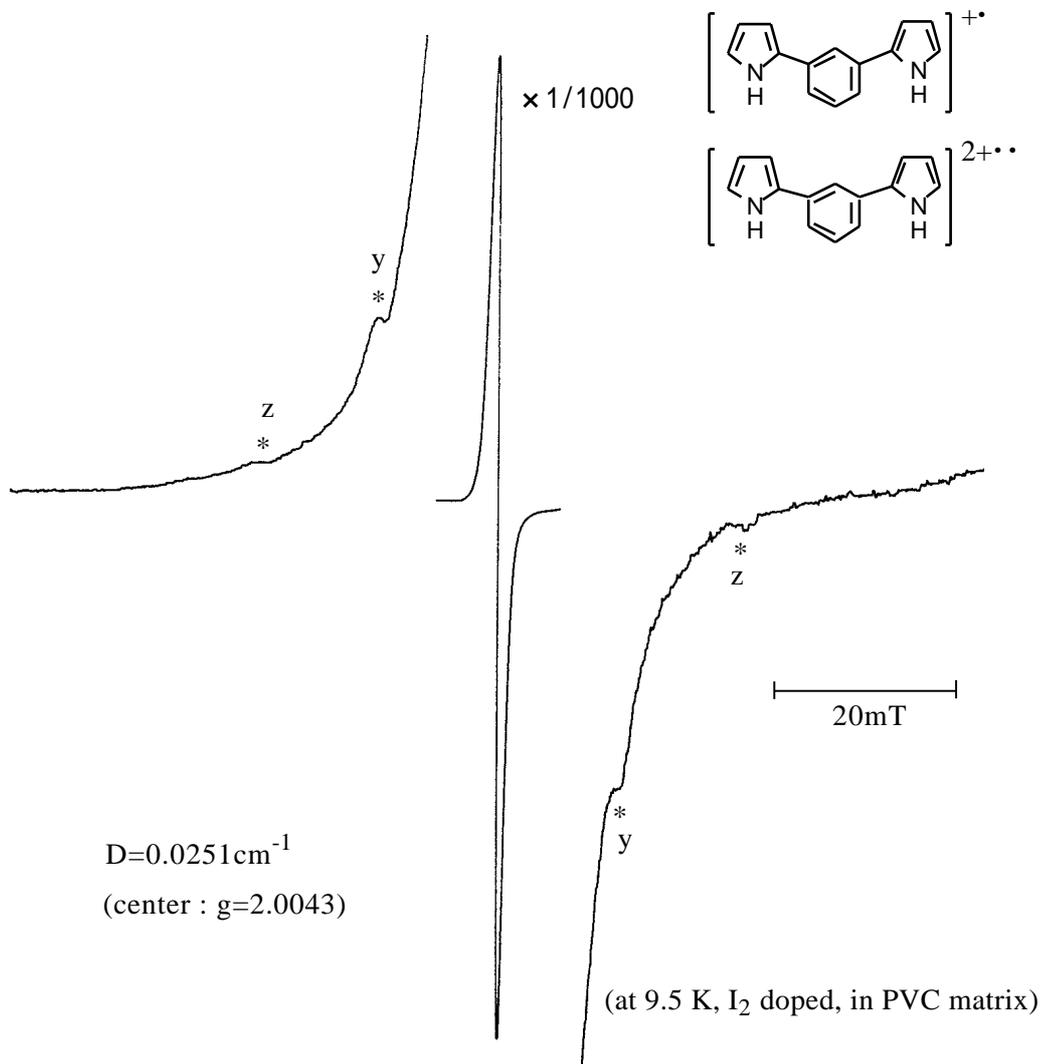


図13 PVCマトリックス中でヨウ素ドーブされたmPBPのESRスペクトル

## § 3 - 5 . ヨウ素酸化重合体のスピン間相互作用

### 1 ) ヨウ素酸化種のESRスペクトル測定

【実験】mPBPの酸化種のESRを測定するため、まず試料をテトラヒドロフラン溶液とし、十分脱気した後、過剰量のヨウ素を加えて酸化した。酸化と同時に重合反応が起こり、ポリマーが形成された。これをそのまま低温にしてスペクトルを観察した。

【結果】重合反応を起こし、さらに過剰なヨウ素がドーブされたmPBPについて得られたESRスペクトルは、図14のようなものであった。このスペクトルを、図13のスペクトルと重ねてみると、ポリマーを生成したもののピークの中に、モノマーのジカチオンラジカルと一致するものがあることが分かる。さらに、図14で多数見えているその他のピークは、モノマーのジカチオンラジカルに相当するピークよりDが小さい三重項種、あるいは高スピン種の重ね合わせであると解釈できる。つまり、図14のスペクトルは、(i)あるベンゼン環の両側に生成したカチオンラジカル間でスピンのそろった状態、および(ii)それより離れたところでスピンのそろった状態、さらに(iii)数個のスピンのそろった状態、のそれぞれに由来するシグナルからなると考えられる。モノマー分子の場合、ピロール環がカチオンラジカルにならないのに対し、重合したものの場合、ビピロールが酸化を受けるため、カチオンラジカルを生じやすくなっていると考えられる。

さらに、160mT付近に見られた、 $M_S=2$ の遷移によるシグナルのピーク強度の温度変化を大まかに調べたところ、図15に示すように温度の逆数にほぼ比例する挙動を示したことから、この高スピン状態が基底状態であると考えられる。

図14に示したスペクトルでは、中心のピーク強度と、他の多重項状態を示すシグナルの強度を比較して、その差が比較的小さいことがわかる。これはモノカチオンラジカルと比較して多重項種が多く存在していることを示唆するものである。ただ、多重項種のシグナルについてはマイクロ波の強度依存性を調べ、飽和が起こらないように注意していたが、中心のピークについてはあまり配慮していなかったため、飽和が起こってしまっていた可能性もある。この中心のピークは、30 K以上では低温ほど強度が強くなったが、それより低温では逆に強度が弱くなった。これは励起二重項状態が、比較的近いエネルギーレベルに存在している可能性も示すものである。

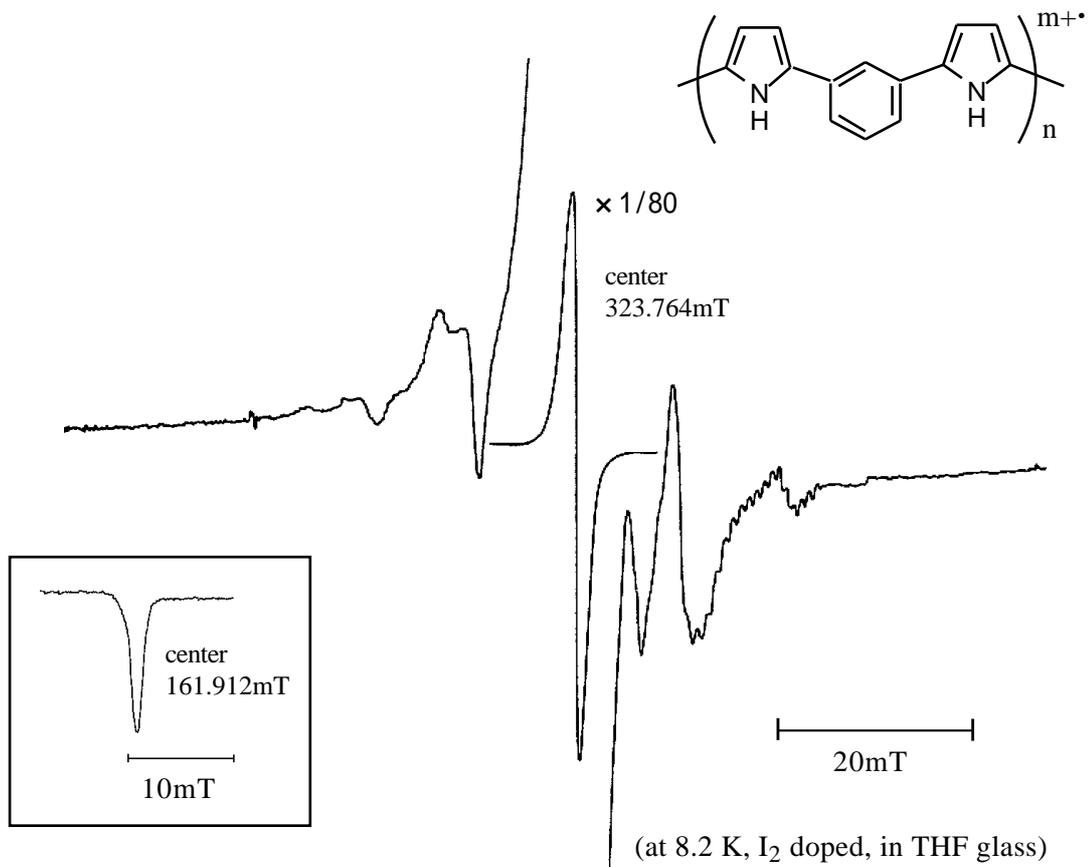


図14 溶液中でヨウ素ドーブされたmPBPのESRスペクトル

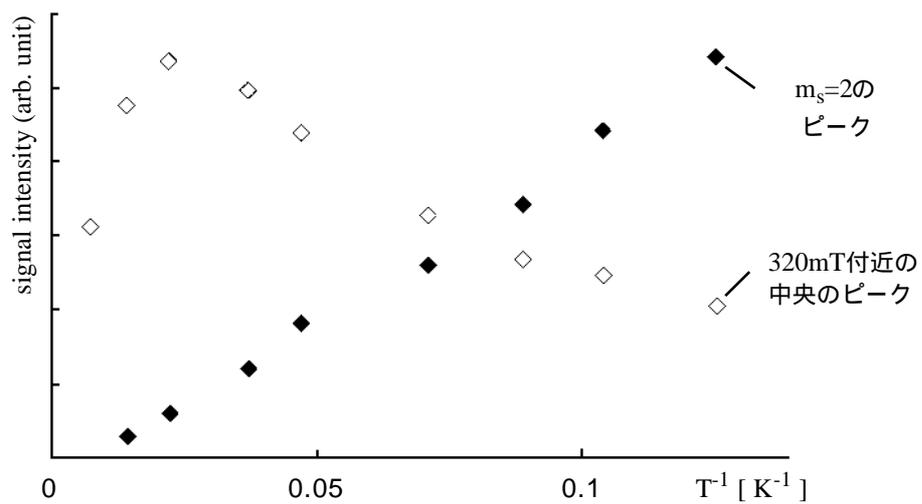


図15 シグナル強度の温度依存性

## 2) ヨウ素酸化種の平均スピン多重度

【実験】ヨウ素酸化種について、SQUID磁束計により、磁化の磁場依存性を調べた。

(i)まず、ESRと同様に、mPBPのテトラヒドロフラン溶液にヨウ素を加えて重合させ、得られたポリマーを空气中で乾燥させて粉末とし、これをサンプルセルに詰めて測定した。(ii)次に、ポリマー粉末をさらに乳鉢でヨウ素とすり混ぜ、これをサンプルセルに詰めて測定した。この両者は、過剰なヨウ素を真空ポンプで引いて除去した後、脱気封管した。(iii)最後に、ヨウ素のテトラヒドロフラン溶液をサンプルセルに入れておき、そこへ試料のテトラヒドロフラン溶液を加えて重合反応を行わせ、窒素ガスフローにより脱気および濃縮を行ったものを溶液のまま脱気封管し、低温にして測定した。

【結果】得られた磁化の磁場依存曲線を、Brillouin関数<sup>31)</sup>

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

の全スピン角運動量Jにスピン多重度を代入したものでフィッティングし、平均スピン多重度を見積もった。

(i)のヨウ素酸化して得られたポリマーを乾燥させて得た粉末の平均スピン多重度は、ESRの結果からの予想に反して、あまり高くなく、1/2にも達しなかった。(ii)のさらにヨウ素ドープした試料では、5KでS=1を少し越えるスピン多重度と見積もられたが、1.8Kではそれより多重度が低くなった。これは、鎖間の反強磁性的な相互作用によって、スピン同士がつぶし合ったためと考えられる。磁化率の温度依存性も、低温側でT値の減少が見られ、反強磁性的相互作用の存在を示した。

鎖間の相互作用を減らすためには、マトリックス中に分散させることが有効と考えられる。そのため、(iii)ではサンプルセルの中で重合反応を行わせ、そのまま凍結した状態で測定した。しかし、生成したポリマーが溶解せず、ゲル状の塊となり、溶液中に分散させることができなかった。このため、得られた磁氣的挙動は、固体での場合とほぼ同じ結果であった。(iii)での結果を図16に示す。

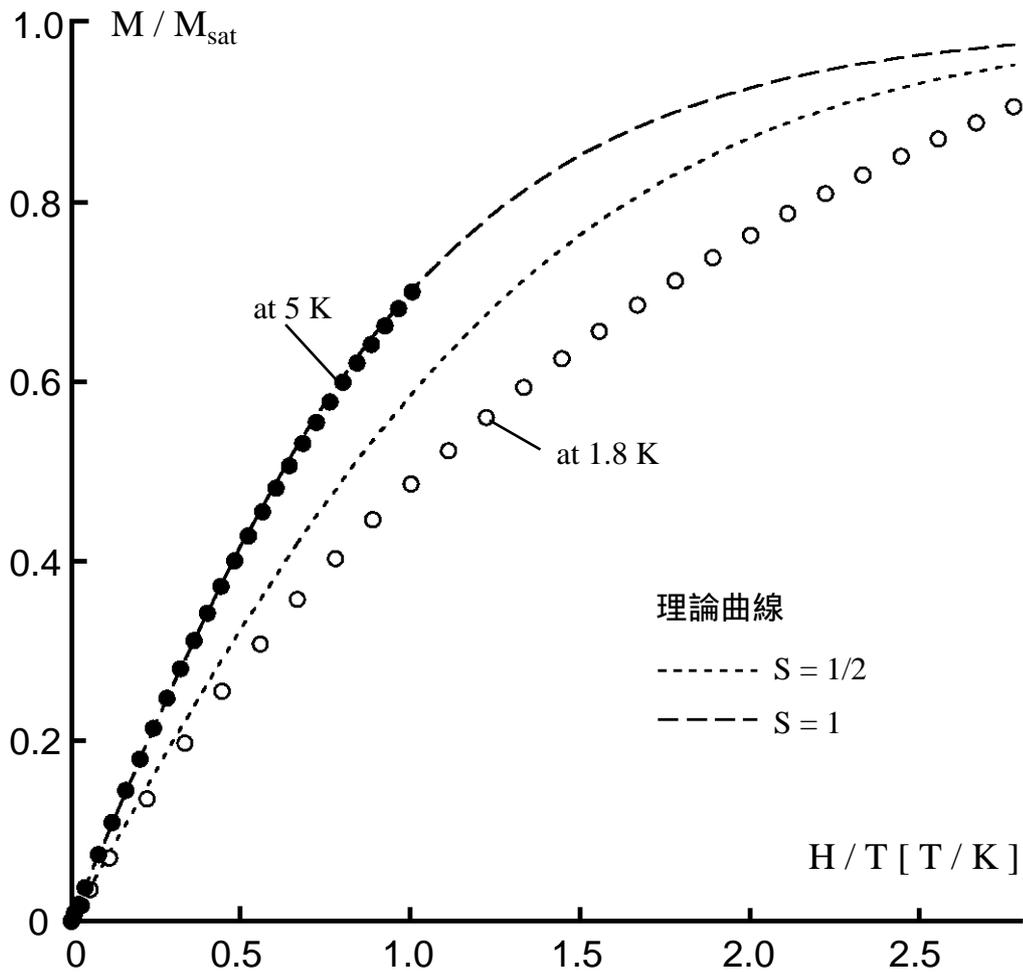


図16 ヨウ素ドーブしたmPBP(iii)の磁化の磁場依存曲線

### 3) ヨウ素酸化試料における反強磁性的相互作用

このように、ヨウ素酸化によって重合させた試料では、 $S=1$ 程度のスピン多重度しか観測できなかった。この理由として、1つには、ドーブが十分でなかったという可能性が考えられる。粉末試料での測定の際には、mPBPの溶液中にヨウ素を加えたが、この場合、重合が起こる場所の周辺には、ヨウ素よりもmPBPが多い状況となっており、生成したポリマーの中にヨウ素が入っていけないという可能性も考えられる。実際、重合させた試料そのものより、それをさらにヨウ素ドーブした試料のほうが高いスピン数とスピン多重度を示したことから、重合したての段階ではドーブが不十分で

あったのだろう。

これに対し、ヨウ素の溶液中にmPBPを加えた場合、重合が起こる場所の周辺には十分ヨウ素がある状況となり、ポリマーのドーブは非常に進むと考えられる。確かに、(iii)では測定時の応答値(EMU)は前者の約10倍となり、スピン数の増加を示したが、スピン多重度自体は変わらなかった。ドーブ不足は、磁氣的相互作用の伝達の上でも決定的な欠陥を生み出す。というのは、スピン整列を実現するためには、不対電子軌道同士が近くに来ることが必要であるが、ポーラロンを生じていないビピロールユニットが間にはさまると、不対電子軌道間が遠くなり、相互作用が小さくなってしまふことが予想されるからである。

別の理由として、生じるポーラロンが不安定であるという可能性も考えられる。最初の粉末試料を作成した時には、重合反応後、試料を室温、空气中で半日近く放置した。これに対し、サンプルセルの中で重合させた場合は、比較的短時間のうちに測定に入った。約10倍のEMUの値の差は、このような操作の違いによって生じた可能性も考えられる。ESR測定の場合には、試料溶液にヨウ素を入れて数秒のうちに低温下としていたのに対し、SQUID測定の場合には、サンプルセル中で重合させた場合にも、重合反応後、濃縮、脱気封管、ホルダへの取り付けを行うまで30分程度必要で、その後、冷却を始めて低温になるまでさらに30分ほどかかってしまう。このため、もし生成したポーラロンが不安定な場合、この1時間ほどの間にスピンの消えてしまう可能性も考えられる。

しかし、おそらく最も大きな要因は、鎖間の反強磁性的な相互作用の存在である。オリゴピロール誘導体において観測されたsinglet-dimerは、室温付近になってようやく励起三重項が見えるようになるので、かなり強い相互作用を持っていると言える。ヨウ素酸化種は、いずれも鎖間の接触が非常に多い状態になっていたため、鎖間の相互作用によってスピンのつぶしあってしまったものと考えられる。

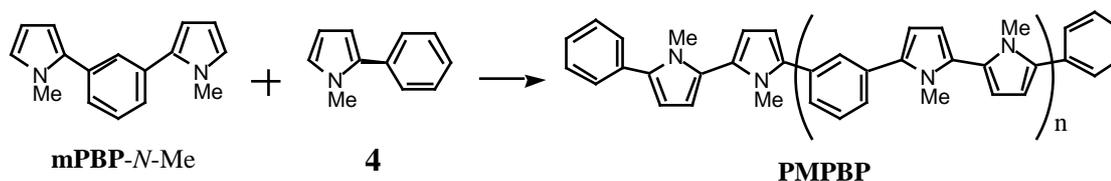
このことから、高いスピン多重度を観測するためには、鎖間を引き離す工夫が必要であることが予想される。そのためには溶媒中に分散させておいて凍結させ、マトリックス中で観測するのが有効であると考えられるので、次に、溶媒に可溶性オリゴマー試料の調製を試みた。

### § 3 - 6 . 電解重合試料における高スピン状態

ヨウ素酸化によって得られたポリマーは、期待したほどスピン多重度が高くなかったが、酸化条件をさらに工夫することにより、高スピン状態の観測を試みた。

#### 1) 電解重合によるオリゴマー試料の調製

【実験】電解重合により、有機溶媒に可溶性オリゴマーを調製することを試みた。重合を途中で止めるため、**mPBP-N-Me**と、ピロール環が片方しかない**4**を混合し、0.1 M  $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$  / クロロホルム溶液中、ネサガラスを電極として、スターラーで攪拌しながら、単1乾電池2本により3Vの電圧をかけて電解重合した。電解時間は30分および4時間で、電解液をそのまま分子ふるい型液体クロマトグラフィ(GPC)にかけて、重合したものの分離を試みた。さらに、電解質溶液に0.02M  $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$  / テトラヒドロフラン溶液を用いて4日間電解を行い、電解液をそのまま濃縮し、後述する磁化率測定に試料に用いた。



【結果】30分および4時間電解したものをGPCで分離したところ、排除限界付近に小さなピークがあり、その後、ごく小さなピークがいくつかあるものの、ほとんどは2種類モノマーのままであることが分かった。しかし、電解時間が30分のものに比べ、4時間のものでは分子量の多いものが増えていた。高分子量のものについては、弱いながらもESRシグナルが観測されたので、オリゴマーを形成したものがカチオンラジカルになっていると考えられる。GPCのチャートに現れた、4時間電解重合を行ったものの分子量分布を図17に示す。

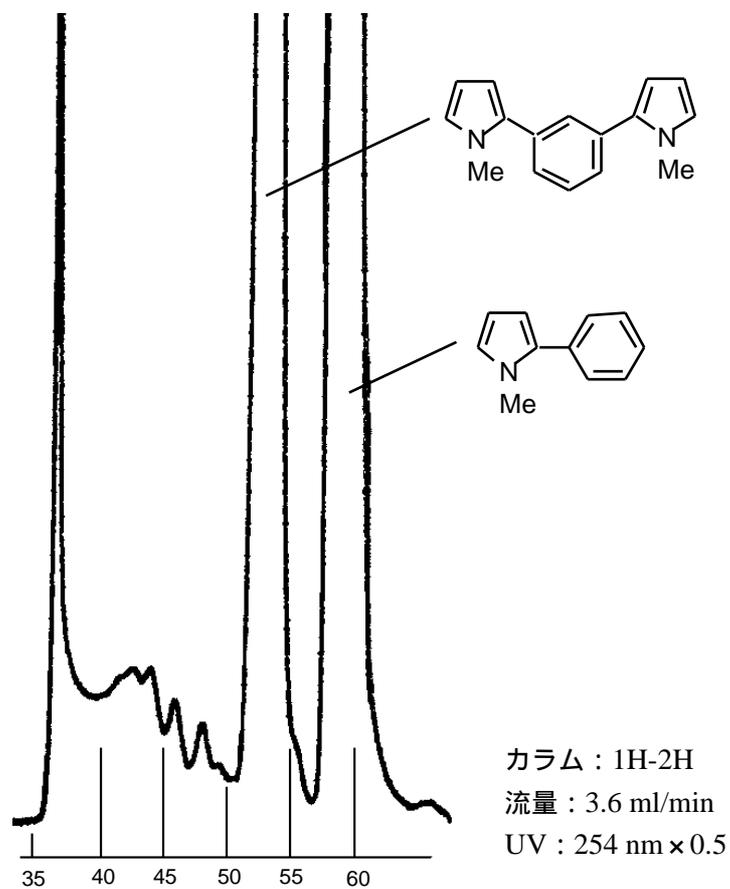


図17 4時間電解重合を行ったものの分子量分布(到達時間・単位:分)

## 2) 電解重合試料の平均スピン多重度

【実験】4日間電解重合したものについて、SQUID磁束計により磁化の磁場依存性を調べた。電解液を窒素ガスフローで脱気・濃縮し、そのままサンプルセルに移して脱気封管し、測定を行った。この測定後、サンプルセルを開け、この中にヨウ素を加えて脱気封管し、測定を行った。得られた磁化の磁場依存曲線を、Brillouin関数でフィッティングし、平均スピン多重度を見積もった。

【結果】電解重合を4日間行った試料の磁化の磁場依存性は、図18に示すような挙動を示した。ヨウ素酸化種に比べると、磁化の値はやや小さいが、5 Kで $S=3/2$ を上回るスピン多重度を示した。図19に示した、磁化率の温度依存性にも見られるように、鎖間の反強磁性的な相互作用は残っており、1.8 Kではスピン多重度が低くなった。この試料に、さらにヨウ素を加えたところ、磁化の値は大きくなったが、磁化の磁場依存性を見ると、スピン多重度が低くなっていた。

図18に示した磁化曲線をよく見ると、磁場の弱い部分での曲線の曲率が、理論曲線と比較して大きくなっていることが分かる。これは、スピン多重度の高いものと低いものが混じっている場合、多重度の高いものは弱い磁場で飽和してしまうのに対し、多重度の低いものは強い磁場にならないと飽和しないため、磁場の弱い領域ではスピン多重度の高いものの影響が大きく現れ、磁場の強い領域では、スピン多重度の低い

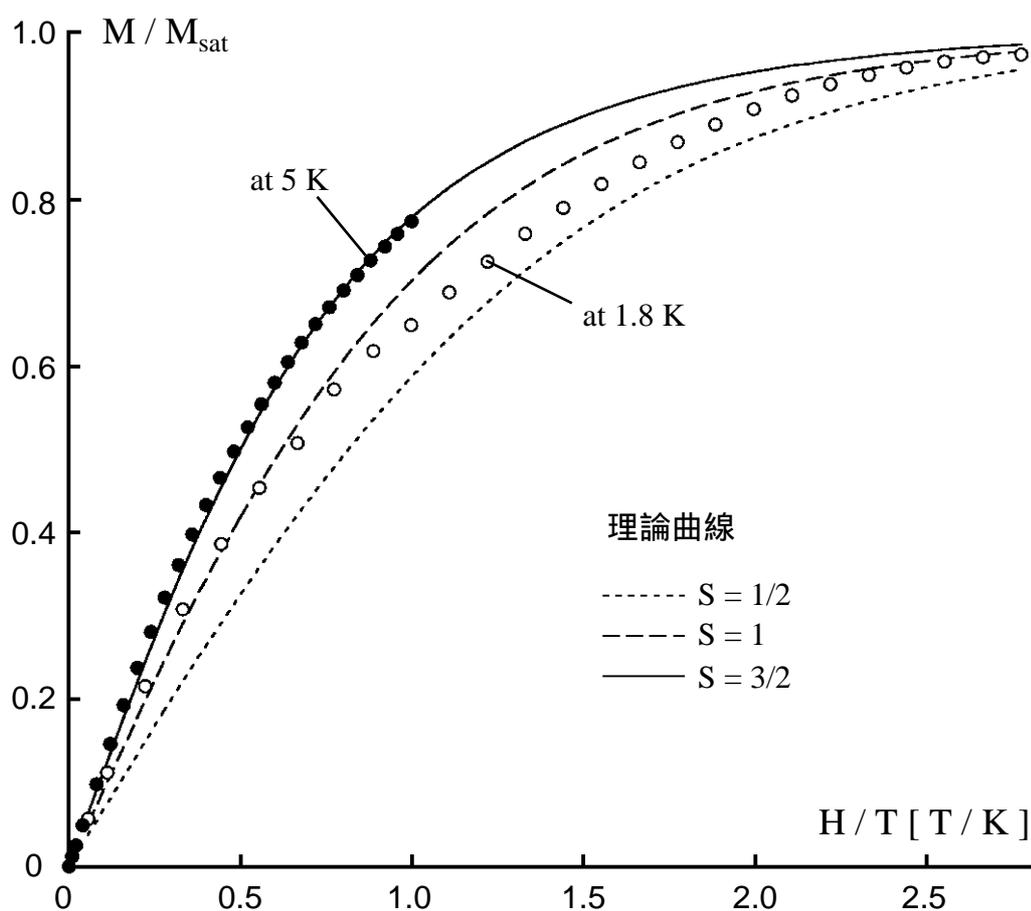


図18 電解重合によって得たPMPBPの磁化の磁場依存曲線

ものの影響が大きく現れることによるものである。このような挙動は、Doughertyらの報告<sup>22)</sup>にも現れている。そこで、図18に示した磁化曲線を、磁場が弱い領域だけに関して理論曲線の曲率と合わせてみた。1.8 Kでの曲線は、温度で規格化した磁場が0.7T/K以下の領域について $S=3/2$ で、5 Kでの曲線は0.5T/K以下の領域について $S=5/2$ で、それぞれフィッティングできることが分かった。このことは、試料中に、かなりスピン多重度の高い成分が生成していることを示唆するものである。

この試料中のスピン数についても検討した。どの程度の重合が起こっているかということは不明であり、最初に用いたモノマーの量も測定したわけではなかったが、およその量を見積もることはできる。図19に示した  $T$  vs.  $T$ プロットの高温側は、ほぼ平坦になっているので、この  $T$ 値を、およそのモノマーのモル数で割ると $\times 10^{-3}$ のオーダーであることが分かる。この結果から、 $S=1/2$ だとしても1%程度しかスピンを生じていないことになる。このように、スピンを生じているサイトの数が少なかったため、鎖間のスピン同士の接触が確率的に小さくなり、鎖内の高スピン状態を反映した状態が観測されたものと考えられる。

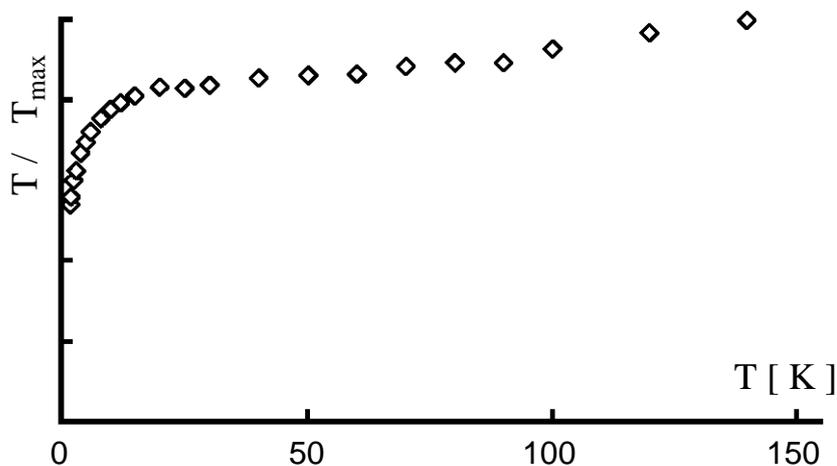


図19 電解重合によって得たPMPBPの磁化率の温度変化

## § 3 - 7 . PMPBPにおけるスピン間相互作用の考察

### 1) PMPBPにおける交換相互作用

PMPBPの場合、ラジカル中心となるのはピピロール部であると考えられる。もし、不対電子軌道がこのピピロール部に局在していると、あまり強い交換相互作用が期待できない。一方、メタキシリレンのように、全体に広がって空間的な重なりを持つ縮退した軌道が形成されていれば、大きな交換相互作用が働くと予想される。そこで、期待されるポリマー骨格の一部を切り出したメタフェニレン-ビス(フェニルピピロール) (mPPBP)について、MOPACにより、半経験的PM3ハミルトニアンを用いたUHF計算を行い、その不対電子軌道の様子を検討した。mPPBPの中性種では、構造最適化により全体がらせん状にねじれた分子構造が得られたが、カチオン種、ジカチオン種については、かなり平面に近づいた構造に最適化された。ジカチオン種では、tripletの指定を入れた場合と入れない場合の両方について計算した結果、tripletのほうがエネルギー的に安定であることが示された。この計算によって得られた、縮退した2つの不対電子軌道の様子を図20に示す。

この2つの軌道は、多くの場所で空間的重なりを持ちながらも直交した軌道であるので、大きな交換相互作用が働くと考えられる。問題は、このような交換相互作用がどこまで延長できるか、ということである。交換相互作用は、電子同士が近づく可能性が大きいほど、大きく現れる。ところが、軌道が広がるにつれ、電子同士が近づく確率が少なくなる。この場合、不対電子軌道が住み分け、一重項となったほうが電子間反発がなくなり、かえって安定となる可能性もある。 共役系を余分に拡張すると、

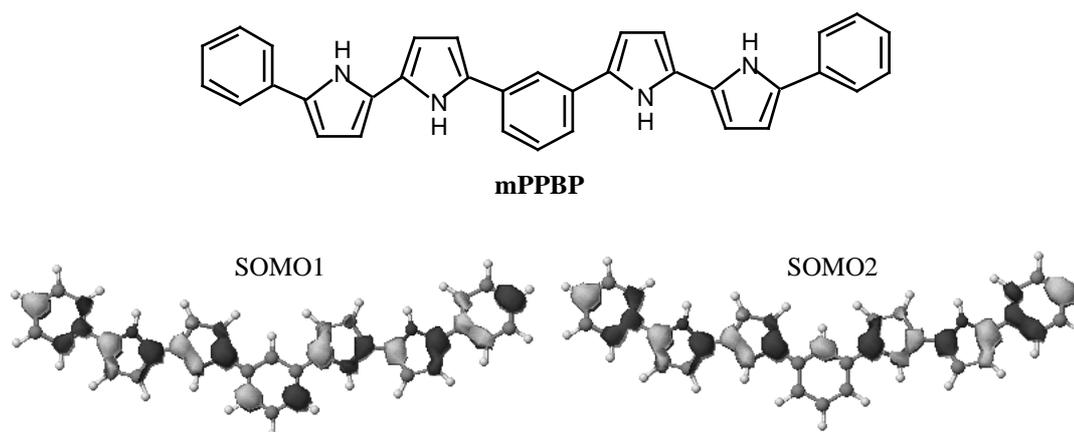


図20 mPPBPの2つの不対電子軌道

不対電子密度が低くなり、さらに不対電子軌道が住み分けた状態を安定化してしまうので、大きな交換相互作用を得ようとするには不利な状況となってしまうだろう。

## 2) 過剰な酸化の可能性

今回の分子設計では、ビピロール部がカチオンラジカルを生じることを仮定している。しかし、もし酸化が過剰に進んだ場合、さらに電子が抜かれて、ビピロール部が閉殻のジカチオンになってしまう可能性も考えられる。これについては、末端がベンゼン環でふさがれたオリゴピロール誘導体で、その酸化電位がピロール環の数とどう関係するかということが調べられている<sup>12)</sup>。これによると、ビピロールは第1酸化電位が+0.37V(vs. SCE)、第2酸化電位が+1.05Vである。酸化のしかたを工夫すれば、閉殻のジカチオンとなってしまう可能性は低いであろう。

## 3) 共役系のねじれとスピン間相互作用

ラジカル部位をメタフェニレンで連結しながらも、基底状態が一重項になった例がいくつか報告されている<sup>32-34)</sup>。これは、結合のねじれによって、共役系が切れてしまうようになると、電子系を通じた強磁性的な相互作用が弱くなり、場合によっては、結合を通じて反強磁性的な相互作用が生じてしまうためであると説明されている<sup>35)</sup>。ねじれの原因はおもに立体反発の影響であるが、電子系のトポロジーを利用してスピン整列を行おうとする場合、このようなことに注意する必要がある。ベンゼン環のメタ位にピロール環が配されているPMPBPでは、両者の間の立体反発は小さく、ねじれの影響は小さいと考えられるが、さらに修飾をほどこす場合には問題となる可能性がある。

## 4) より高いスピン多重度を実現するための構想

これまでのところ、mPBPの重合によって得られたPMPBPでの平均スピン多重度は $S=3/2$ 程度にとどまっている。これだけでも、自己集合化によって高スピンポリマーを形成する能力を持つ分子としてのmPBPの評価は可能だが、さらに高いスピン多重度を実現するにはどのようなことが必要であろうか。

あまり高いスピン多重度が得られていない最大の原因は、鎖間の反強磁性的な相互作用の存在であると考えられる。鎖内で強い交換相互作用によりスピンをそろえたとしても、この力は、距離が遠くなるほど弱くなっていく。その分、鎖間の影響が大き

なくなってくるわけで、どこかで鎖内の相互作用が鎖間の相互作用に負けてしまう。この鎖間の影響を減らすために、ガラス中に分散させることを§ 3-6 で試みたが、オリゴピロールのカチオンラジカルは、溶液中でも会合してしまう<sup>12)</sup>ことから、おそらく鎖間を引き離すためには有力な手段になっていなかったと考えられる。

これを解消するためには、(i)かさ高い置換基の導入、(ii)かさ高いカウンターイオンの使用、などが考えられる。特に、かさ高い置換基をつけることは、ポリマーの溶解度が増し、重合度の高いものもガラス中に分散させることができるようになる効果も期待される。ただ、前項でふれたように、あまり結合にねじれを生じさせるような置換基は望ましくないので、長いアルキル基などが適当であると考えられる。

もっと積極的な方法として、ベンゼン環のメタ位だけでなく、1,3,5-位にピロールを組み込んだ1,3,5-トリス(1*H*-ピロール-2'-イル)ベンゼン(1,3,5-**TPB**)を用いることが考えられる。この場合、相互作用が2次元に展開されるので、1次元の場合に比べて、どこかでスピンを反転させることが困難になり<sup>4b)</sup>、全体でスピンのそろいやすくなると考えられる。最後にこの1,3,5-**TPB**の集合化のイメージを示して、この章を閉じることとする。

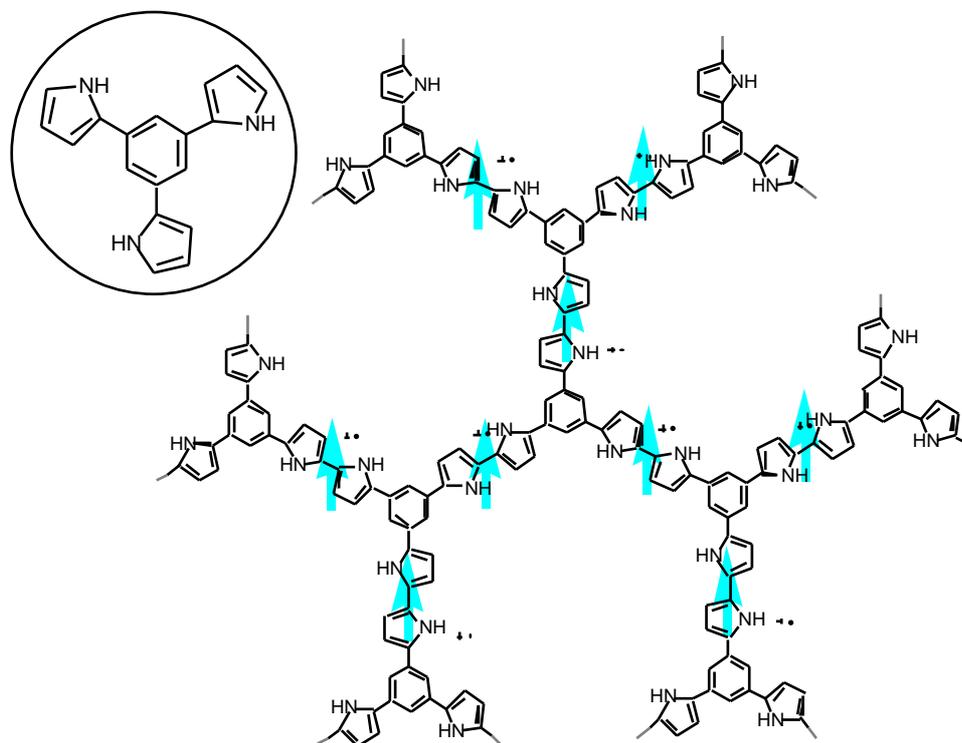


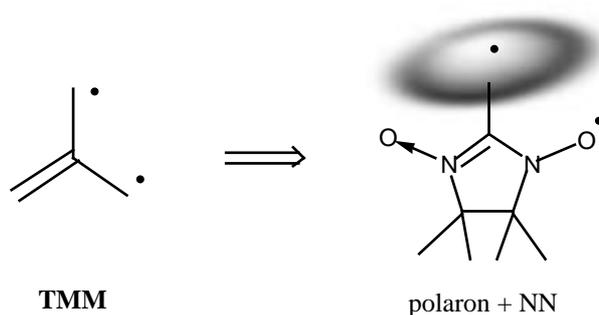
図21 1,3,5-**TPB**の集合化による2次元ポーラロン型高スピンポリマーの生成のイメージ

## 第4章

# ニトロニルニトロキシドを 置換基として有するピロール誘導体 におけるスピン整列

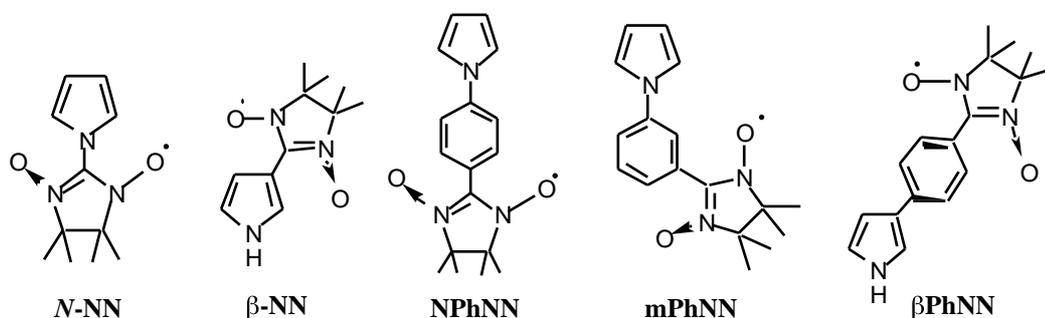
### § 4 - 1 . ニトロニルニトロキシドを置換基として有するピロール 誘導体の設計と合成

第2章でも述べたように、トリメチレンメタン(TMM)型構造は、スピン整列を考察する上で最も基本的かつ重要なものである。このようなTMMを、さらに多様な物性を示し得る系に拡張する上で、アリルラジカルとメチルラジカルを組み合わせた系であると捉え直した。安定ラジカルとして知られるニトロニルニトロキシド(NN)は、アリルラジカルに類似した骨格を持つので、この試みの上で有用な基本構造である。このNNに、本研究で注目しているポーラロンを組み合わせるとTMM型構造とすることは、果たして可能であろうか。基底状態三重項となるTMMは3回対称軸を持ち、この対称性を崩すと、計算上、基底状態が変わってしまうという予想もされている<sup>36)</sup>。



そこで、ポーラロンを担う部位となるピロール骨格とNNを種々の置換様式で組み合わせ、どのような場合にポーラロンとNNの不対電子の間でスピン整列が起こるかということを検討することとした。そのための基礎的研究として、まずピロールに直接NN

を組み込んだ分子を設計した。ピロールの重合反応が 2,5-位で起こるので、2,5-位の空いた置換体を用意することとし、ピロールの窒素原子上にNNを組み込んだ 1-pyrrolylNN (*N*-NN)、および 3-位にNNを組み込んだ3-pyrrolylNN ( $\beta$ -NN)を設計した。また、ベンゼン環を間にはさんだ場合、トポロジー的な効果によって、電子状態が変化する可能性が考えられる。そこで、ピロールの窒素原子上にベンゼン環をはさんで、そのパラ位にNNを置換した 4-(1'-pyrrolyl)phenylNN (**NPhNN**)、およびメタ位にNNを置換した 3-(1'-pyrrolyl) phenylNN (**mPhNN**)、さらにピロールの 3-位にベンゼン環をはさみ、そのパラ位にNNを置換した4-(3'-pyrrolyl)phenylNN ( $\beta$ **PhNN**) も合成し、その効果を検討することとした。



このようなピロールNN誘導体が重合反応を起こせば、導電性を持ったポリピロールが形成されることが期待される。その場合、導電性と磁性が共存した系となり、興味ある物性が発現する可能性がある。無機物質の場合、原子間を自由に動き回る遍歴電子によって原子上に集積されたスピンの整列される機構が考えられている。また、分子性結晶中に伝導電子と局在スピンの共存する系を構築させ、二重交換相互作用に基づいたスピン整列を行う、「有機磁性金属」の実現を目指した研究が注目を集めるようになっている<sup>37)</sup>。ここでの試みは、そのための基礎的知見を得るのに有効であると期待される。

## 1) *N*-*NN*の合成

*N*-*NN*は、ピロールと2-ブロモ-ニトロニルニトロキシド(**BrNN**)の反応により合成した(図22)。

**BrNN**は以下の手順で合成した。氷浴中で、2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**)<sup>38)</sup>水溶液にホルムアルデヒド水溶液を加えて反応させ、メタ過ヨウ素酸ナトリウム水溶液で酸化することにより<sup>39)</sup>、2-ヒドロ-ニトロニルニトロキシド(**H-NN**)の赤色結晶を得た。この**H-NN**に、四塩化炭素溶液中でピリジンおよび臭素を反応させ<sup>40)</sup>、カラムクロマトグラフィで精製することにより、赤紫色の**BrNN**を得た。

ピロールと**BrNN**を*N*-位で反応させるために、まずジメチルホルムアミド(DMF)中でピロールに水素化ナトリウムを作用させてアニオン化<sup>41)</sup>しておき、これに**BrNN**のDMF溶液を加えた。反応はすみやかに進行し、青色の生成物が得られた。カラムクロマトグラフィによる精製で、青色の*N*-*NN*、およびオレンジ色の1-pyrrolyl iminyl nitroxide (*N*-**IN**)<sup>42)</sup>が得られた。*N*-*NN*はジエチルエーテル溶液中から蒸発法により結晶を得た。

## 2) $\beta$ -*NN*の合成

$\beta$ -*NN*は、ピロールから文献<sup>42)</sup>に従って3-ホルミルピロール(**11**)を合成し、アルデヒドから*NN*誘導体を合成する常法<sup>43)</sup>に従って生成させた(図23)。

**11**の合成は以下の手順で行った。ポイントは、反応性の高い位(2,5-位)への置換を防ぐため、窒素原子上をかさ高いトリイソプロピルシリル基で保護した点である。保護基なしでその次の反応を行った場合には2-ホルミルピロールが得られる<sup>44)</sup>。まずDMF中でピロールに水素化ナトリウムを作用させてアニオン化しておき、トリイソプロピルシリルクロリドと反応させることにより、1-トリイソプロピルシリルピロール(**9**)を得た。DMFをオキサリルクロリドと反応させて得た Vilsmeier-Haack 試薬に**9**を加えたところ、Vilsmeier-Haack 試薬の置換と同時に、トリイソプロピルシリル基の脱離が起こり、*N,N*-ジメチル-ピロール-3-イミニウムクロリド(**10**)<sup>45)</sup>が得られた。**10**を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解して、**11**を得た。

**11**と2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**)をメタノール中で反応させ、二酸化鉛で酸化して得た生成物をカラムクロマトグラフィで精製し、青色の $\beta$ -*NN*およびオレンジ色の3-pyrrolyliminyl nitroxide ( $\beta$ -**IN**)<sup>46)</sup>を得た。 $\beta$ -*NN*はジエチルエーテルから蒸発法により結晶を得た。

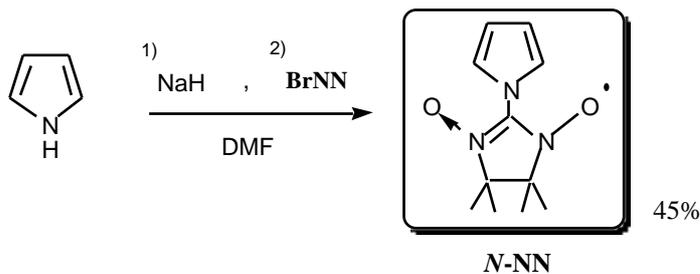
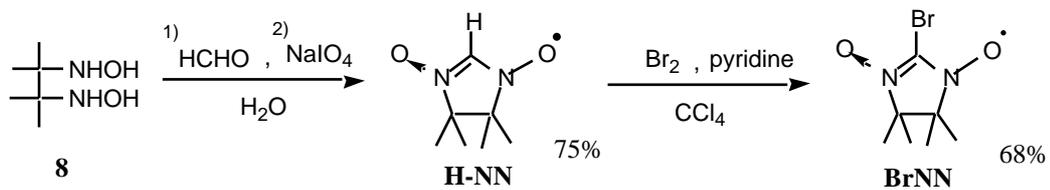


図22 N-NNの合成

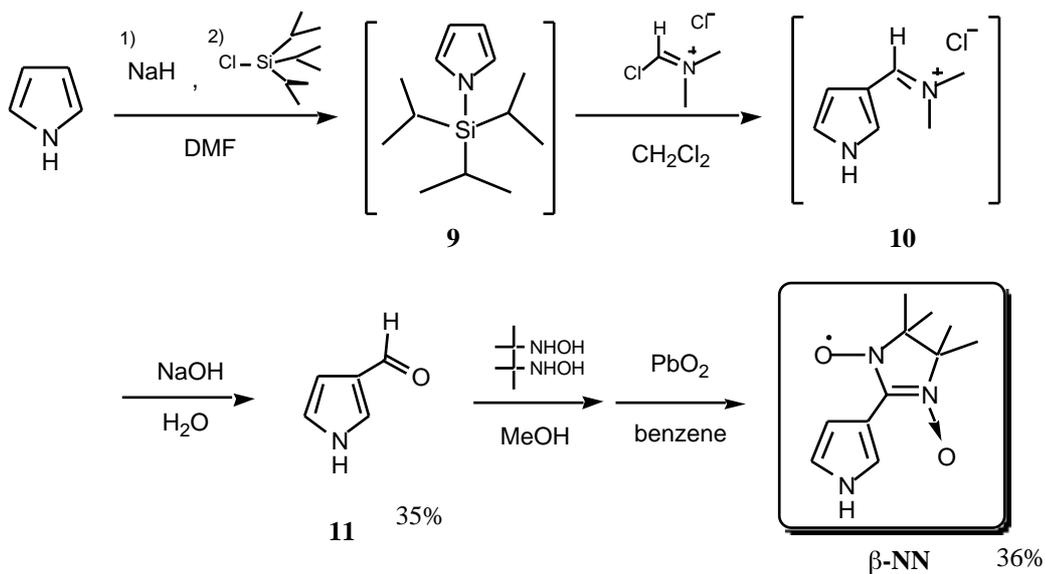
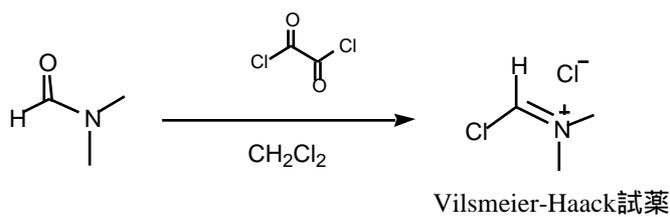


図23 β-NNの合成

### 3) NPhNNの合成

NPhNNの合成は、4-(ピロール-1'-イル)安息香酸(**12**)から行った。**12**をテトラヒドロフラン(THF)中で水素化リチウムアルミニウム(LAH)で還元<sup>45)</sup>して4-(ピロール-1'-イル)ベンジルアルコール(**13**)とし、これをジクロロメタン中でクロロクロム酸ピリジニウム(PCC)で酸化<sup>46)</sup>して4-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(**14**)を得た。以後はアルデヒドからニトロニトロキッド誘導体を合成する常法<sup>43)</sup>に従い、**14**を2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**)とメタノール中で反応させ、二酸化鉛で酸化した。このとき、酸化する前に反応液の一部を濾過して、析出してきた環状ヒドロキシルアミン前駆体2-(4'-(ピロール-1'-イル)フェニル)-1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルテトラヒドロイミダゾール(**15**)を得た。酸化生成物をカラムクロマトグラフィで精製し、青色のNPhNNを得た。NPhNNはテトラヒドロフラン溶液中から蒸発法により結晶を得た。

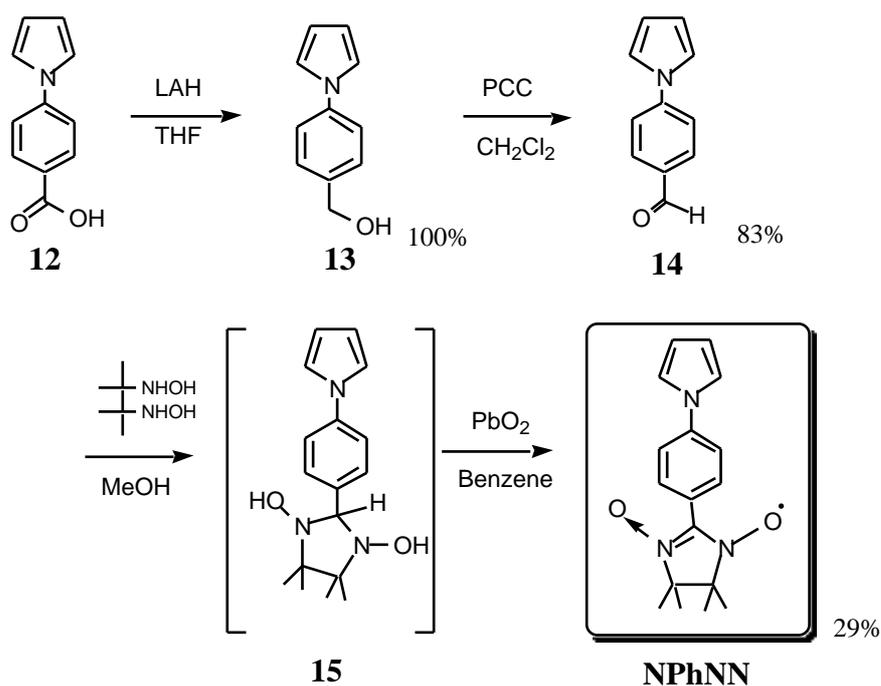


図24 NPhNNの合成

#### 4) mPhNNの合成

mPhNNの合成は、まずピロール環を組み立てる段階から出発した。オルト置換フェニルピロールの合成例<sup>47)</sup>を参考に、2,5-ジメトキシテトラヒドロフランと3-ブロモアニリンを酢酸中で加熱することにより、1-(3'-ブロモフェニル)ピロール(16)を得た。THF中、16に*n*-ブチルリチウムを作用させ、ジメチルホルムアミドと反応させることにより、3-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(17)とし、常法<sup>43)</sup>に従って2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(8)と反応させ、二酸化鉛で酸化して青色のmPhNNを得た。mPhNNはジエチルエーテル溶液中から蒸発法により結晶を得た。収率が低いのは、まだ反応条件を検討中のためである。

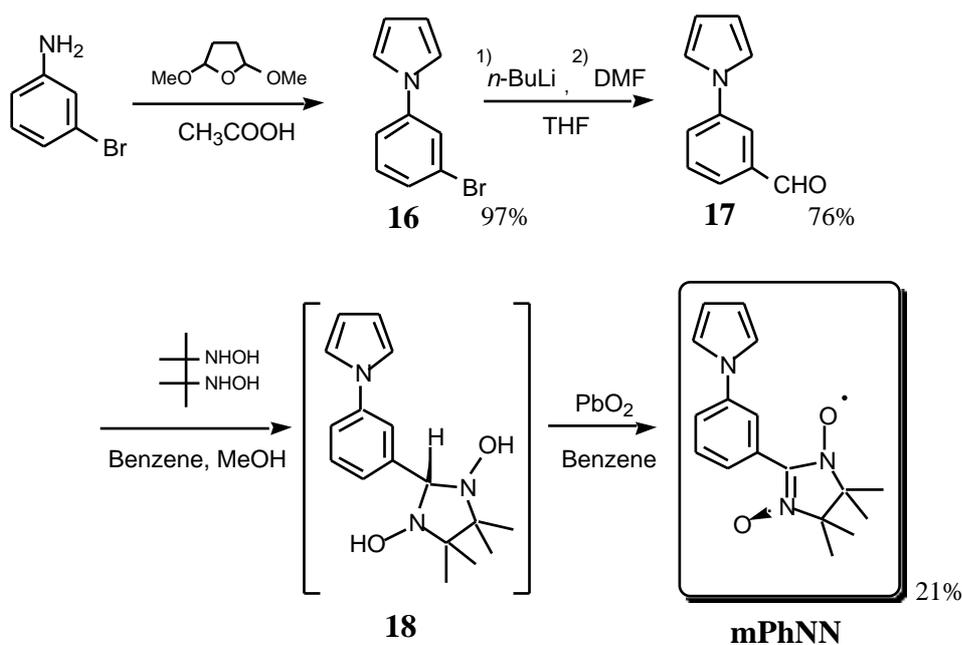


図25 mPhNNの合成

## 5) $\beta$ PhNNの合成

$\beta$ PhNNの合成は、 $\beta$ -NNの場合と同様に、ピロールの窒素原子上をかき高いトリイソプロピルシリル基で保護する段階から出発した。まずDMF中でピロールに水素化ナトリウムを作用させてアニオン化しておき、トリイソプロピルシリルクロリドと反応させることにより、1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(9)を得た。この後、すぐにリチオ化を行おうとすると保護基が外れてしまう<sup>42)</sup>ので、先に*N*-プロモこはく酸イミド(NBS)によるプロモ化を行った。この場合、温度が高いと2-プロモ-1-(トリイソプロピルシリル)ピロールと3-プロモ-1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(19)の混合物が得られるが、低温で反応を行うと19が選択的に得られる<sup>42)</sup>。これを*n*-ブチルリチウムによってリチオ化し、塩化トリブチルすずと反応させて3-(トリブチルチン)-1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(20)とした後、パラジウム触媒を用いて4-プロモベンズアルデヒドとカップリングさせたところ、4-(1'-(トリイソプロピルシリル)ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(21)が得られた。さらに、テトラブチルアンモニウム・フルオリドでトリイソプロピルシリル基を外し、4-(ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(22)を得た。22を2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(8)と反応させたところ、環状ヒドロキシルアミン前駆体2-(4'-(ピロール-3"-イル)フェニル)-1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルテトラヒドロイミダゾリジン(23)が反応液中から析出してきたので回収した。23を二酸化鉛で酸化して $\beta$ PhNNを得た。 $\beta$ PhNNは徐々に前駆体である23に戻ってしまう傾向にあったが、逆に23を溶液にしておくと、そのままで $\beta$ PhNNを生成した。 $\beta$ PhNNはテトラヒドロフラン溶液中から蒸発法により結晶を得た。

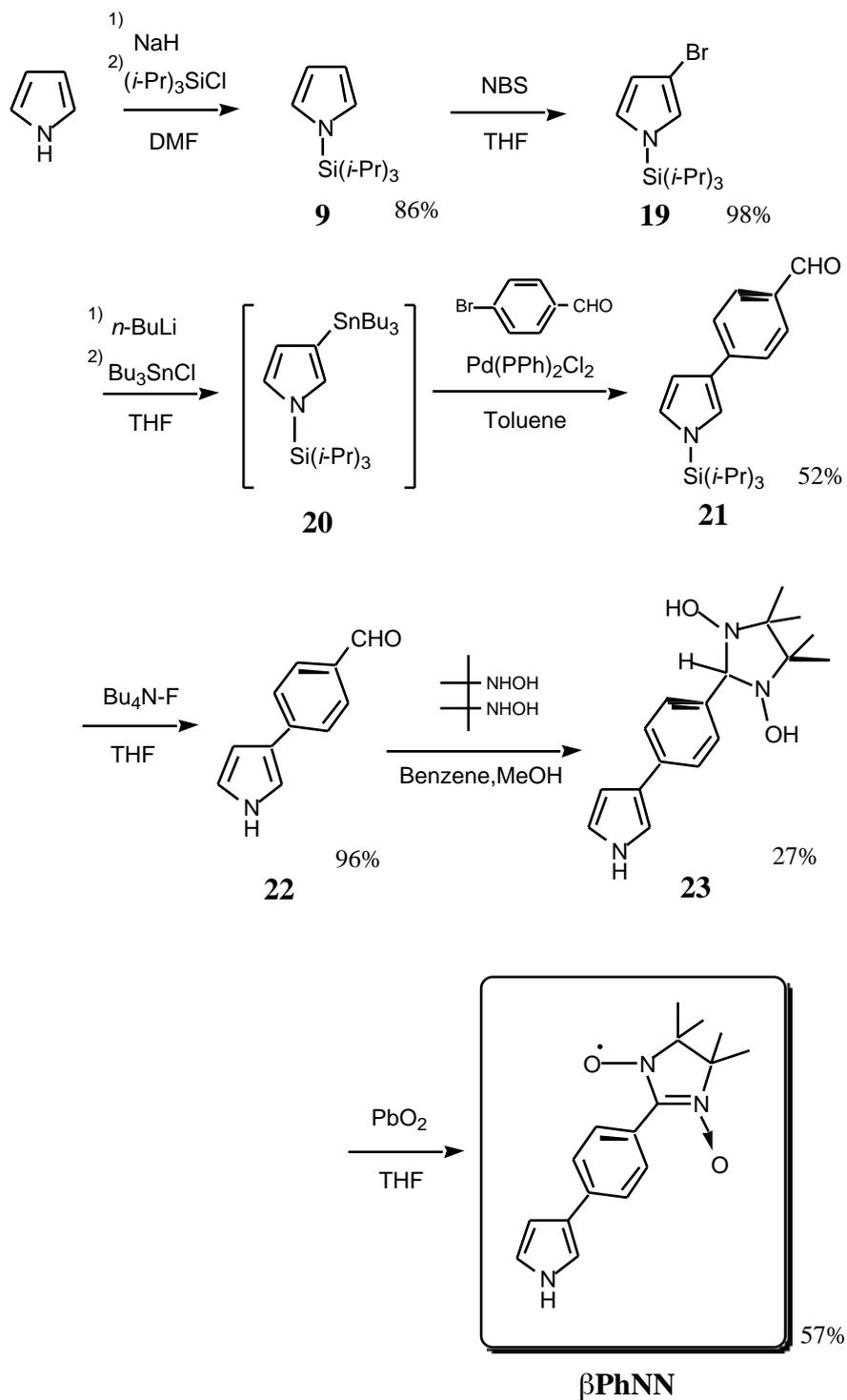


図26 βPhNNの合成

## § 4 - 2 . ピロールNN誘導体の構造

ピロールにラジカル部位を組み込むことによって、ピロール本来の性質にかなり変化が現れることが予想される。また、反応性が高く、電子供与性の強いピロールと連結されることによって、ニトロニルニトロキシドの性質が失われていないかということも確認する必要がある。まず、合成したNN誘導体の不対電子の状態を調べるため、室温でベンゼン溶液中のESRスペクトルを測定した。また、4軸X線回折装置により結晶構造を解析し、中性分子の構造について検討を加えた。

### 1) 中性分子の不対電子の状態

*N*-NN、 $\beta$ -NNについて溶液中のESRスペクトルを測定したところ、いずれもNN誘導体に特徴的な5重線のスペクトルが得られた(図27)。これは等価な2個の窒素原子による超微細構造と考えられ、その分裂幅から、各窒素原子上の不対電子分布はそれぞれ約1/4であると見積もられる。ドナー性のある分子にラジカル部位を組み込んだ場合、ドナー母骨格からラジカル部位への電子移動が起こり、母骨格のカチオンラジカルと元ラジカル部位の閉殻のアニオンを生成してしまう可能性も考えられるが、*N*-NN、 $\beta$ -NNともに、NNの構造が保たれていることが示された。

NNの 位にピロールの窒素原子が直結している*N*-NNでは、このピロールの窒素原子による超微細構造が見られる可能性もあったが、実際のスペクトルには現れなかった。また、両者とも、ピロール環のプロトンによる分裂も見られなかったため、不対電子軌道の非局在化はほとんどないと言える。

*N*-NNのスペクトルには小さなピークがいくつか見られるが、これは*N*-INに由来するものと考えられる。*N*-NNは何度精製を行っても、ある割合で*N*-INを生成してしまい、さらに、同定はできていないが、IRでカルボニル基の存在を示すものへ分解し、さらに分解して蒸発(昇華)していくことが分かった。このように不安定な*N*-NNと比較すれば、 $\beta$ -NNは安定であった。

なお、*N*PhNN、*m*PhNNおよび $\beta$ PhNNも等価な2個の窒素原子による五重線の超微細構造を示したので、NN特有の不対電子構造は保たれていると考えられる。

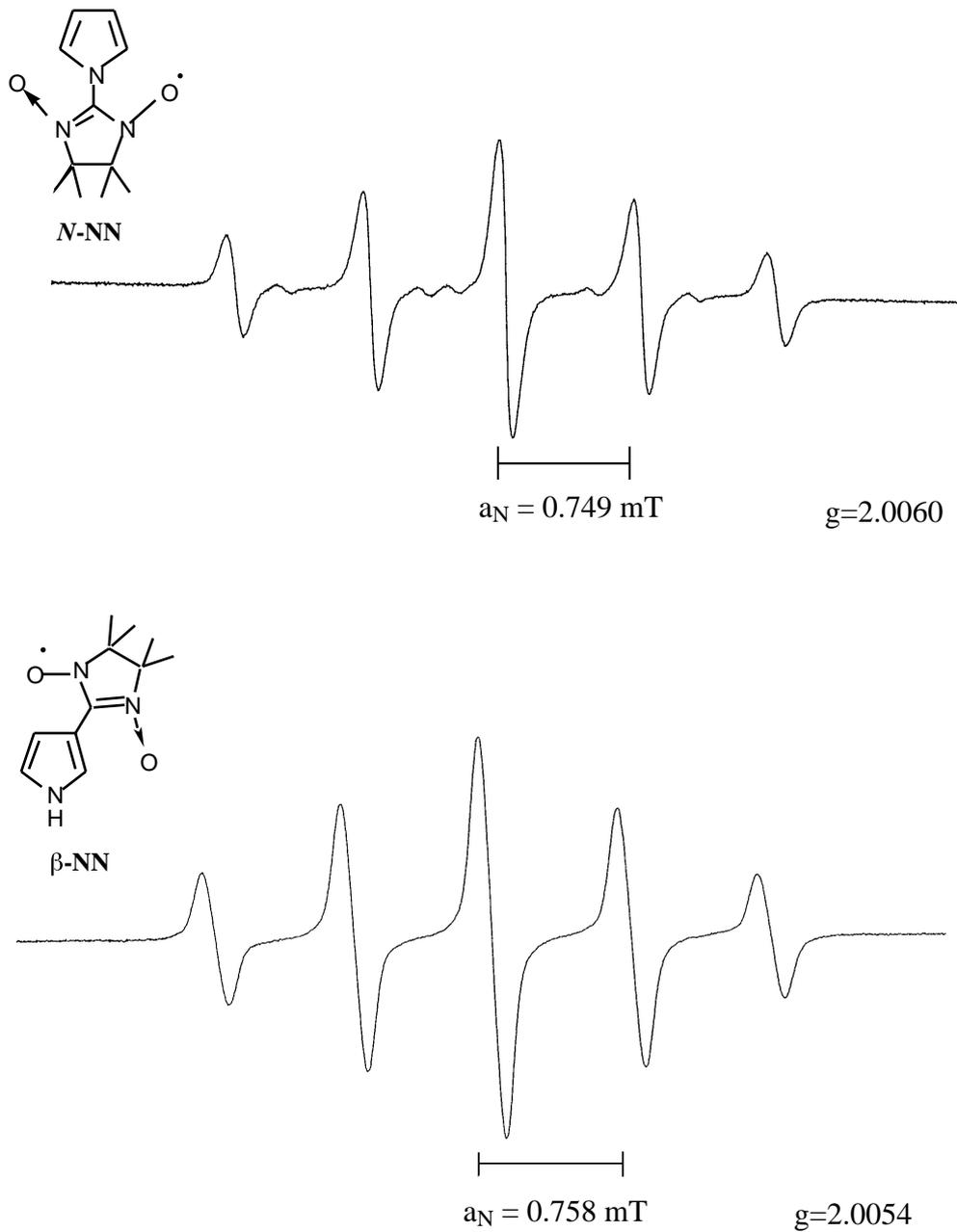


図27 N-NN,  $\beta$ -NNのベンゼン溶液のESRスペクトル

参考 NPhNN :  $g = 2.0060$ ,  $a_N = 0.764 \text{ mT}$   
 mPhNN :  $g = 2.0062$ ,  $a_N = 0.735 \text{ mT}$   
 $\beta$ PhNN :  $g = 2.0055$ ,  $a_N = 0.707 \text{ mT}$

## 2) X線構造解析による中性分子の構造

まず、ピロールに直接NNを組み込んだ誘導体について検討した。ピロール部分に注目し、それぞれの結合距離、結合角を比較すると図28のようになる。

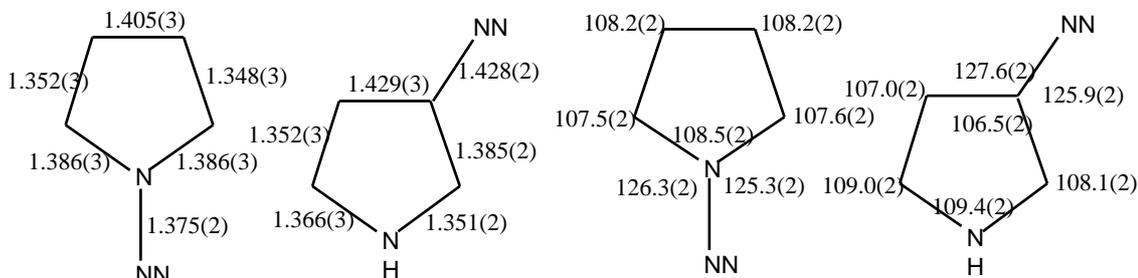
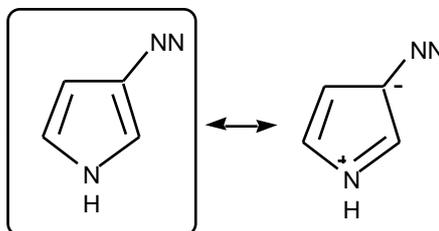


図28 各誘導体のピロール部分の結合距離および結合角  
(左から、N-NNの結合距離[単位:Å]、β-NNの結合距離[単位:Å]、N-NNの結合角[単位:度]、β-NNの結合角[単位:度])

ピロール環の結合交替は、N-NNの場合、ピロールの構造式を書く場合に予想されるように、2位と3位の炭素原子間が短く、4位の炭素原子同士の間が長くなっている。また、窒素原子から両側の2位の炭素原子への距離も等しい。これに対し、β-NN-の場合、2位と3位の炭素原子間がのび、窒素原子と2位の炭素原子間が短くなっている。これは、ラジカル部位の導入によって、ピロール環上の電子状態がかなり変化していることを示し、極端に書けば、右図のように窒素原子と2位の炭素原子の間に二重結合を書き、2位と3位の間は単結合にしてしまう、ということも可能である。



各誘導体のニトロニルニトロキッド部分での結合距離は図29のようになっている。

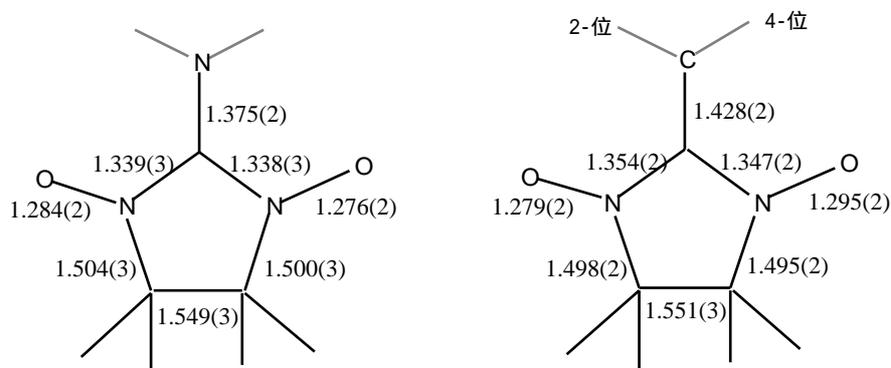


図29 各誘導体のニトロニルニトロキッド部分の結合距離 (左:N-NN、右:β-NN [単位:Å])

*N*-NNの場合、中心のアリル型の部分は等価になっているが、N-O部分には左右で差が生じている。結合が長くなっているほうのN-Oの近くには、別の分子のN-O部分が出来ているため、その影響が出ていることが予想される。これに対し、 $\beta$ -NNの場合、O-N-C-N-Oの部分すべてに結合交替が生じている。結晶中では $\beta$ -NNのN-O部分の酸素原子に、別の分子のピロール部分のN-Hが水素結合を形成しており、その影響で結合交替が生じたものと考えられる。溶液中のESR測定の結果では、少なくとも溶液中では2個の窒素原子は等価であると考えられるので、この結合交替は、結晶中の周囲の環境によるものであろう。

次に、ピロール環とニトロニルニトロキシドの共役系のつながり具合を検討するため、両者の平面性を比較して、図30に示す。

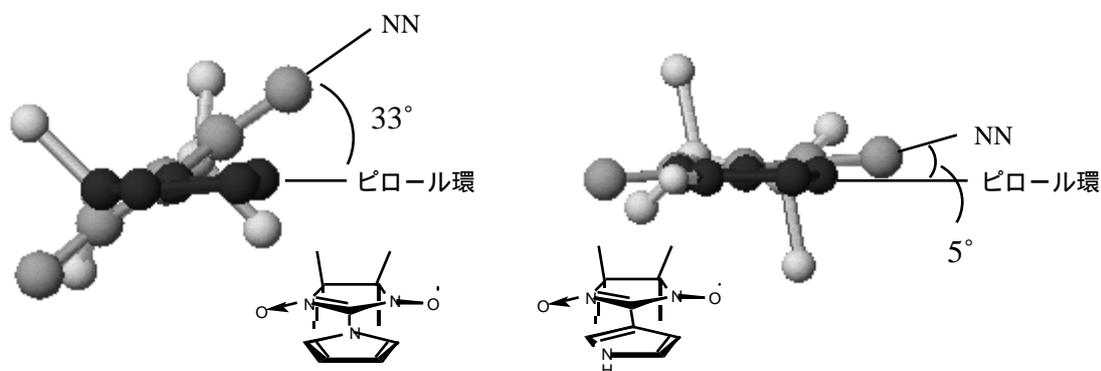
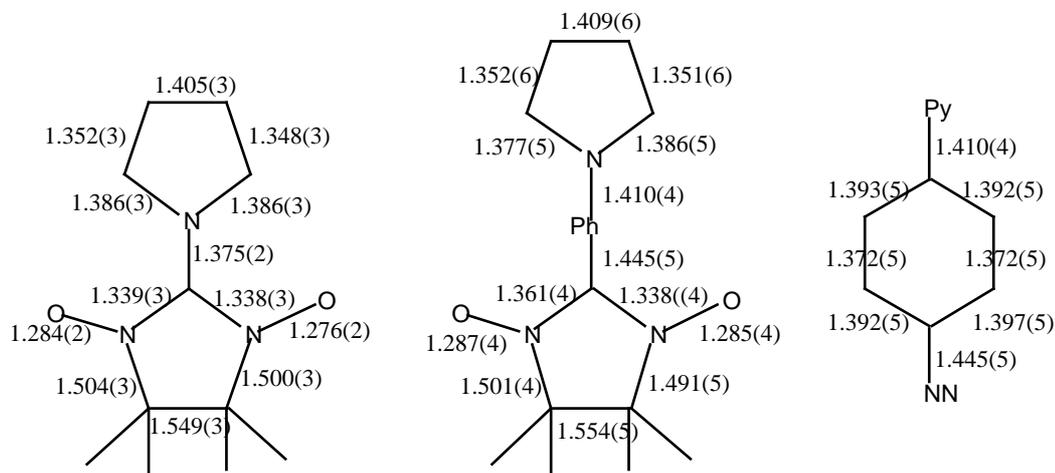


図30 *N*-NN(左)、 $\beta$ -NN(右)におけるピロール環とニトロニルニトロキシドのねじれ角

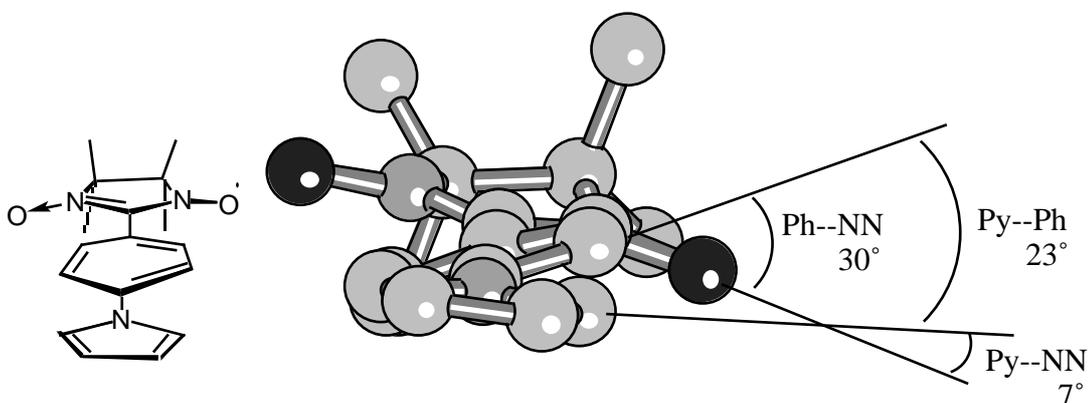
この図は、それぞれの分子のピロール環側から、ニトロニルニトロキシドをまっすぐ見た形になっている。図に示した角度は、ニトロニルニトロキシドの2つの酸素原子と、ピロール環の2位の2つの炭素原子の間の2面角の大きさである。この図を見てもすぐ分かるように、*N*-NNは平面から大きくずれているのに対し、 $\beta$ -NNはほぼ平面にのっている。 $\beta$ -NNの場合、この図の右上の方向から他の分子のピロール部位のN-Hが、酸素原子との間で水素結合を形成しており、これによって右側が上に引っ張られていると考えられるので、この影響がなければもっと平面性がよくなることもありうるだろう。一般に、ニトロニルニトロキシド誘導体では、ニトロニルニトロキシドと置換基の間はある程度ねじれることが多く、 $\beta$ -NNがほぼ平面になっているのはあまり例のないことである。このような構造的特徴は、おそらくその電子構造と密接に関連してくると考えられる。

### 3) 挿入されたベンゼン環の構造

NPhNNについて、4軸X線回折装置により結晶構造を解析した。まず、結合距離の様子を、間にベンゼン環のないN-NNと比較して下図に示す(単位:Å)。



これを見ると、ベンゼン環が挿入されたことによって、ピロール部位とNN部位はあまり変化していないと考えられる。これに対し、ベンゼン環からピロールやNNへの結合距離は、N-NNでのピロール-NN間の距離に比べ長くなった。挿入されたベンゼン環は、ある程度キノイド型になることが予想されたが、それほど大きな結合距離の差は生じていなかった。一方、ピロール環(Py)、ベンゼン環(Ph)、NNの間のねじれの様子は下図のようになっている。



この図は、ピロール環の3,4-位の側からNNの方向を見たものである。ベンゼン環とNNの間のねじれ角は、NNに対してオルト位の2つの炭素原子と、NNの2つの酸素原子の間の2面角の大きさをとったが、約30°というのは、フェニルニトロニルニトロキシド誘導体に一般的な値である。分子内のねじれが交互の位相で起こったため、ピロール環とNNの間のねじれ角は比較的小さくなった。

### § 4 - 3 . ピロールNN誘導体結晶の磁氣的性質

合成した新規ラジカル分子が集合化して結晶を形成した場合に、どのような分子間相互作用を持っているかということにも関心が持たれる。そこで、蒸発法により得られた結晶について、磁化率の温度変化を測定した。

測定結果から  $T$  を温度に対してプロットしたところ、各誘導体とも、低温側で  $T$  値の減少が見られ、分子間の反強磁性的な相互作用の存在を示した。このうち、 $\beta$ -NN、NPhNNおよび $\beta$ PhNNについてはCurie-Weiss則でフィッティング可能な、弱い反強磁性的な相互作用であった。

単結晶で測定したN-NNでは、 $T$  がほぼ0に近づくほど強い反強磁性的な相互作用が見られた。この挙動は単純なCurie-Weiss則でなく、基底一重項・励起三重項の対が周囲とCurie-Weiss則に従う関係にあるS-Tモデルでフィッティングされた。mPhNNでは  $T$  値の増大が見られ、強磁性的な相互作用も存在していることが判明した。1.8Kにおける磁化の磁場依存測定の結果、スピン多重度が3/2より少し低い程度であることが分かり、いくつかのスピンがそろった状態になっていると考えられる。

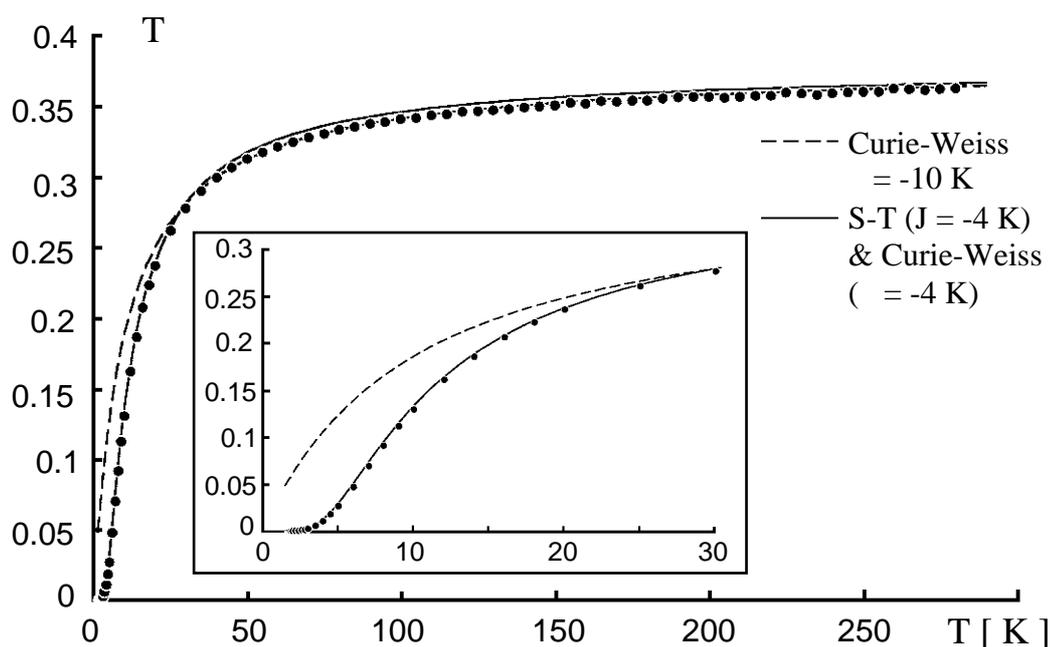


図31 N-NNの  $T$  vs.  $T$ プロット

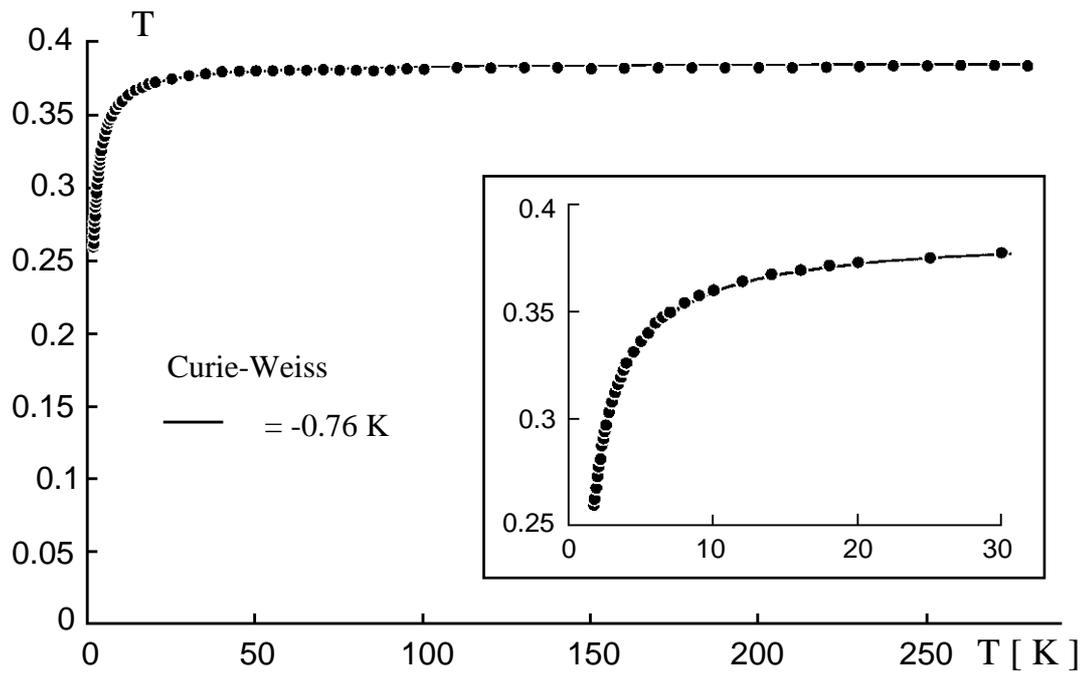


図32  $\beta$ -NNの  $T$  vs.  $T$ プロット

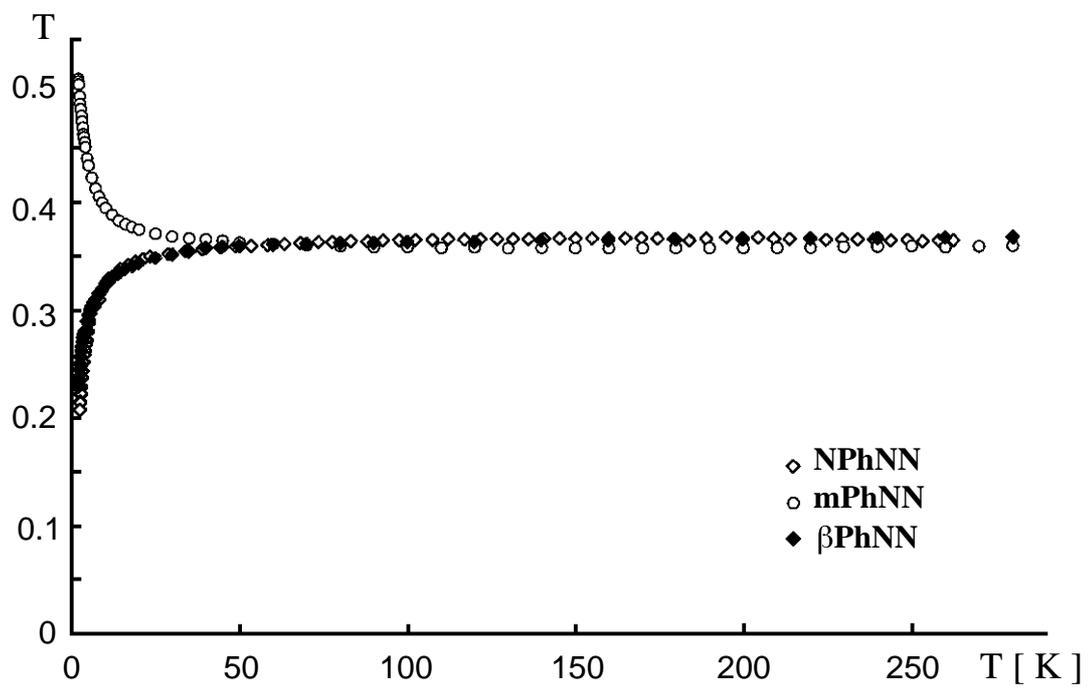


図33 ピロールフェニルNN誘導体中性結晶の  $T$  vs.  $T$ プロット

#### § 4 - 4 . ピロールNN誘導体の酸化種におけるスピン間相互作用

合成した各ラジカル分子が酸化された場合に、確かにカチオンラジカルを生成し、分子内でスピンのそろった状態が実現できるかどうかに興味を持たれる。これを検証するために、まず、*N*-NNおよび $\beta$ -NNの酸化種についてESRスペクトルを測定し、その電子構造を考察した。

各誘導体のヨウ素酸化種のESRスペクトルを-150 Kで測定した結果、 $\beta$ -NNでは三重項を示すシグナルが得られたのに対し、*N*-NNでは得られなかった。シグナルが得られた $\beta$ -NNについて、7.5K付近から120K付近まで温度を変化させてそのスペクトルの温度依存性を調べたところ、ピーク強度が温度の逆数に比例し、キュリー則に従ったことから、基底状態が三重項であると考えられる。このスペクトルは、中心の中性ラジカルによるピークと、三重項によるシグナルが分離できていないため、正確に零磁場分裂パラメータが算出できていないが、三重項シグナルはおそらく $\beta$ -NNのカチオンラジカルに由来するものであろう。7.5 Kにおいて得られたスペクトルを図34に示す。

$\beta$ -NNでは三重項を示すスペクトルが得られたのに、*N*-NNでは観測されなかったという結果をどう解釈すればいいだろうか。最もすぐに考えられるのは、*N*-NNは基底状態が一重項であり、 $\beta$ -NNは基底状態が三重項であるということである。この場合、*N*-NNは励起三重項も見えなかったということは、S-Tギャップがかなり大きいということの意味し、 $\beta$ -NNは120 K付近までキュリープロットが直線ということは、T-Sギャップがかなり大きいということの意味する。

ただ、注意しなければならないのは、基底一重項と励起三重項のエネルギー差がほとんどない場合にも、キュリープロットが直線に乗るということである。また、*N*-NNについて三重項のシグナルが得られなかった理由として、(i)ヨウ素では酸化が不十分でカチオンラジカルが生成できなかった、(ii)生成したカチオンラジカルが不安定で測定にかかる前に分解した、などの原因も考えられる。 $\beta$ -NNの酸化電位が+0.63 Vなのに対し、*N*-NNの酸化電位は+0.88Vであり、この差がきいてくることはあり得る。また、中性状態で比較的安定な $\beta$ -NNに比べ、*N*-NNは不安定であったことから、酸化した*N*-NN<sup>+</sup>はさらに不安定になることも予想される。これらの可能性を指摘した上で、 $\beta$ -NNの酸化種は基底三重項、*N*-NNの酸化種は基底一重項と仮定し、これらの電子構造について次節で詳しく考察する。

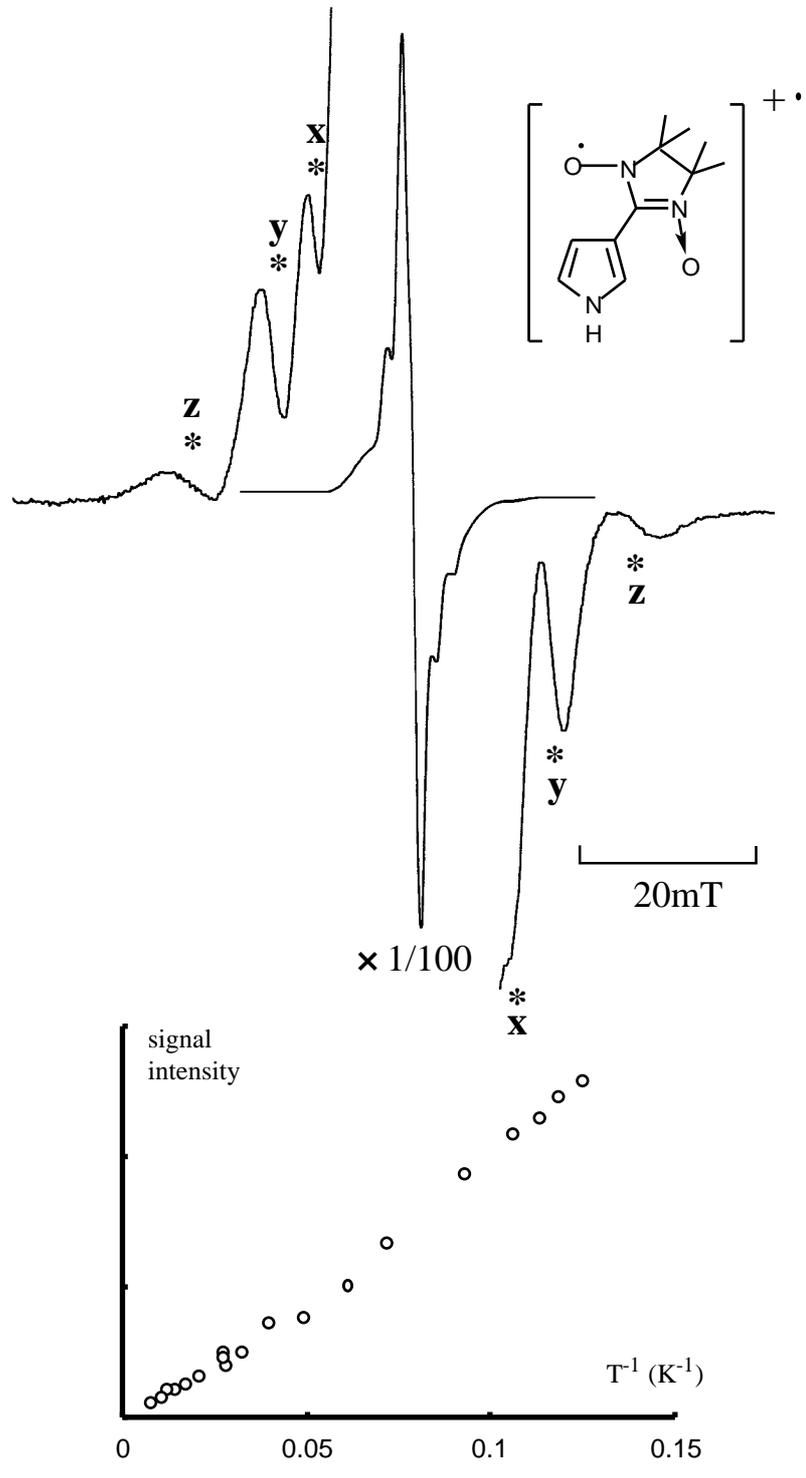


図34  $\beta\text{-NN}^+$  のESRスペクトルとシグナル強度の温度依存性

一方、 $\beta\text{PhNN}$ 、および $\text{NPhNN}$ の酸化種のESRスペクトルを観察したところ、図35、36に示すように、三重項種によるシグナルが観測された。 $\beta\text{PhNN}$ の場合はあまり強度の強いスペクトルが得られず、温度変化測定を行っていないので、この三重項種が基底状態のものであるかどうかということとは分からないが、少なくともこれより温度を上げた場合にはピーク強度が弱くなった。 $\text{NPhNN}$ の場合、シグナルのピーク強度が温度の逆数に比例する挙動を示し、三重項状態が基底状態であることが分かった。このスペクトルの零磁場分裂パラメータ $D = 0.0257 \text{ cm}^{-1}$ という値は、point dipoleで考えると、不対電子間の距離として $4.68 \text{ \AA}$ という値を与える。一方のラジカル中心をニトロニルニトロキシドのN-O原子付近であるとすると、もう一方の中心はベンゼン環のピロール寄りの部分付近になる。ベンゼン環を挟んだ場合、どちらの置換様式でも三重項種が生成したわけであるが、これについても次節で考察する。

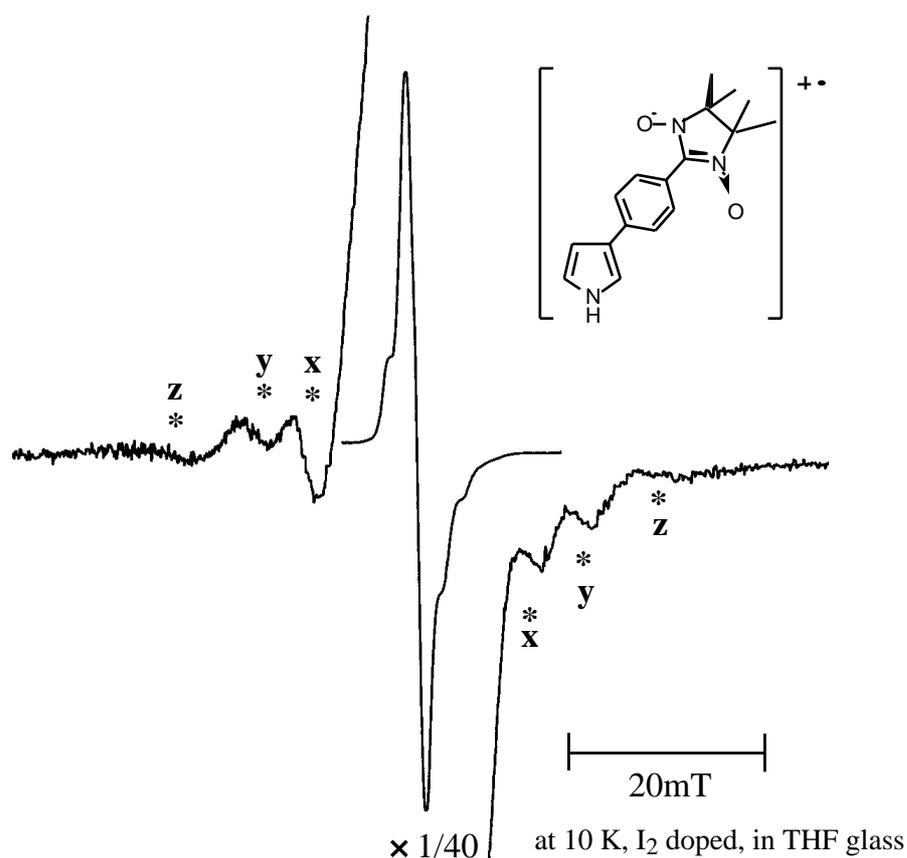


図35  $\beta\text{PhNN}$ の酸化種のESRスペクトル

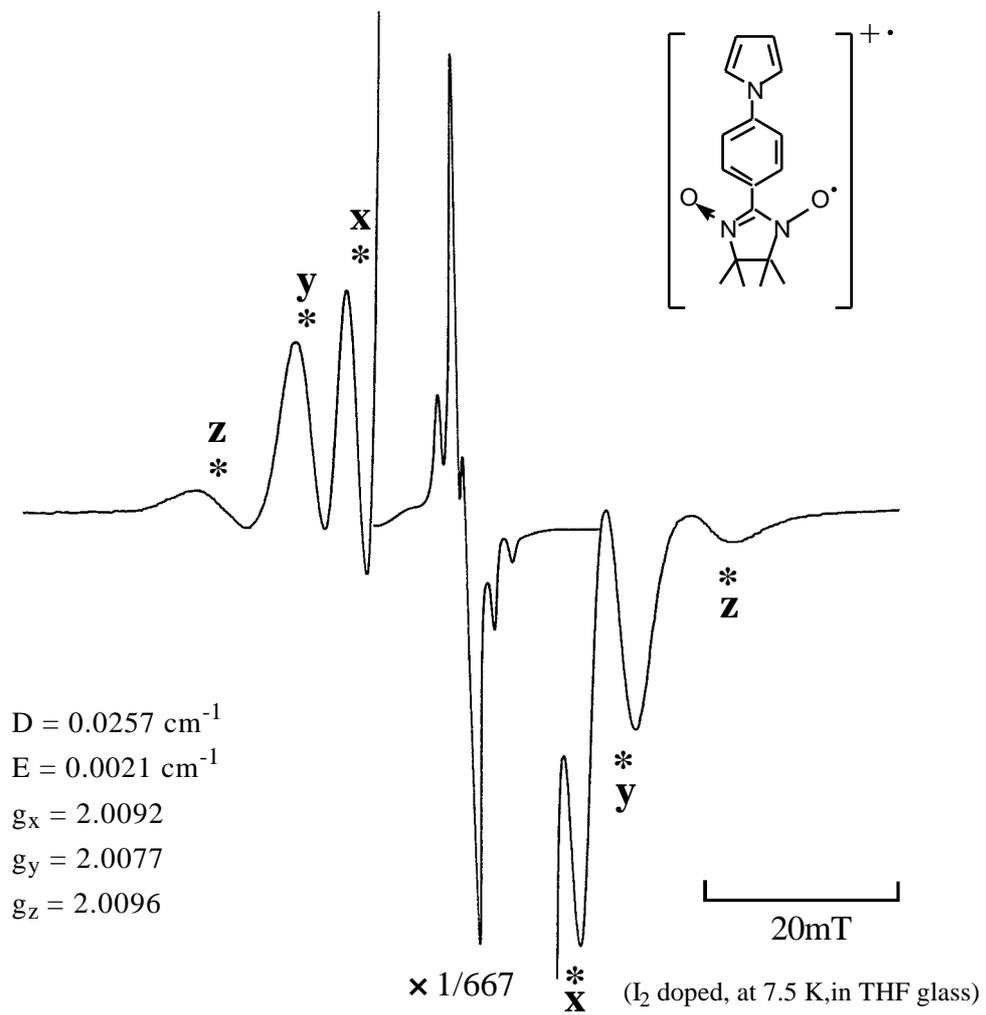


図36 NPhNN<sup>+</sup>のESRスペクトル

## § 4 - 5 . ピロールNN誘導体の電子構造

ニトロニルニトロキシド(NN)を置換基として有するピロール誘導体の酸化種は、 $\beta$ - $\text{NN}^+$ が基底三重項であり、 $N$ - $\text{NN}^+$ は一重項が基底状態であると考えられる。また、ベンゼン環をはさんだ誘導体では、 $\text{NPhNN}^+$ 、 $\beta\text{PhNN}^+$ ともに基底三重項であると考えられる。置換様式によって差が現れた理由を分子軌道計算の結果をもとに議論し、NNを置換基として有するピロール誘導体の電子構造を考察する。

### 1) TMM、TMEとの比較

得られた結果は、まず、ピロールのカチオンラジカルとNNの接合様式を、トリメチレンメタン(TMM)およびテトラメチレンエタン(TME)と比較して考えることで説明できる。TMMは基底三重項のジラジカルとして知られるが、これはアリルラジカルとメチルラジカルを結合させたものと考えられる。一方、2つのアリルラジカルの中央の炭素原子を結合させた形のTMEは、基底一重項と考えられている。アリルラジカルの中央の炭素原子上はSOMOの節である。TMMとTMEの特徴を単純化すると、節と節でないところをつないだ場合は基底三重項、節同士をつないだ場合は基底一重項と分類することができる。

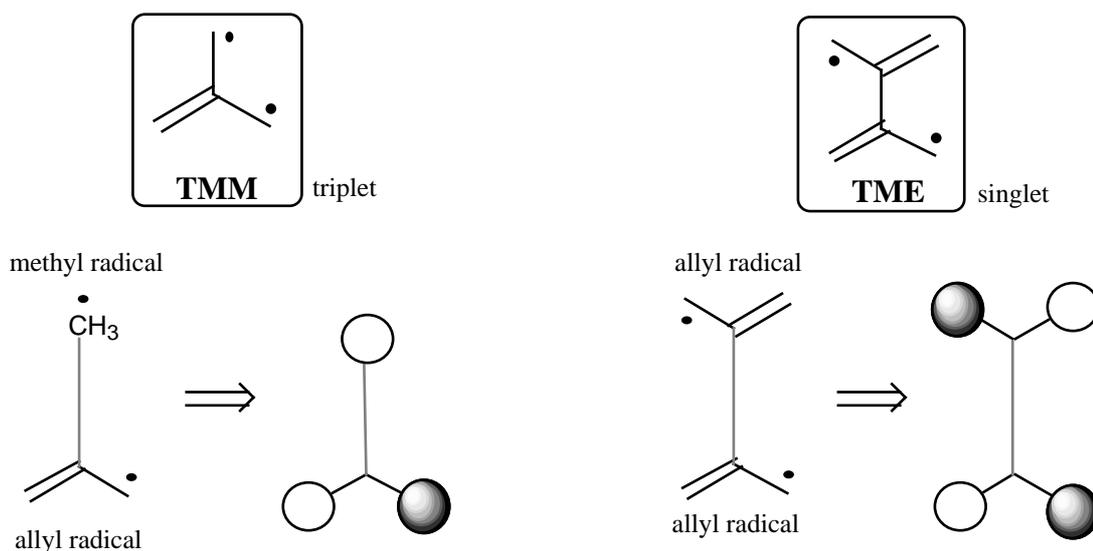


図37 TMMとTMEの組み立て方の比較

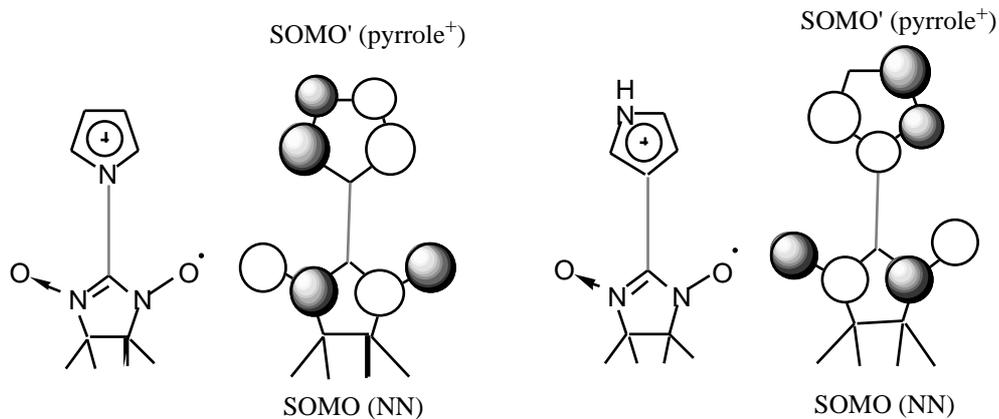


図38 ピロールカチオンラジカルとニトロニルニトロキシドの接合

NNはアリルラジカルに類似した分子軌道を持っており、その2-位でSOMOは節となっている。一方、ピロールのHOMOから電子が抜かれて形成されるSOMO'は窒素原子上で節となっている。このため、ピロールの窒素原子上にNNを組み込んだN-NNの場合、TMEと同様の状況となり、カチオンラジカルの基底状態が一重項になっていたのであろう。これに対し、ピロールカチオンラジカルのSOMO'は3-位に係数分布を持っている。このため、ピロールの3-位にNNを組み込んだ $\beta$ -NNの場合、TMMと同様の状況となり、カチオンラジカルの基底状態が三重項であったことと一致する。

## 2) Perturbational MOによる考察

前項での解釈は、カチオンジラジカルが生成した場合の状況を考えたものであるが、中性種の電子構造を考察するために、ピロール部位とNN部位の軌道間の相互作用をperturbational MOの手法を用い、もう少し詳しく考察する。

NNの*somo*は、相手と連結される2-位で節となっており、相手の軌道との重なりが小さい。このため、NNの*somo*は、形成された分子軌道の中でもそのまま取り残されてSOMOとなっていることが多い。これに対し、NNの*nhomo*は、相手と連結される2-位に大きな係数分布を持ち、相手の軌道との重なりが大きくなりやすい。このためエネルギー的に近い軌道が近くにあれば、大きな軌道間相互作用を生むものと考えられる。 $\beta$ -NNの場合、NNの*somo*はそのまま取り残されてSOMOを形成する。一方、ピロールの*homo*とNNの*nhomo*は大きく相互作用し、エネルギー的に高くなったほうの軌道は、SOMOを上回る、分子全体に広がったHOMOを形成していると考えられる。このような状況において1電子酸化が起こった場合、酸化によって抜かれるのはHOMOの電子だろう。さらに、HOMOからの酸化によって形成されるSOMO'と、取り残されたSOMOは、直交した軌道でありながらも、同じ原子軌道を共有している部分がN-O上に存在し、大きな交換相互作用が働くであろう。この場合、SOMOとSOMO'にある2つの不対電子の間でスピンのそろった状況が実現すると考えられる。

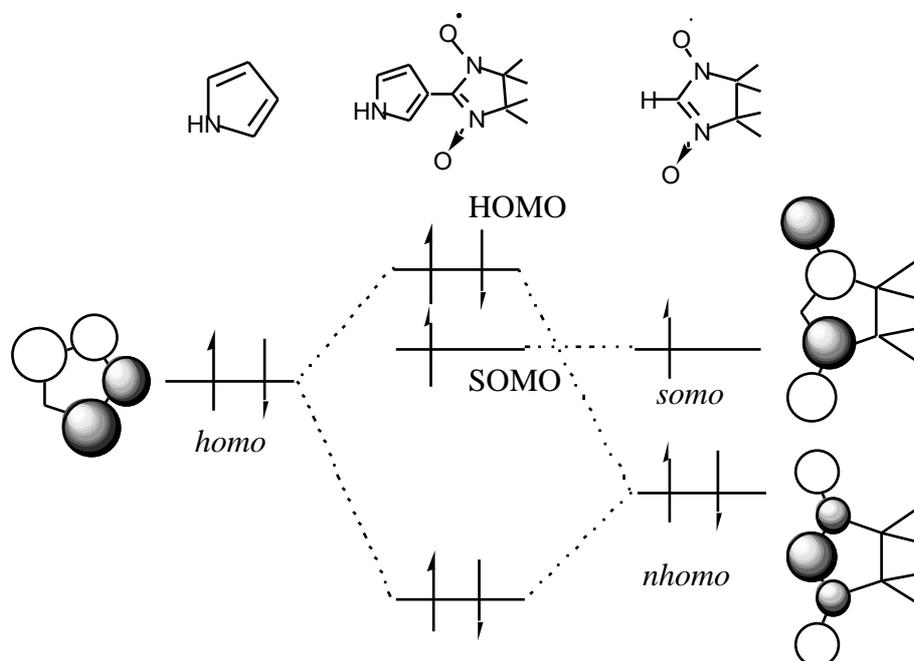


図39  $\beta$ -NNにおける*homo-nhomo*相互作用

これに対し、*N*-*NN*の場合、*NN*と接続されるピロールの窒素原子上は、ピロールの *homo* の節となっている。このため、*NN*の *nhomo* はピロールの *homo* とはあまり相互作用できず、結果的にそれぞれの軌道がそのまま取り残された状況となってしまうと考えられる。ピロールの *homo* と *NN*の *somo* を比較すると、おそらく *somo* のほうがエネルギー的に高いので、結果的に SOMO が最も高い準位に来ていると考えられる。この場合、1電子酸化によって抜かれるのは SOMO の不対電子であろう。この時、酸化種は閉殻のカチオンとなってしまう。

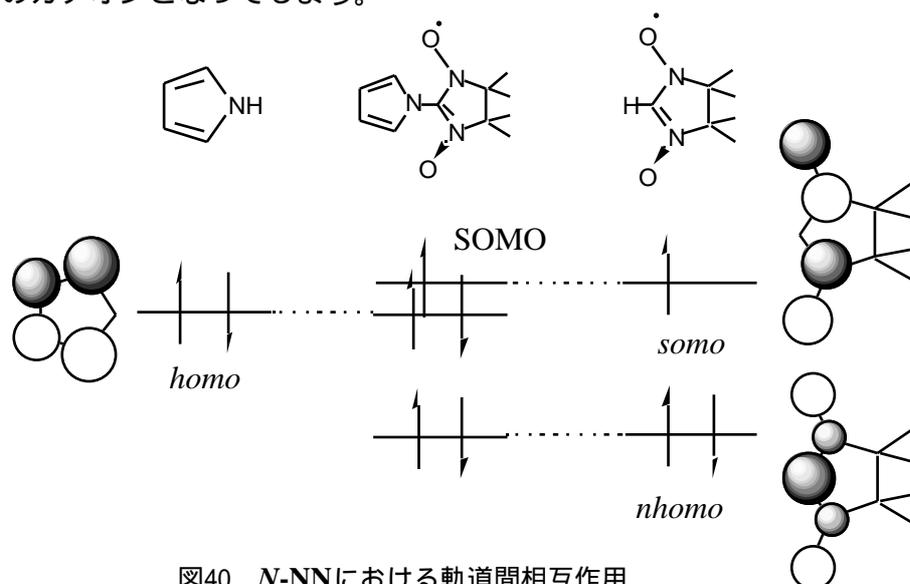


図40 *N*-*NN*における軌道間相互作用

### 3) UHF計算による考察

*N*-*NN*および $\beta$ -*NN*について、MOPACにより、半経験的PM3ハミルトニアンを用いたUHF分子軌道計算を行った。

$\beta$ -*NN*の場合、スピン軌道の最高準位には *NN*の *somo* に由来する SOMO があり、その下に、ピロールの *homo* と *NN*の *nhomo* が相互作用した形の NHOMO があった。これだけを見ると前項の考察に反するようであるが、スピン軌道のほうを見ると、最高準位にはスピン軌道でいうところの NHOMO があり、この軌道は、スピン軌道の SOMO よりも高いエネルギー準位にあった。この状況を図41に示す。

*N*-*NN*の場合、ピロールの *homo* と *NN*の *somo* が相互作用した形の SOMO および NHOMO1 が形成されていたが、ほぼ縮重した準位であった。また、これらとほぼ等しい準位に、ピロールの *nhomo* と *NN*の *nhomo* が相互作用した形の NHOMO2 があった。これらの軌道のエネルギー差は小さく、計算結果から詳しく議論することは難しい。

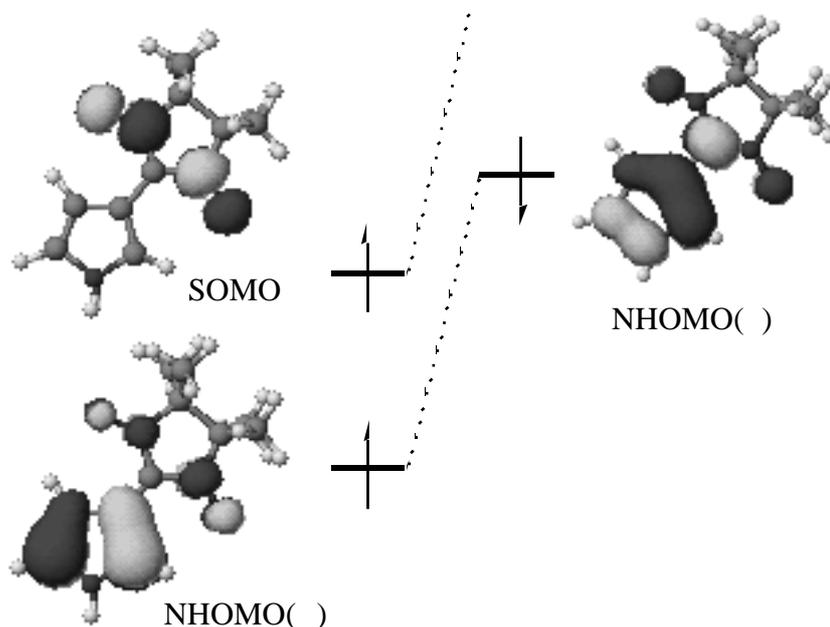


図41 UHF計算による $\beta$ -NNの分子軌道

$\beta$ -NNのような電子構造の要因となっているのはスピンに依存して生ずるクーロン反発の差である。スピンの不対電子があった場合、NHOMOのスピン電子は不対電子と常に離れて分布するが、NHOMOのスピン電子は不対電子に近づくことがあり得る。このため、スピンの電子はクーロン反発の影響を大きく受けるので、スピンの電子に比べてエネルギー的に高い状態にある。この効果はアリルラジカルなどでも現れるが、 $\beta$ -NNでは、もともとSOMOとNHOMOがエネルギー的に近いので、NHOMOのスピン軌道がSOMOを上回ってしまったのである。このような電子状態のもとで一電子酸化が起こると、抜かれる電子はNHOMOのスピン電子ということになり、これは前項での考察の結果およびESRでの実験的事実に一致する。

ピロールと似たような構造を持つチオフェンにニトロニルニトロキシドを組み込んだ分子が、Iwamuraらによって報告されている<sup>48)</sup>。しかし、チオフェンは酸化電位が高いため、酸化によりチオフェン部から電子を抜かれるよりもラジカル部から不対電子が抜かれてしまい、カチオンラジカルの生成に至らないと考えられる。これに対し、ピロールは酸化電位が非常に低いため、 $\beta$ -NNではカチオンラジカルの生成が見られた。これを比較するためにベンゼン、フラン、チオフェン、ピロールにニトロニルニトロキシドを組み込んだものについてPM3/UHF計算を行い、それぞれの軌道エネルギー

ギーを比較したところ、図42に示すような結果が得られた。4種の分子すべてにおいて、NHOMOの スピン軌道は スピン軌道より高くなっているが、このうち、SOMOを追い越すほどになっているのは、ピロールを用いたβ-NNだけである。つまり、これらの分子の中で、一電子酸化された場合に、ニトロニルニトロキシドの不对電子を残したままカチオンジラジカルを生成することができるのはピロール誘導体だけであると考えられる。

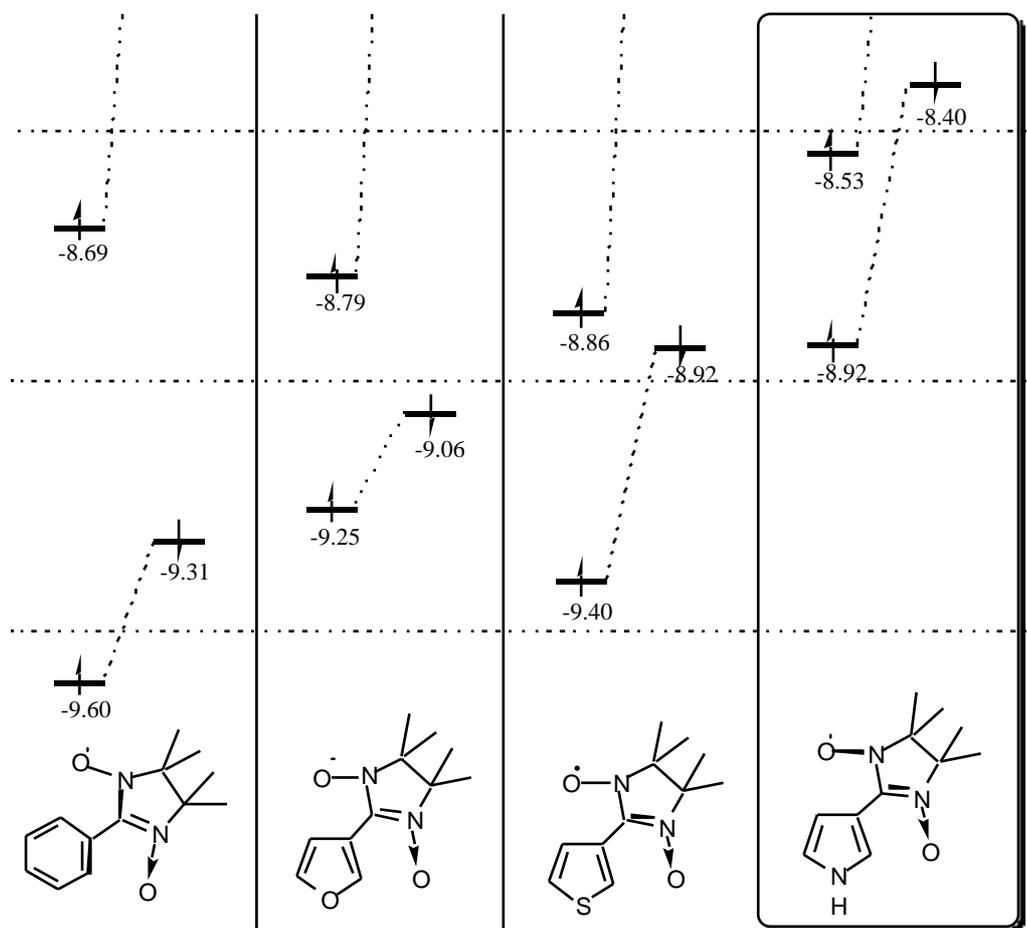


図42 複素環NN分子についてのUHF計算で得られた軌道エネルギー(単位:eV)

#### 4) ベンゼン環をはさんだ誘導体についてのUHF計算による考察

一方、間にベンゼン環をはさんだ誘導体についてもUHF計算を行い、その電子構造を考察した。まず $\beta$ PhNNについては、間にベンゼン環のない $\beta$ -NNが基底三重項種を与える電子構造をとっていたのと同じような状況となっていることが予想された。実際にUHF計算によって得られた結果は、図43に示す通りである。 $\beta$ -NNの場合、NHOMOのスピノ軌道がエネルギー的に押し上げられ、結果として全体の最高準位に来ていた。これに対し、 $\beta$ PhNNでは、分子全体に広がったHOMOが、スピノ軌道、スピノ軌道の両方の最高準位にあった。その下に位置するSOMOの影響で、HOMOの中でもスピノ軌道が高くなり、全体の最高準位となっている。この状況は、 $\beta$ -NNの場合よりもさらに確実に、一電子酸化でHOMOの電子が抜かれると考えられる。また、酸化により形成されるSOMO'とSOMOの間の交換相互作用により、分子内でスピノがそろった状況が実現すると考えられる。

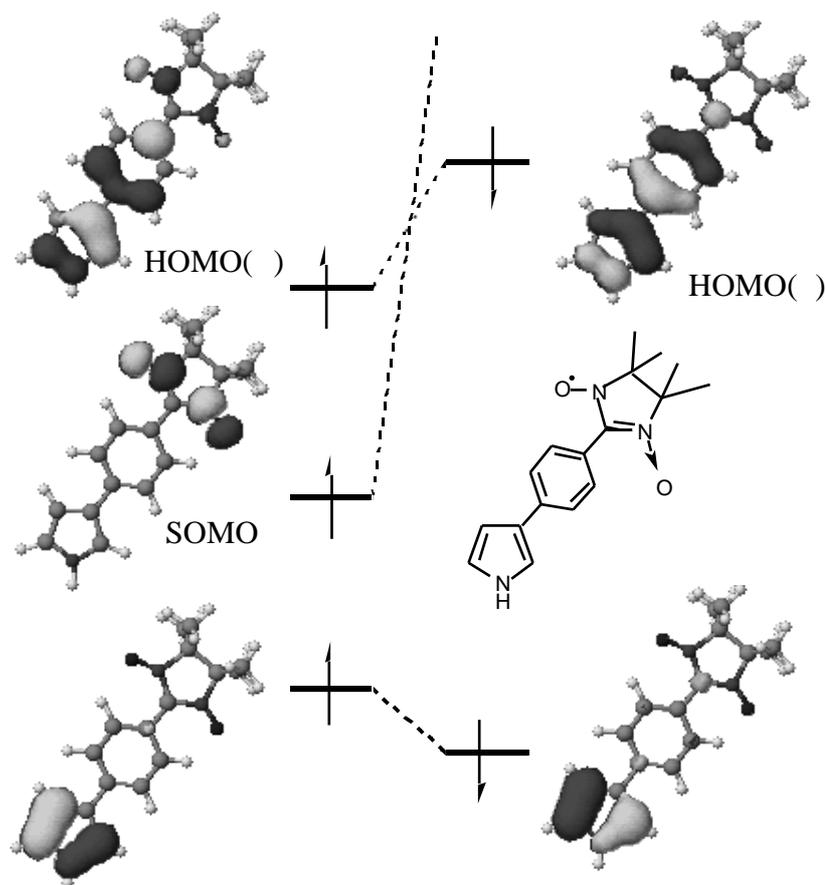


図43 UHF計算によって得られた $\beta$ PhNNの分子軌道

一方、ピロールの窒素原子上にベンゼン環をはさんでニトロニルニトロキシドを組み込んだNPhNNの場合はどうか。ピロールの窒素原子上に直接ニトロニルニトロキシドを組み込んだN-NNの場合、ピロールの*homo*が窒素原子上で節となっており、ニトロニルニトロキシドの*nhomo*との間の*homo-nhomo*相互作用がほとんど起きなかった。ところが、NPhNNの場合、間にベンゼン環をはさむことによって、電子構造的に大きな変化が現れている。UHF計算によって得られたNPhNNの分子軌道は、図44に示すように、一番上の準位には、分子全体に広がったHOMOが来ている。これはピロールの*nhomo*とベンゼンの*homo*、ニトロニルニトロキシドの*nhomo*が相互作用した軌道であると考えられる。その下には、ピロールの*homo*に由来する軌道と、ニトロニルニトロキシドの*somo*に由来する軌道が、非常に接近した準位にあった。この場合、一電子酸化によって抜かれるのは、スピン分極の効果によって最も高い準位に来ているHOMOの スピン軌道の電子であると予想される。すると、酸化によって生成したSOMO'と、もともと存在するSOMOとの間の交換相互作用により、分子内でスピンのそろった状況が実現すると考えられる。

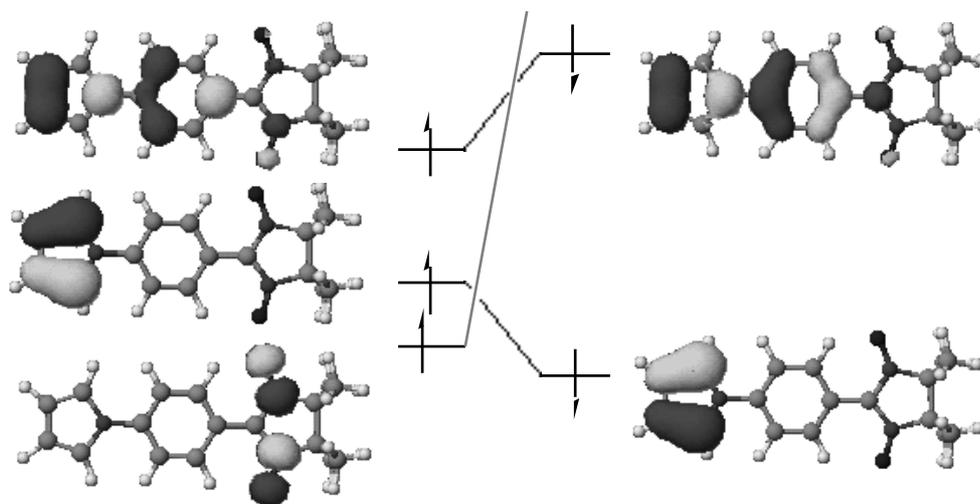


図44 UHF計算によって得られたNPhNNの分子軌道

##### 5) ベンゼン環をはさんだ誘導体についてのPMOによる考察

ベンゼン環をはさむことによって、このような電子構造の変化が起こったことは、N-フェニルピロールの分子軌道を考えれば、より理解できるようになる(図45)。

N-フェニルピロールの軌道では、ピロールの*nhomo*とベンゼンの*homo*が相互作用した軌道が、ピロールの*homo*に由来する軌道よりも、わずかに高くなっている。こう

してできた*N*-フェニルピロールの*homo*は、ピロールの*homo*と違って、ニトロニルニトロキシドと連結される位置に大きな係数分布を持っている。このため、*N*-フェニルピロールの*homo*と、ニトロニルニトロキシドの*nhomo*の間で、大きな*homo-nhomo* 相互作用が起こり、この結果形成される分子全体に広がった軌道が全体の中で最高の準位となり、HOMOとなったわけである。一方、ピロールの*homo*に由来する、*N*-フェニルピロールの*nhomo*は、ニトロニルニトロキシドと連結される位置には係数を持たないため、そのまま取り残される。また、ニトロニルニトロキシドの*somo*も、そのまま取り残される。このようにして、UHF計算によって得られた分子軌道が説明できる。

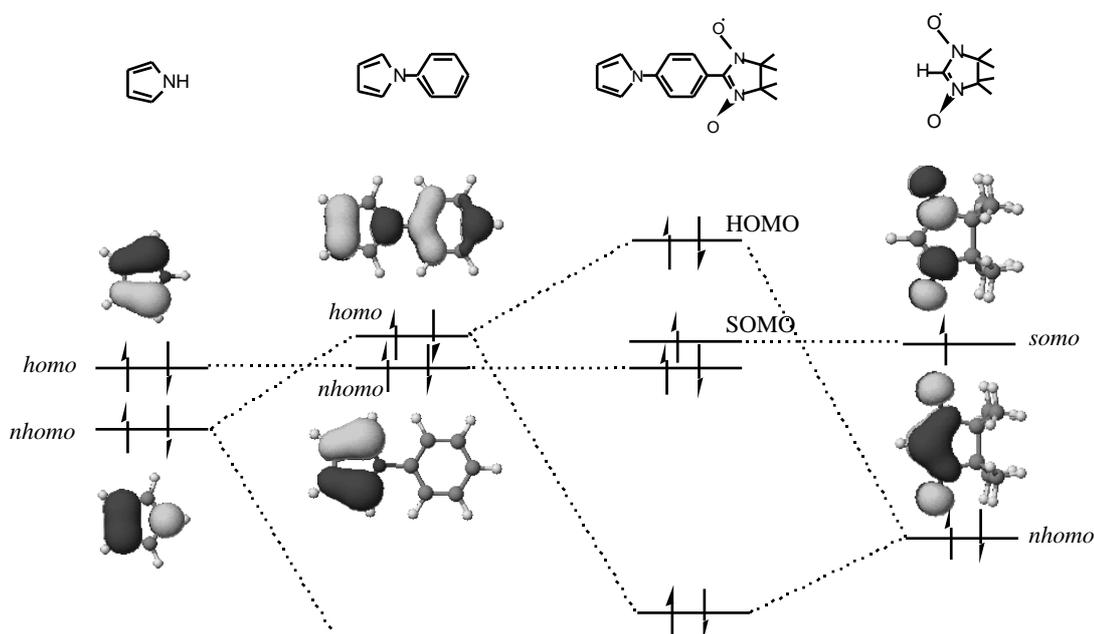


図45 NPhNNにおける軌道間相互作用

NPhNNのこのような電子構造は、単純にピロールカチオンラジカルとニトロニルニトロキシドを考えただけでは予想されないことである。パラフェニレン骨格は、通常、ラジカル間を連結するものとしては、反強磁性的にスピンを伝達するものであるが、軌道間の相互作用の仕方によって状況が変わり得ることが分かった。

NPhNNで挿入したベンゼン環は、単なるスペーサーとしか予定していなかったが、分子内スピン整列を考慮する上で重要な視点を示すものとなった。

## § 4 - 6 . ピロールNN誘導体の重合反応性の検討

ニトロニルニトロキシドを組み込んだピロール誘導体が電解重合できれば、ポーラロンと局在スピンの共存した系を実現できる。この可能性を探るため、合成した分子の重合反応性を検討した。

### 1) 対照分子の電解重合

重合反応性をサイクリック・ボルタンメトリーで調べるため、まず、重合することが知られているピロールと*N*-フェニルピロールについて測定を行った。ピロールは15ページに示したように+1.0V (vs. Ag/AgCl)まで掃引したところで、*N*-フェニルピロールは+1.4Vまで掃引したところで、それぞれ重合反応が起こっていることを示すボル

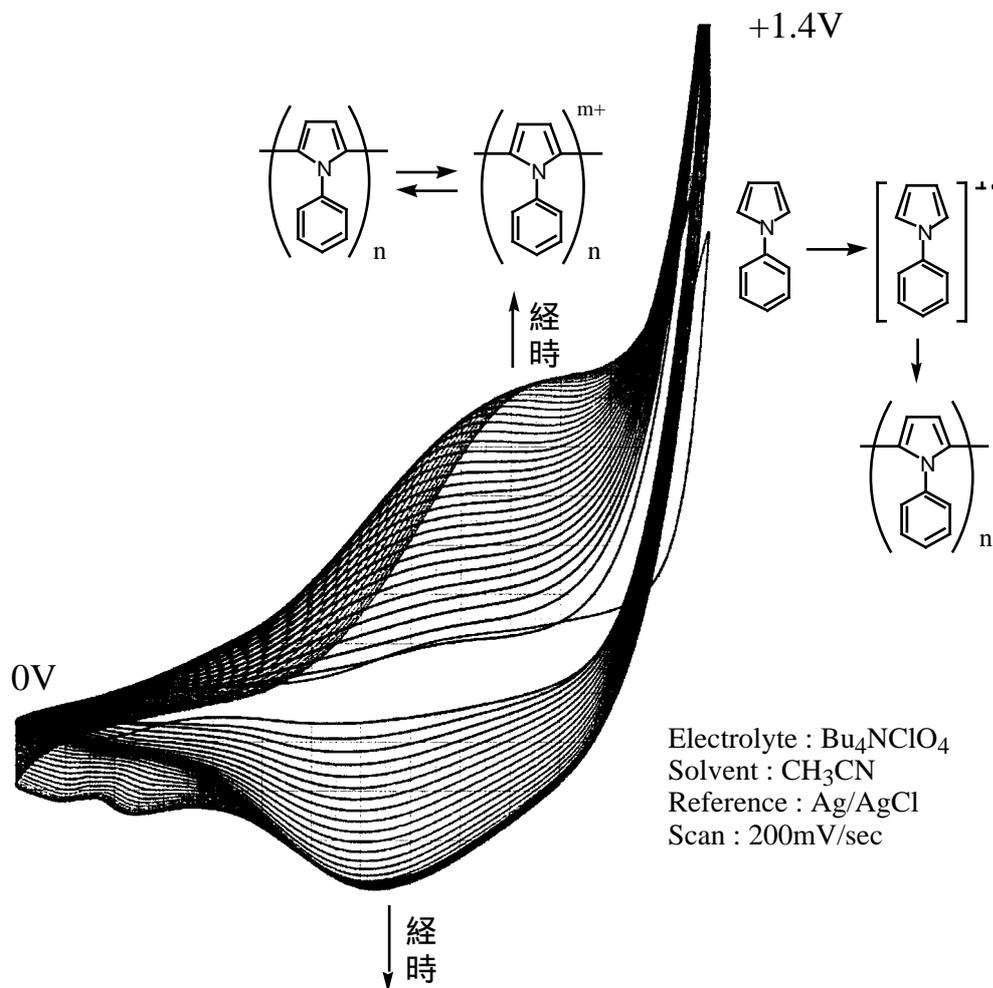


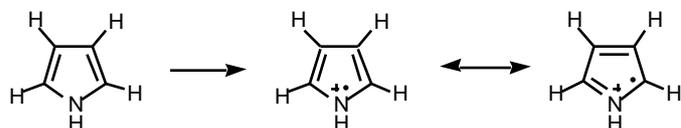
図46 *N*-フェニルピロールの電解重合の様子を示すサイクリック・ボルタモグラム

タモグラムが得られた。

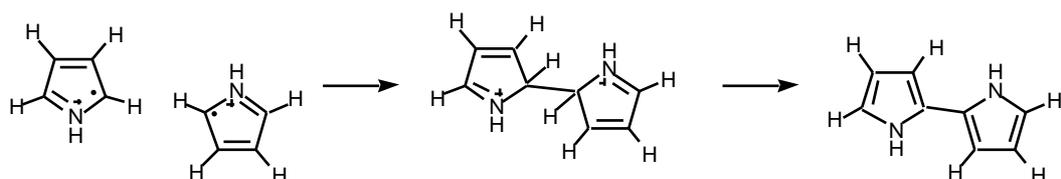
次に、サンプル管とネサガラスを用いて電解セルを自作し、電解重合を試みた。ピロールでは1.5Vの乾電池を接続することによって、陽極上に黒色のポリマー膜を得た。このポリマー膜は電池の接続を逆転させることによって色が消失し、反対側の極板上に黒色の膜が生成した。N-フェニルピロールでは乾電池2個を直列に接続し、3Vの電圧をかけることによってポリマー膜を得た。

ピロールの電解重合の機構については、まだ諸説の間で議論があるが、最も有力な説では次のように説明されている<sup>47)</sup>。まず、陽極上でピロールから電子が抜かれてカチオンラジカルを生成し、そのカチオンラジカル同士がカップリングして結合を形成し、プロトンが外れて芳香族化してダイマーを作る。以後、それがさらに酸化されてカチオンラジカルを形成、カップリング、芳香族化を繰り返してポリマーとなる、というものである。この時、モノマーよりも生成したポリマーのほうが酸化電位が低いので、生成したポリマーはさらにドーブされた状態となり、得られるポリマーはそのまま導電性を示す。また、電池の接続を逆転させた場合はポリマーの脱ドーブが起こるので色の消失が見られる。

#### 電極酸化によるカチオンラジカルの生成



#### カチオンラジカルのカップリング



#### カチオンラジカルの生成とカップリングの繰り返し

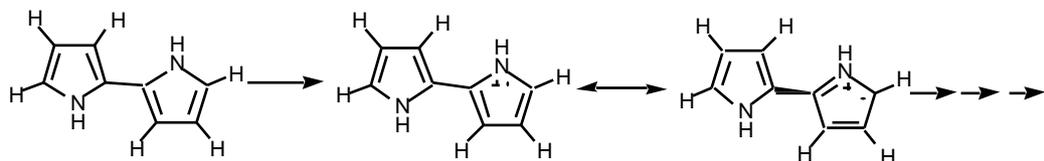


図47 ピロール電解重合において考えられる反応経路

サイクリック・ボルタンメトリーで観察される波形は次のように説明できる。最初の掃引では、ある電位でモノマーが酸化されることに伴う、非可逆なピークが現れる。2回目からは、酸化によって生成したポリマーが電極表面に付着しており、そのドーブ・脱ドーブによるピークが、モノマーの酸化電位よりも低いところに現れる。このポリマーのドーブ・脱ドーブによるピークは、ポリマー膜の成長に伴って強度を増していく。一方、モノマーの酸化によるピークは、ポリマーのピークが重ねられて次第に高くなっていくこともあるが、時には掃引ごとに小さくなっていく場合もある。これはモノマーが電極付近から消失していくことを意味する。生成するポリマー膜が絶縁体の場合、すべてのピークは徐々に小さくなっていく。

## 2) ラジカル分子の重合反応性の検討

【実験】合成した各ラジカル分子のサイクリックボルタンメトリーを行った。支持電解質と溶媒には0.1M テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ )/アセトニトリル溶液を用い、Ag/AgCl参照電極に対しての電位を測定した。掃引速度は基本的に200mV/secとしたが、速度を変えての測定も同時に行った。また、自作のセルを用い、電解重合を試みた。

【結果】得られた結果には重合反応を示すような挙動が見られず、+1V以下の範囲に可逆な1波の酸化波が観測されただけであった。*N*-NNは $E_{1/2}=+0.88\text{V}$ 、 $\beta$ -NNは $E_{1/2}=+0.63\text{V}$ に第1酸化波を示した後、+2V以上のところに不可逆な酸化波を示した。一方、ベンゼン環をはさんだ誘導体は、NPhNNおよびmPhNNは+0.81Vに、 $\beta$ PhNNは+0.75Vに、それぞれ可逆な第1酸化波を示し、次に、NPhNNは+1.65V、mPhNNは+1.60V、 $\beta$ PhNNは+1.52Vに、それぞれ非可逆な第2酸化波を示した。NPhNNは+2.20Vに第3酸化波を示したが、他の2つは、+2.4Vまでの掃引では、第3のピークを表さなかった。これらの第1酸化電位は、ピロールよりもかなり低くなっている。置換ピロールの場合、重合するのに高い電位が必要となることが多いので、+2.5Vまで掃引してみたが、それでも掃引ごとに強くなるピークは見られなかった。*N*-NNおよびNPhNNについて得られたサイクリック・ボルタモグラムを図48に示す。

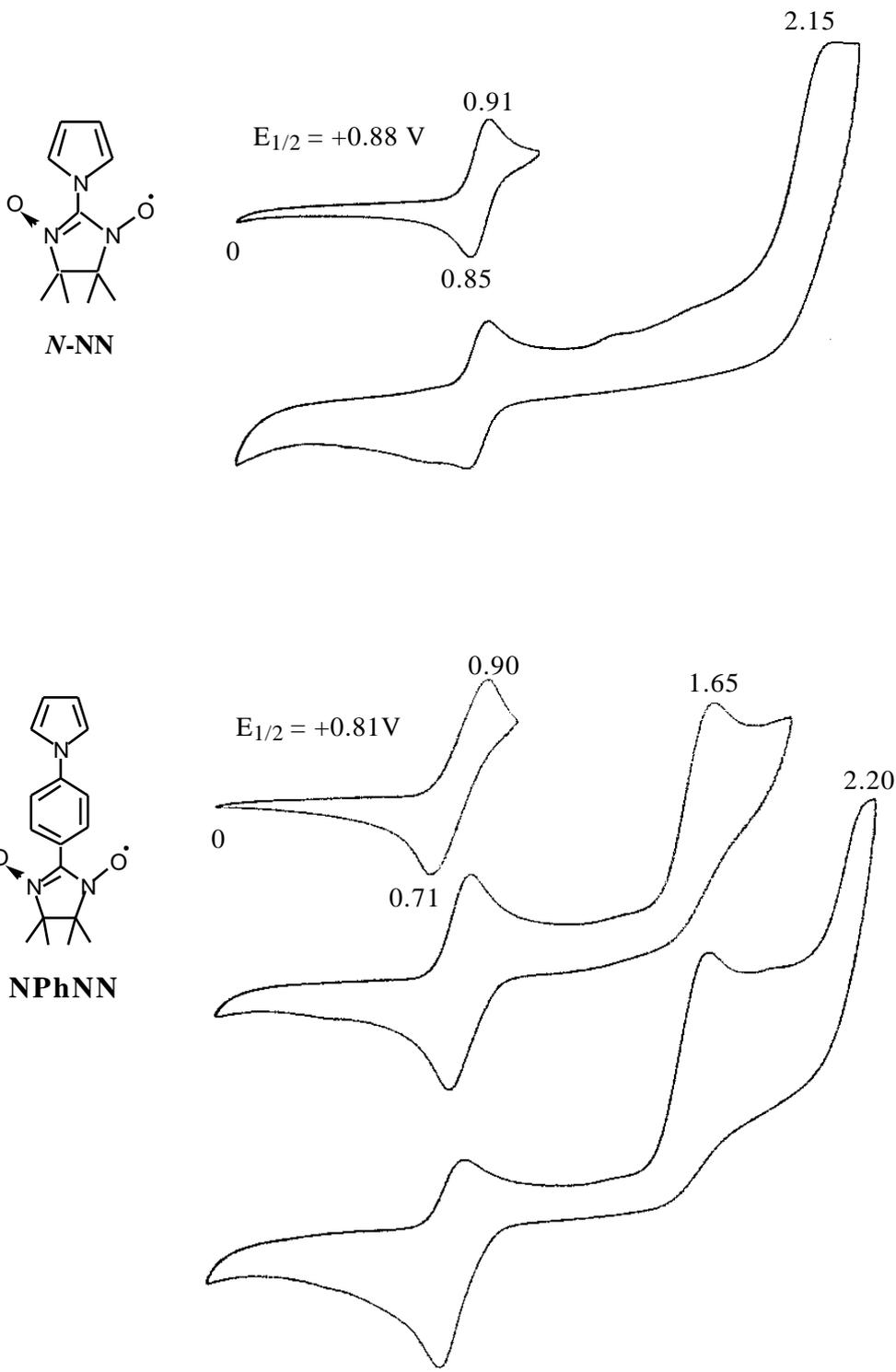


図48 各ラジカル分子のサイクリック・ボルタモグラム

一方、自作の電解セルを用いた電解重合の試みでは、高い電圧をかけるために22.5 Vの積層乾電池を用いても、今回合成した各ラジカル分子は重合する様子が見られなかった。また、共重合を試みるため、ラジカル分子の電解液にピロールや*N*-フェニルピロールなどを微量混入させたところ、ポリマー膜の生成は見られたが、これは、選択的にピロールや*N*-フェニルピロールが重合したもののようであった。

### 3) 前駆体分子の電解重合

ベンゼン環をはさんだ誘導体については、その前駆体分子があったので、これらについても重合反応性を検討した。

環状ヒドロキシルアミン前駆体については、NPhNNの前駆体である**15**については重合する挙動が見られなかったのに対し、βPhNNの前駆体である**23**は、第1酸化電位の+0.78Vではまだ重合反応が起こらなかったが、第2酸化電位の+1.40Vを越えた、+1.5Vまで掃引したところ、ポリマー膜を形成した。**15**の第1酸化電位は+1.05Vで、**23**に比べて高いので、第2酸化電位も高いことが予想され、実際に+1.7Vまでの掃引ではまだ第2酸化波が見えなかった。このため、もう少し高い電位まで掃引できれば、**15**も電解重合できたのかもしれない。

アルデヒド前駆体については、NPhNNの前駆体である**14**は、+1.60Vに第1酸化波を示した後、+2.54Vの第2酸化電位を過ぎるところまで掃引したところでポリマー膜を形成した。βPhNNの前駆体である**22**は、+1.05Vでピークが立ち上がり始め、ポリマー膜の形成が見られた。

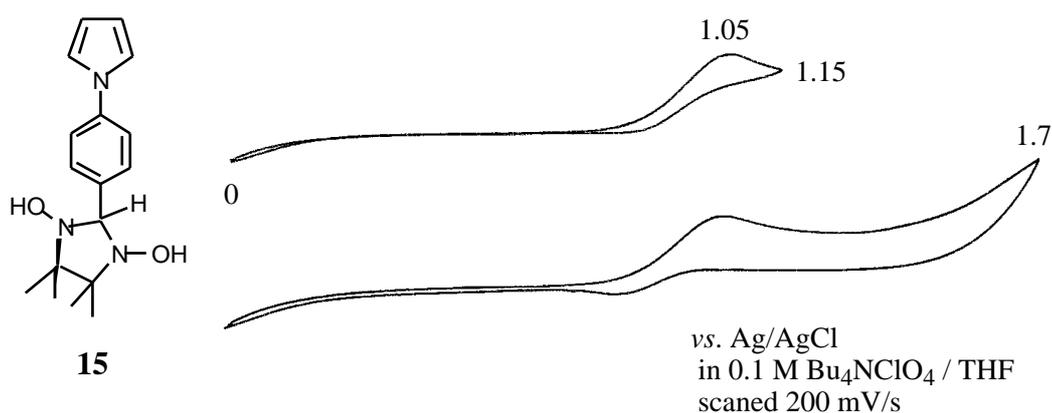


図49 環状ヒドロキシルアミン前駆体**15**のサイクリック・ボルタモグラム

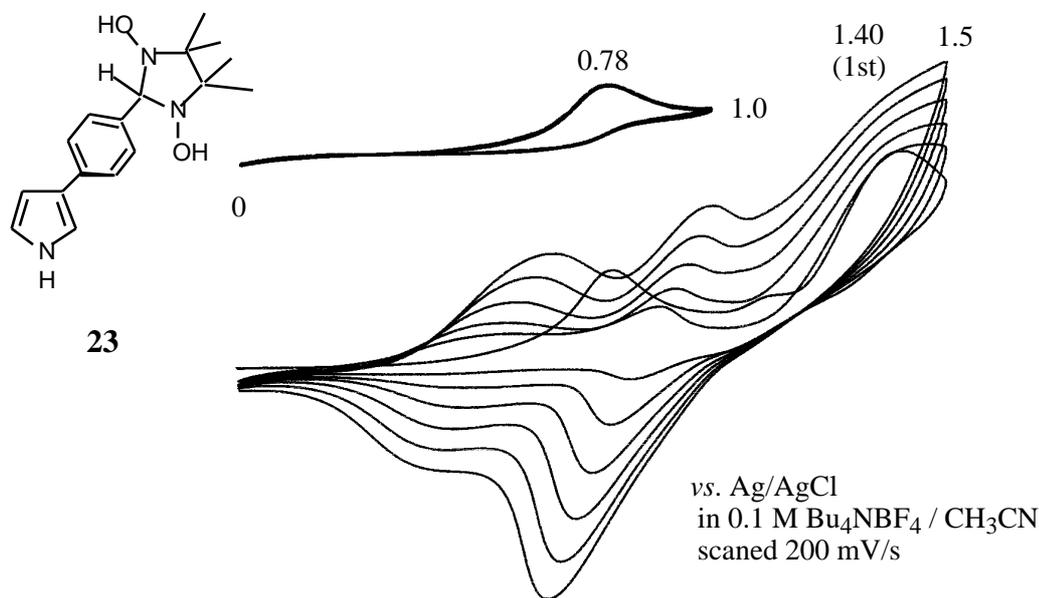


図50 環状ヒドロキシルアミン前駆体23のサイクリック・ボルタモグラム

#### 4) 前駆体ポリマーからのラジカル発生の試み

今回、ラジカル部位を持ったピロール誘導体の電解重合によって、ラジカル側鎖を有するポリピロール誘導体を形成させることはできなかったが、 $\beta$ PhNNの環状ヒドロキシルアミン前駆体23は電解重合によってポリマー膜を生成した。このポリマーの構造は、まだ確認したわけではないので、環状ヒドロキシルアミン部位がそのまま保たれているかどうかという問題は残るが、もし保たれていれば、化学的に酸化することによりニトロニルニトロキシドを生成することが期待できる。西出らがポリフェニレンビニレンにニトロニルニトロキシドを組み込んだポリマーを合成している<sup>50)</sup>が、この時は、モノマーの環状ヒドロキシルアミン前駆体をトリメチルシリル基で保護しておいて重合させ、その後、脱保護および二酸化鉛による酸化を行っていた。ところが、今回得られているポリマーは、膜になったものは溶けないため、その後の処理が行えない。溶液中にオリゴマーが分散していることが予想されるので、電解質溶液ごと二酸化鉛で酸化反応を行い、生成したものの分離を試みたが、モノマーの $\beta$ PhNNが大量に生成し、重合したものを取り出すには到らなかった。

## § 4 - 7 . 酸化種の電子構造と重合反応性

ニトロニルニトロキシドを組み込んだピロール誘導体は電解重合ができなかったが、重合反応性を示した前駆体分子について分子軌道計算を行い、特に、ベンゼン環をばさんだ各ピロール誘導体の重合反応性と分子軌道の様子を比較してみた。

サイクリック・ボルタンメトリーにおいて、 $\beta$ PhNNの環状ヒドロキシルアミン前駆体23と4-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(14)は、第2酸化電位を過ぎたところまで掃引されて重合反応を起こした。これに対し、NPhNNの環状ヒドロキシルアミン前駆体15や、各ラジカル分子は重合反応を示さず、*N*-フェニルピロール、4-(ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(22)は低い電位で重合した。これらの分子軌道を比較すると、いずれも、ベンゼン環の上にも広がった分布を持つHOMOと、ピロール上に局在したNHOMOを持っている。

ここからは完全に推論であるが、重合反応を起こす場合には、ピロール上に局在した軌道から電子が抜けていることが考えられる。*N*-フェニルピロールの場合、もしHOMOから電子が抜けてカチオンラジカルとなったとすると、この軌道はほとんどピロールの 位に係数を持たないので、そこが反応点になるのは不自然である。やはり反応に参与している軌道の係数が最も大きいところで反応が起こるほうが自然である。*N*-フェニルピロールでは、NHOMOがピロールのHOMOと同じようにピロールの位に大きな係数分布を持っているので、この軌道が反応に参与していると考えられる。この軌道が反応に参与していると考えられる。*N*-フェニルピロールの分子軌道計算において得られた分子構造は完全な平面構造であったが、実際にはベンゼン環とピロール環はねじれていると考えられる。ねじれた配座では軌道の非局在化が小さくなり、ピロールの軌道とベンゼンの軌道にそれぞれ分かれ、ピロールそのものの電子構造に似たものになるであろう。その場合、ピロールと同様に重合反応を起こすと考えられる。

第2酸化電位で重合反応を起こしたものの場合、最初の酸化でHOMOから電子が抜かれ、次の酸化でピロールに局在したNHOMOから電子が抜けていると考えられることができる。15は重合しなかったが、もう少し高い電位まで上げることができれば重合した可能性があるといったのは、この第2酸化電位が高くなっていると考えられるからであった。これに対し、ラジカル分子の場合、最初の酸化でHOMOから電子が抜かれてカチオンラジカルを形成し、次の酸化ではラジカルの不對電子が抜かれていると考えられる。おそらく3電子酸化されるまでには別の反応を起こしてしまうため、重

合反応に到らなかったのではないだろうか。

*N*-フェニル誘導体について、各誘導体の酸化電位と、分子軌道計算によって得られた軌道の形を対応させて、図51に示す。

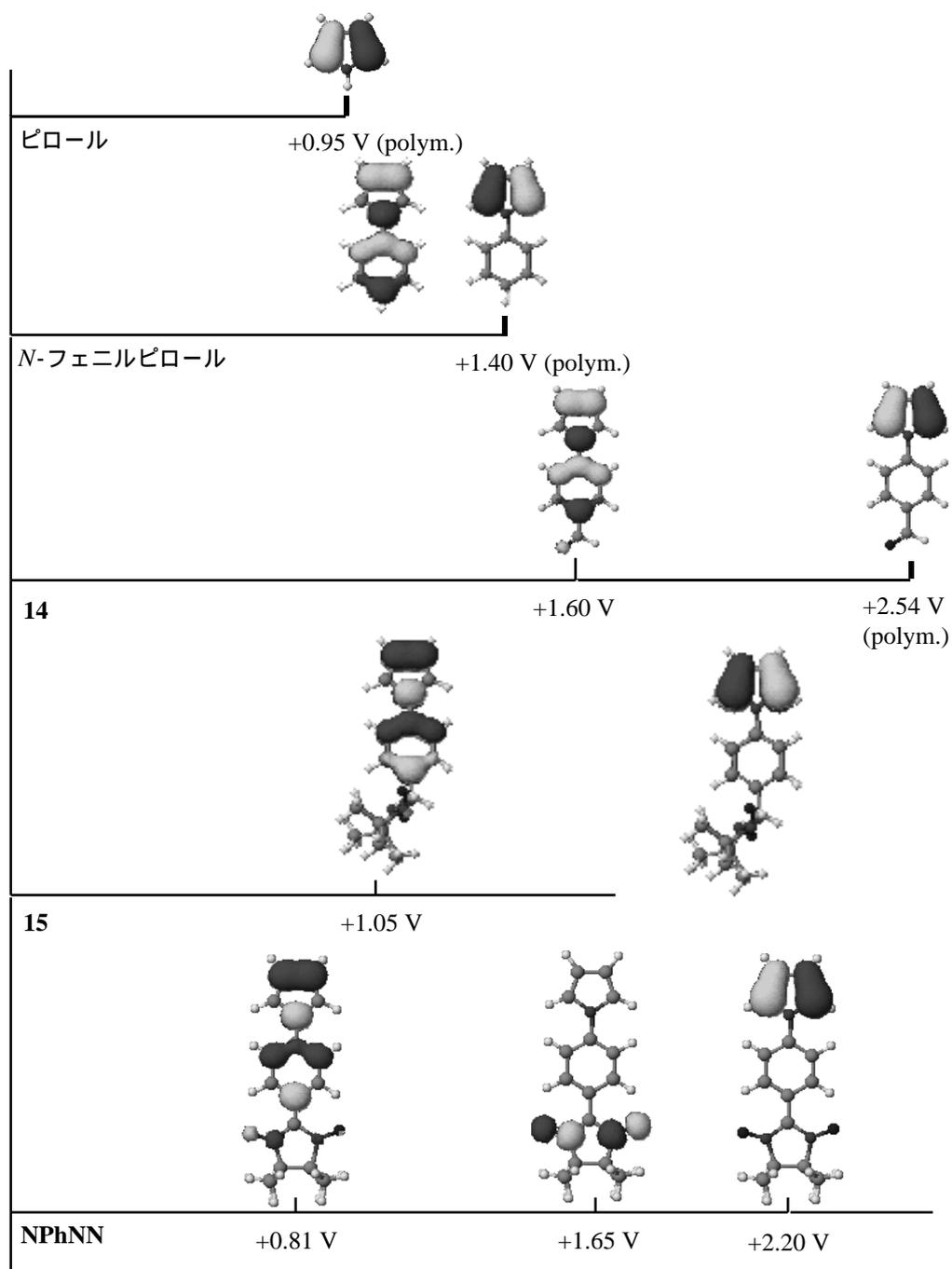


図51 *N*-フェニル誘導体の酸化電位と分子軌道の形

さらなる分子設計を行うために必要な、いくつかの注意点をまとめてみる。

(i)酸化種において分子内でスピン整列が起こるためには、分子全体に広がった SOMO' と、ニトロニルニトロキシドに局在した SOMO が生成する必要がある。軌道が住み分けた場合には大きな交換相互作用が得られない。

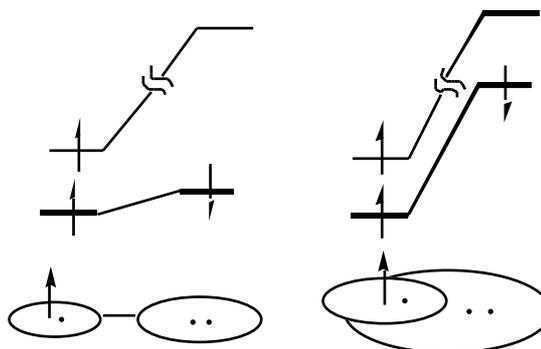
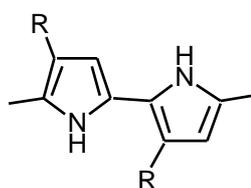


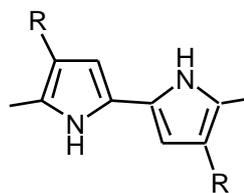
図52 電子構造のUHF的描像

(ii)重合反応が起こるには、ピロール上に大きな分布を持つ軌道が必要である。

(iii)ここまではあまり触れなかったが、重合した場合に、*N*-置換体には1通りしかないが、-置換体には、ある2ユニットをとった場合に、3,4'-置換体と、4,4'-置換体が生成しうる。中性種では、トポロジー的に、3,4'-置換体の場合には強磁性的な相互作用となり、4,4'-置換体の場合には反強磁性的な相互作用となることが予想される。このような差がポーラロンを介した場合の相互作用にも現れる可能性があり、-置換体はあまり好ましいものではない。



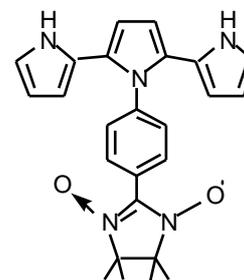
3,4'-置換体



4,4'-置換体

このように検討してみると、スピン整列の上では*N*-フェニル誘導体が適当であると考えられる。*N*-フェニル誘導体に重合反応性を持たせる工夫をすべきであろう。

NPhNNのピロール環の両側に、さらに重合反応性を担う部位としてピロールを持った、terpyrrolylphenylINN(TPhNN)は、これらの要求を満たすものと考えられ、これが合成できれば、ラジカル部位を持ちながら重合反応性を示し、さらに重合してドーブされた場合に、ポーラロンと局在スピンの間に強磁性的な相互作用を持つようになることが期待される。



TPhNN

## 第5章 まとめ

---

ピロール誘導体でのスピン整列の実現を目指した今回の2つの試みにおいて、まず、トポロジー制御部位やラジカル部位を組み込んだモノマー分子を設計し、実際に6種の新規ピロール誘導体分子を合成した。

トポロジー制御部位を組み込んだmPBPは、ヨウ素酸化や電解によって重合し、実際に高スピン状態を生成していることがESRやSQUIDでの結果から判明した。その平均スピン多重度は3/2程度ではあったが、もっと高い多重度の成分も含まれていることが確かめられた。かさ高い置換基の導入や、2次元に展開できる1,3,5-TPBの利用などによって、さらに高い平均スピン多重度を観測することが可能になると期待される。

一方、ラジカル部位を組み込んだ誘導体は、これまでのところ重合反応性を示すものが得られていないが、置換様式の異なる5種類の誘導体を合成し、それらの電子構造を考察したことによって、ラジカル部位とポーラロンをどのように組み合わせればよいかということが解明できた。これは、推論だけでなく、実験的に、 $\beta$ -NNや $\beta$ PhNN、NPhNNで酸化種の三重項ESRスペクトルを得たことで裏づけられたものである。その置換様式とは、まず、ポーラロンを生ずる部位と、ラジカル部位の間に、トリメチレンメタン型の構造をとらせるものであると整理できた。また、ベンゼン環の挿入によって、電子構造が大きく変化することが示された。さらに、重合反応性を確保するための電子構造についてもある程度の知見を得ることができ、TPhNNならば目的を達成できるであろうと予想した。

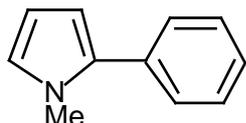
この研究の中で得られた結果には、まだポーラロンの特徴である、「動き回る」という要素が、ほとんど生かされておらず、ただのカチオンラジカルでしかないという見方もできるが、さらに系を拡張していくことによって、より多彩な挙動を見ることができると期待される。また、ポーラロン型高スピンポリマーの導電性や、基底三重項カチオンラジカル種の反応性など、視点を変えれば、さらに興味の持たれる点が多く残されている。

## 実験の部

---

### 【各分子の合成】

*N*-メチル-2-フェニルピロール(4 : *N*-methyl-2-phenylpyrrole)



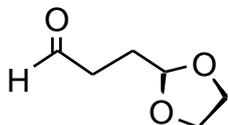
200mlのナスフラスコにテトラヒドロフラン50mlをとり、*N*-メチルピロール2.80ml (31.5mmol)を加えて、氷浴中、窒素下で撹拌した。1.6M *n*-ブチルリチウム・ヘキサン溶液20.0ml (32.0mmol)をシリンジにとり、反応液中にゆっくりと滴下した。1時間後、塩化トリブチルすず8.40ml(31.0mmol)をシリンジにとり、反応液に加えた。氷浴を外し、さらに2時間撹拌した後、反応液にジエチルエーテル及び水を加えて分液ろうとで振り、有機層を取り出した。これを硫酸ナトリウムで脱水し、濾過した後、エバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、200mlのナスフラスコ中に12.87gのオイルを得た。

得られたオイル状の生成物に、トルエン50 ml、プロモベンゼン3.30ml(31.3mmol)、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)925mg(1.32mmol)を加え、窒素下で5時間加熱還流した。加熱停止後、全体が室温に戻ったところで、約4 mlの塩化アンモニウム飽和水溶液を加え、フェーズセパレータで濾過した。濾液をエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン~ヘキサン5 : ジクロロメタン1)で精製した。これにより2.117gのオイルを得たが、まだ不純物を含んでいたため、再びカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン4 : ジクロロメタン1)で精製し、1.728g(10.9mmol)のうすいオレンジ色のオイルを得た。収率は35%。このオイルは冷蔵庫に保存したところ固化し、少し肌色の白っぽい塊となった。各種測定には、これをさらに分子ふるい型液体クロマトグラフィ(GPC)で精製して用いた。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 7.41-7.28 (m : 5H), 6.71 (t (dd),  $J$  = 2.57 Hz, 1.83 Hz : 1H), 6.21 (m (dd+dd),  $J$  = 3.66 Hz, 2.57 Hz, 1.83 Hz : 2H), 3.66 (s : 3H) ]

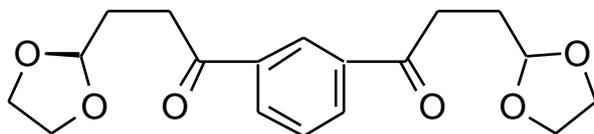
TLC(シリカゲル/ヘキサン) [  $R_f$  = 0.33 ]

3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)プロパナル (5)<sup>30)</sup>  
( 3-(1,3-dioxolane-2-yl)propanal )



300mlのナスフラスコにマグネシウム(削り状)3.40g(140mmol)、およびテトラヒドロフラン120mlをとり、その上に100mlの滴下ロート、さらにその上にジムロート冷却器をとりつけ、一番上に窒素風船をつけた。この時、滴下ロート中には2-(2'-プロモエチル)-1,3-ジオキサラン25g(138mmol：購入した1びん)およびテトラヒドロフラン65mlを入れておいた。氷浴中でスターラーでかき混ぜながら、滴下ロートからゆっくりと溶液を滴下した。滴下が完了した後、氷浴を外したところ反応液が発熱したので、水浴で冷やした。この状態で1時間攪拌した。滴下ロート中にジメチルホルムアミド12.0ml(155mmol)とテトラヒドロフラン20mlを入れ、ゆっくりと反応液中に滴下した。反応液中にはまだマグネシウムが残っていたが、そのまま攪拌を続けた。滴下終了後、2時間室温でかき混ぜた。200mlの三角フラスコにクエン酸一水和物30.28g(144mmol)をとり、水約100mlに溶かした。これを反応液中に一気に注ぎ、さらに2時間かき混ぜた。攪拌を停止すると二層に分離したので、有機層をピペットで出来るだけ集め、残りを分液ロートに移してジエチルエーテルで3度抽出を行った。合わせて約800mlとなった有機層をさらに少量の水で2度振り、硫酸マグネシウムで脱水し、濾過した後、エバポレータで濃縮した。これをエーテルで洗いながら50mlのナスフラスコに移し、エバポレータで濃縮した後、セミマイクロ蒸留塔を使って減圧蒸留した。沸点は12 mmHgで65 。約6.5ml、5.956g(45.8mmol)の無色透明なオイルを得た。収率は33%。  
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) [  $\delta$  = 9.76 (t, J = 1.7 Hz : 1H), 4.97 (t, J = 3.9 Hz : 1H), 3.98-3.84 (m : 4H), 2.57-2.52 (td, J = 7.1 Hz, 1.7 Hz : 2H), 2.09-2.02 (td, J = 7.1 Hz, 3.9 Hz : 2H) ]

1,1'-(1,3-フェニレン)ビス(3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)-1-プロパノン) (6)  
(1,1'-(1,3-phenylene)bis(3-(1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanone))



(方法1)

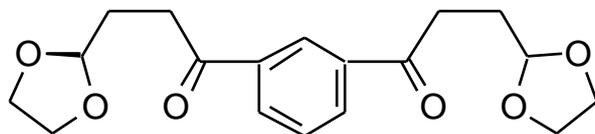
200mlのナスフラスコに *m*-プロモヨードベンゼン (*m*-ジブプロモベンゼンの代用) 2.90 ml (22.7mmol) をとり、窒素雰囲気下としてジエチルエーテル40mlに溶かした。メタノール-液体窒素浴で約-95 に冷却し、1.7M *tert*-ブチルリチウムペンタン溶液40.0ml (68.0mmol) をシリンジで加えた。スターラーでかき混ぜようとしたが、沈殿のため回転せず、そのまま1時間反応させた。3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)プロパナール(5) 5.956g (45.8mmol) をテトラヒドロフラン30mlに溶かし、これをシリンジで反応溶液中に加えた。冷浴を外し、スターラーで撹拌した。約1時間後、塩化アンモニウム飽和水溶液約15mlを加え、撹拌してしばらくおくと透明になったので、有機層をピペットでとりだし、残りを分液ロートに移して酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせてフェーズセパレータで濾過し、濾液をエバポレータ及び真空ポンプで乾かした。

乳鉢にシリカゲル20.00g、クロロクロム酸ピリジニウム20.00g (92.8mmol)、酢酸アンモニウム2.00g (24.4mmol) をとり、これらをよく混合して200mlのナスフラスコに移した。これにジクロロメタン約50mlを加えて窒素雰囲気下スターラーで撹拌しているところへ、先に乾かした反応物をジクロロメタン約50mlに溶かして加え、1時間半撹拌した。これにジエチルエーテルを加え、フロリジルのショートカラムをエーテル・ジクロロメタン1:1の混合溶媒500mlで流した。これをエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジエチルエーテル、約20cm)で精製した。乾燥させて2.321g (6.94mmol) のオイル状のものを得た。収率は30%。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 8.56 (t,  $J$  = 1.5 Hz : 1H), 8.16 (dd,  $J$  = 7.7 Hz, 1.5 Hz : 2H), 7.57 (t,  $J$  = 4.2 Hz : 2H), 4.02-3.81 (m : 8H), 3.16 (t,  $J$  = 7.3 Hz : 4H), 2.17 (td,  $J$  = 7.3 Hz, 4.2 Hz : 4H) ]

TLC(シリカゲル/ジエチルエーテル) [  $R_f$  = 0.60 ]

1,1'-(1,3-フェニレン)ビス(3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)-1-プロパノン) (6)  
(1,1'-(1,3-phenylene)bis(3-(1,3-dioxolan-2-yl)-1-propanone))



(方法2)

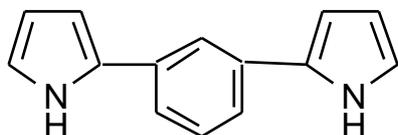
200mlのナスフラスコに840.3mg(34.6mmol)のマグネシウムをとり、テトラヒドロフラン60mlを加えて撹拌した。1,3-ジプロモベンゼン2.05ml(20.0mmol)を反応液に加え、一晩加熱還流させた。加熱停止後、反応液が室温に戻ったところで、3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)プロパナール(5)4.479g(34.4mmol)をテトラヒドロフラン13mlに溶かして反応液に加え、白濁していた反応液は次第に透明になった。そのまま4時間撹拌した後、塩化アンモニウム飽和水溶液を少量加え、フェーズセパレータで濾過した。ナスフラスコや濾紙上に残ったものをさらに酢酸エチルでよく流し、濾液を合わせてエバポレータおよび真空ポンプで乾燥した。

乳鉢にシリカゲル15.15g、クロロクロム酸ピリジニウム14.61g(67.8mmol)、酢酸ナトリウム1.551g(18.9mmol)をとり、よく混ぜ合わせて300mlのナスフラスコに移した。これにジクロロメタン50mlを加えて撹拌し、先に乾かした反応物をジクロロメタン70mlに溶かして加えた。1時間半撹拌した後、反応液中にジエチルエーテルを加え、フロリジルのショートカラムをジエチルエーテル:ジクロロメタン1:1の混合溶媒で流した。これをエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた後、分子ふるい型液体クロマトグラフィ(GPC)で精製し、1.125g(3.37mmol)の黄色いオイルを得た。収率20%。

<sup>1</sup>H-NMRは方法1のものと同じであった。

2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-1*H*-ピロール (mPBP)

(2,2'-(1,3-phenylene)bis-1*H*-pyrrole)

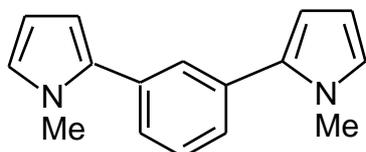


200mlのナスフラスコに1,1'-(1,3-フェニレン)ビス(3-(1,3-ジオキサラン-2-イル)-1-プロパノン)(6) 2.321g(6.94mmol)をとり、ジオキサラン35mlに溶かした。これに2N塩酸35ml(70.0mmol)を加え、窒素風船をつけ2日間攪拌した。炭酸水素ナトリウム飽和水溶液約30mlを加え、pH試験紙でほぼ中性を示すようにした。これを分液ロートに移し、ジクロロメタンで抽出した。さらに有機層を水で振り、取り出した有機層をフェーズセパレータで濾過し、エバポレータで乾かした。これを200mlのナスフラスコに入れ、別の容器で酢酸アンモニウム10.80g(140.1mmol)、アンモニア水3ml(49.3mmol)、エタノール80mlを混合したものを加えた。このナスフラスコに平すり栓をし、クリップで固定し、さらに上からクランプで押さえた上、オイルバスで90℃に加熱した。30分後、内容物を氷水500mlの入ったビーカーにあけ、これを分液ロートに移し、酢酸エチルで抽出した。これをエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、923.5mg(4.43mmol)の茶色の固形物を得た。収率は64%。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 8.51 (br : 2H), 7.59 (s : 1H), 7.37-7.30 (m : 3H), 6.89 (m : 2H), 6.56 (m : 2H), 6.32 (m : 2H) ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 3434 (s), 3399 (m), 1607 (m), 1588 (w), 1488 (m), 1469 (m), 1406 (w), 1288 (w), 1270 (w), 1111 (m), 1084 (m), 1057 (w), 1035 (m), 882 (w), 791 (s), 735 (s), 722 (s), 695 (m), 670 (w), 552 (m) ]

1,1'-ジメチル-2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-1*H*-ピロール(**mPBP-N-Me**)  
(1,1'-dimethyl-2,2'-(1,3-phenylene)bis-1*H*-pyrrole)



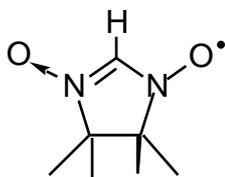
100mlのナスフラスコに、水素化ナトリウム(油性・60%)154.7mg(3.86mmol)をとり、ヘキサンで洗って上澄み液を捨て、真空ポンプで乾燥させた。窒素下でジメチルホルムアミド20mlを加えて攪拌し、2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-1*H*-ピロール(**mPBP**)328.1mg(1.58mmol)をジメチルホルムアミド5mlに溶かして加えた。1時間後、ヨウ化メチル0.20ml(3.21mmol)をシリンジで加え、さらに2時間攪拌した。この反応液を、ジエチルエーテル及び水で分液し、取り出した有機層を硫酸ナトリウムで脱水し、濾過、乾燥させたところ、336.5mgの赤褐色のオイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)にかけ、先頭のオレンジ色の部分から、赤色のオイル147.8mgを得た。これをさらに分子ふるい型液体クロマトグラフィ(GPC)で精製し、無色透明のオイル121.0mg(0.51mmol)を得た。収率32%。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 7.45-7.38 (m : 2H), 7.35-7.30 (m : 2H), 6.72 (t (dd),  $J = 2.57$  Hz, 1.83 Hz : 2H), 6.25 (dd,  $J = 3.66$  Hz, 1.83 Hz : 2H), 6.20 (t (dd),  $J = 3.66$  Hz, 2.57 Hz : 2H), 3.69 (s : 6H) ]

$\text{IR}(\text{KBr} : \text{cm}^{-1})$  [ 3099 (w), 3049 (w), 2945 (w), 2918 (w), 2879 (w), 2807 (w), 1706 (w), 1604 (s), 1582 (m), 1483 (s), 1449 (m), 1413 (m), 1359 (w), 1316 (m), 1300 (s), 1252 (m), 1232 (w), 1091 (m), 1056 (m), 999 (w), 979 (w), 901 (w), 805 (m), 780 (s), 759 (w), 714 (s), 670 (m), 607 (m) ]

## 2-ヒドロ-ニトロニルニトロキシド(**H-NN**)<sup>39)</sup>

(4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl)



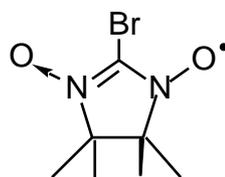
300mlのナスフラスコに、その硫酸塩<sup>38)</sup>から抽出しておいた、3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン (**8**) 1.93g (13.0 mmol) をとり、水120mlに溶かして氷浴で冷やした。37%ホルムアルデヒド水溶液1.00ml (13.4mmol) を反応液中に一気に加え、10分撹拌した。メタ過ヨウ素酸ナトリウム2.80g (13.4mmol) を水60mlに溶かして氷浴で冷やしておき、これを反応液中に一気に加えた。約15分後、反応液にジクロロメタンを加え、分液ろうとで振って反応液中から生成物を抽出した。抽出液を乾燥させ、少量の四塩化炭素に溶かして溶け残った白い結晶を瀘別した。瀘液を乾燥させ1.53g (9.75mmol) の赤色結晶を得た。**8** からの収率は75%。

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [  $R_f = 0.35$  ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1473 (s), 1453 (s), 1374 (s), 1266 (m), 1196 (s), 1138 (m), 530 (m) ]

## 2-ブロモ-ニトロニルニトロキシド(**BrNN**)<sup>40)</sup>

(2-bromo-4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl)



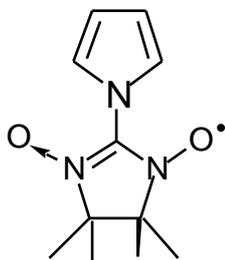
**H-NN** 1.53g (9.75mmol) を四塩化炭素120mlに溶かして撹拌し、ピリジンをパスツールピペットで約45滴加えた。臭素1.70g (10.63 mmol) を四塩化炭素50mlに溶かして反応液中に注ぎ、約20分撹拌した。グラスフィルター上にシリカゲルを約5cmのせたものに反応液を注ぎ、酢酸エチルで流した後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ジエチルエーテル)で精製した。紫色の部分回収し、脱水、瀘過、乾燥後、少量の四塩化炭素に溶かし、溶けない黄色の固形物を瀘別した。瀘液を乾燥し、803.2 mgの結晶を得た。収率は35%。同様の方法で34~68%の収率で**BrNN**を得た。

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [  $R_f = 0.50$  ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1448 (m), 1413 (s), 1373 (s), 1360 (s), 1335 (m), 1210 (w), 1171 (m), 1132 (m), 536 (m) ]

## 1-PyrrolylNN(*N*-NN)

(2-(pyrrol-1'-yl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl)



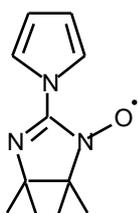
50mlのナスフラスコに水素化ナトリウム(油性:60%)45.1mg (1.13mmol)をとり、ヘキサンでオイルを洗い流して真空ポンプで乾燥させた後、ジメチルホルムアミド10mlを加えて撹拌した。ピロール70  $\mu$ l (1.01mmol)をシリンジで加えたところ、反応液が発泡した。**BrNN** 230.0mg(0.97mmol)をジメチルホルムアミド5mlに溶かし、シリンジで反応液中加入した。約30分撹拌した後、反応液に水とジエチルエーテルを加えて分液した。取り出したエーテル層は硫酸ナトリウムで脱水し濾過した後、乾燥させた。オイル状になったので、真空ポンプで4時間ほどひいて乾かした。得られた固形物をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)で精製し、97.2mg(0.44mmol)の青色固体を得た。**BrNN**からの収率は45%。*N*-NNは蒸発法によりジエチルエーテル中から再結晶して結晶を得た。

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [  $R_f = 0.68$  ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1588 (s), 1456 (w), 1405 (s), 1373 (s), 1301 (m), 1260 (m), 1218 (m), 1176 (w), 1143 (m), 1094 (s), 874 (w), 724 (s), 605 (w), 541 (w) ]

ESR(Benzene) [  $g = 2.0060$ , quintet,  $a_N = 0.749$  mT (2N) ]

カラムクロマトグラフィでの精製の際、副生成物としてオレンジ色の 1-pyrrolyl iminyl nitroxide (*N*-IN)が得られた。

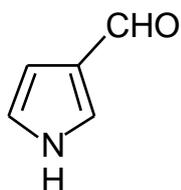


TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [  $R_f = 0.85$  ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1600 (s), 1352 (s), 1082 (s), 1477 (m), 1262 (m), 1023 (m), 803 (m), 736 (m) ]

ESR [  $g = 2.0060$ , triple-triplet,  $a_N = 0.935$  mT,  $a_{N'} = 0.388$  mT ]

### 3-ホルミルピロール (**11** : 3-formylpyrrole)<sup>42)</sup>



300mlのナスフラスコに、水素化ナトリウム(油性:60%)2.041g (51.0mmol)をとり、*n*-ヘキサンで洗って真空乾燥させた。これにジメチルホルムアミド65 mlを加え、氷浴中で攪拌した。ピロール 3.25ml(46.8mmol)をシリンジにとり、反応液中にゆっくりと滴下した後、さらにジメチルホルムアミド10 mlを加えて40分間攪拌した。これに、トリイソプロピルシリルクロリド10.0ml(46.7mmol)をピペットで滴下し、さらに70分間攪拌した。反応液にエーテルと水を加えて分液ろうとで振り、エーテル層に生成物を抽出した。このエーテル層を硫酸ナトリウムで脱水、濾過した後、エバポレータ及び真空ポンプで乾かして、オイル状の生成物9.637gを得た。

500mlのナスフラスコにオキサリルクロリド4.0ml(45.9mmol)をとり、ジクロロメタン200mlを加えて氷浴中で攪拌した。ジメチルホルムアミド3.7ml(47.8mmol)をジクロロメタン 5 mlに溶かしたものをピペットで反応液中に滴下した。この時、反応液が泡立って白濁するのが見られた。20分後、先に得たオイル状の生成物を反応液中に一気に加え、さらに容器に残ったものをジクロロメタンで流し込んだ。反応液を加熱して30分間還流させた後、氷浴で冷やして吸引濾過し、さらに濾紙上のものを乾燥したエーテルで洗って真空ポンプで乾燥させた。こうして、ピンク色の固形物4.365gを得た。この固形物は非常に吸湿性が強く、空気中に出すと表面が茶色くなった。

500mlのナスフラスコに400 mlの水をとり、これに水酸化ナトリウム21.0gを溶かした。これに先に得たピンク色の固形物を溶かし、室温で4時間攪拌した。この水溶液にジクロロメタンを加え、分液ろうとで振って生成物を有機層に取り出した。これを炭酸カリウムで脱水し、濾過してエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、オイル状の生成物1.762gを得た。生成物をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製して、象牙色の粉末1.538g(16.2mmol)を得た。ピロールからの収率は35%。

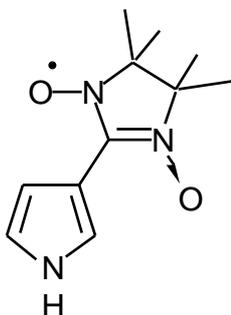
TLC (シリカゲル/ヘキサン:酢酸エチル=3:1) [  $R_f = 0.30$  ]

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) [  $\delta = 9.85$  (s : 1H), 9.2 (s : 1H), 7.48 (s : 1H), 6.85 (s : 1H), 6.70 (s : 1H) ]

IR(KBr : cm<sup>-1</sup>) [ 3257 (s : N-H), 1651 (s : C=O), 1504 (m), 1435 (m), 1416 (m), 1402 (m), 1377 (m), 1308 (m), 1297 (s), 1160 (w), 1133 (w), 1089 (w), 1061 (w), 970 (w), 961 (w), 881 (w), 834 (w), 777 (m), 747 (s), 624 (w), 600 (m), 526 (w), 517 (w) ]

### 3-PyrrolylINN( $\beta$ -NN)

( 2-(pyrrol-3'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-imidazoline 3-oxide 1-oxyl )



50mlのナスフラスコに、3-ホルミルピロール(**11**) 302.3mg(3.18mmol)をとり、ベンゼン20mlを加えて攪拌した。反応液中に、2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**) 470.8mg(3.18mmol)および少量(小さじ1杯)の2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン硫酸塩を加え、窒素下で一晩攪拌した。これに二酸化鉛3.857g(16.12mmol)を加えて30分間攪拌した後、濾過してエバポレータで乾かした。生成物はカラムク

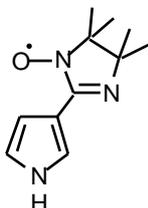
ロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル:ヘキサン=3:1~1:0)で精製し、青色の固体252.6mg(1.14mmol)が得られた。収率36%。 $\beta$ -NNは蒸発法によりジエチルエーテル中から再結晶して、89.8mgの結晶を得た。

TLC(シリカゲル/ジクロロメタン) [  $R_f = 0.15$  ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 3183 (m : N-H), 1585 (m), 1496 (m), 1392 (m), 1373 (m), 1341 (s), 1212 (m), 1164 (w), 1134 (w), 1084 (m), 867 (w), 786 (m), 661 (w), 613 (w), 543 (w) ]

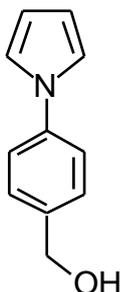
ESR(Benzene) [  $g = 2.0053$ , quintet,  $a_N = 0.758$  mT (2N) ]

カラムクロマトグラフィでの精製の際、副生成物として赤色の 3-pyrrolyl iminyl nitroxide ( $\beta$ -IN) 21.7mgが得られた。



ESR(Benzene) [  $g = 2.0047$ , triple-triplet,  $a_N = 0.948$  mT,  $a_{N'} = 0.438$  mT ]

4-(ピロール-1'-イル)ベンジルアルコール(**13**: 4-(pyrrol-1'-yl)benzylalcohol)



100mlのナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム(LAH) 302.7 mg (7.98mmol)をとり、テトラヒドロフラン 5 mlを加えて氷浴中で攪拌した。4-(ピロール-1'-イル)安息香酸(**12**)1024.0mg (5.47mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶かし、ピペットで反応液中加入した。しばらく後、反応容器を加熱して1時間還流させた後、室温に戻ったところでジエチルエーテル及び水を加えて分液ろうとで振り、生成物をエーテル層に抽出した。これを硫酸マグネシウムで脱水した後、濾過、乾燥し、946.0mg (5.47mmol)の固体を得た。収率100%。

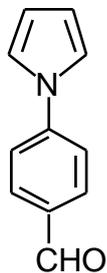
**12**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$  = 8.15 (d : 2H), 7.48 (d : 2H), 7.19 (t : 2H), 6.40 (t : 2H) ]

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [ $R_f < 0.05$  ]

**13**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$  = 7.42 (d : 4H), 7.19 (t : 2H), 6.36 (t : 2H), 4.73 (d : 2H) ]

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [ $R_f = 0.80$  ]

4-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(**14**: 4-(pyrrol-1'-yl)benzaldehyde)



100mlのナスフラスコにクロロクロム酸ピリジニウム(PCC)1812.6 mg (8.41 mmol)をとり、ジクロロメタン20mlを加えて攪拌した。別の100mlのナスフラスコに4-(ピロール-1'-イル)ベンジルアルコール (**13**) 946.0mg (5.47mmol)をとり、ジクロロメタン30mlで溶かし、先の反応容器中にピペットで加えた。そのまま一晩攪拌した後、ジエチルエーテル50mlを加え、懸濁させてフロリジルのショートカラムに流した。これをさらにジエチルエーテルで十分流し、溶離液を乾燥させ、774.2mg (4.53mmol)の固体を得た。収率83%。

**14**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$  = 9.95 (s : 1H), 7.96 (d : 2H), 7.55 (d : 2H), 7.20 (t : 2H), 6.42 (t : 2H)]

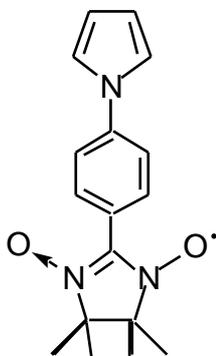
IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1688 (s), 1603 (s), 1583 (m), 1521 (m), 1473 (w), 1334 (s), 1307 (m), 1217 (w), 1173 (m), 1125 (w), 1083 (w), 1066 (m), 1017 (w), 919 (w), 826 (s), 728 (s), 687 (w), 609 (w), 515(w) ]

TLC (シリカゲル/ジエチルエーテル) [ $R_f = 0.95$  ]

TLC (シリカゲル/ジクロロメタン) [ $R_f = 0.80$  ]

#### 4-(1'-Pyrrolyl)phenylNN(NPhNN)

( 2-(4'-(pyrrol-1''-yl)-phenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl )



50mlのナスフラスコに2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(8) 230.7mg(1.56mmol) をとり、10mlのメタノールを加えて攪拌した。4-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(14) 200.4mg(1.17mmol)と、2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン硫酸塩微量(小さじ約半分)を反応溶液に加え、加熱して2時間還流させた後、室温で一晩攪拌した。反応液の一部を取って吸引濾過し、濾紙上に残った白色粉末を2-(4'-(ピロール-1''-イル)フェニル)-1,3-ジヒドロキシル-4,4,5,5-テトラメチルイ

ミダゾリジン(15)として回収した。

残りの反応液はエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた後、ベンゼン14 mlを加えて攪拌した。二酸化鉛2.267g(9.48mmol)を反応液に加え、約30分攪拌した後、濾過し、濾液を乾燥した。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+酢酸エチル)で精製し、102.6mgの青色固体を得た。14からの収率は29%。これをテトラヒドロフランから蒸発法により再結晶して針状の結晶を得た。

カラムクロマトグラフィでの精製の際、副生成物として4-(1'-pyrrolyl)phenyl iminyl nitroxide(NPhIN)が得られ、ジエチルエーテル溶液中から蒸発法により結晶を得た。

15 : <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) [  $\delta$  = 7.80 (s : 2H), 7.51 (s : 4H), 7.32 (t : 2H), 6.25 (t : 2H), 4.55 (s : 1H), 1.07 (d : 12H) ]

NPhNN : ESR(benzene) [  $g = 2.0060$ , quintet,  $a_N = 0.746$  mT ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1604 (m), 1535 (m), 1495 (m), 1447 (w), 1422 (w), 1396 (s), 1368 (s), 1329 (s), 1303 (w), 1261 (w), 1208 (m), 1165 (w), 1128 (m), 1068 (w), 1019 (w), 920 (w), 842 (m), 736 (m), 618 (w), 542 (w), 502 (w) ]

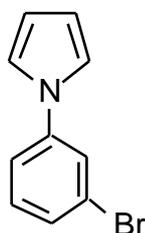
TLC(シリカゲル/ジクロロメタン) [  $R_f = 0.40$  ]

NPhIN : ESR(benzene) [  $g = 2.0060$ , tt :  $a_N = 0.912$  mT,  $a_{N'} = 0.456$  mT ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1609 (m), 1513 (s), 1333 (s), 841 (m), 730 (m) ]

TLC(シリカゲル/ジクロロメタン) [  $R_f = 0.55$  ]

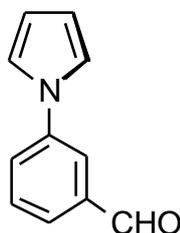
### 1-(3'-ブromoフェニル)ピロール(**16** : 1-(3'-bromophenyl)pyrrole)



200mlのナスフラスコに10.0ml(91.9mmol)の3-ブromoアニリン  
をとり、45mlの酢酸を加えて攪拌した。12.0ml(92.6mmol)の2,5-  
ジメトキシテトラヒドロフランをシリンジにとり、反応液中に  
約1分かけて滴下した。この反応容器を約90 °Cのオイルバスで加  
熱し、1時間還流させた。加熱停止後、10分ほどおいてから、ジ  
ムロート冷却管を外し、かわりに曲管、リービッヒ冷却器などを  
つけ、水流アスピレータで減圧しながら再び加熱して酢酸を留去した。さらに真空ポ  
ンプで乾燥させた後、残留物をジクロロメタンで溶かし、シリカゲルのショートカラ  
ムを通して精製した。これをエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、黄褐色の固形  
物19.85g(89.4mmol)を回収した。収率は97%。

**16** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 7.55 (t, J = 1.65 Hz : 1H), 7.39-7.24 (m : 3H), 7.06 (t, J =  
2.20 Hz : 2H), 6.35 (t, J = 2.20 Hz : 2H) ]

### 3-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド(**17** : 3-(pyrrol-1'-yl)benzaldehyde)

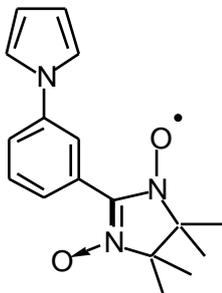


200mlのナスフラスコに、1-(3'-ブromoフェニル)ピロール(**16**)  
3.01g(13.6mmol)をとり、テトラヒドロフラン60mlを加えて溶か  
した。これをメタノール-液体窒素浴で約-95 °Cに冷却し、1.6M  
*n*-ブチルリチウム・ヘキサン溶液10.0ml(16.0mmol)をシリンジ  
で加えた。低温で1時間攪拌した後、蒸留したジメチルホルムア  
ミド1.2ml(15.5mmol)をシリンジで加えた。冷浴を外し、さらに  
1時間かき混ぜた後、水とエーテルを加え、分液漏斗で有機層を抽出した。これをエ  
バポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、茶色いオイル2.386gを得た。これをカラムク  
ロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン:ジクロロメタン = 2 : 1)で精製し、淡黄色の  
オイル1.759g(10.3mmol)を得た。収率は76%。これを冷蔵庫で一晩おいたところ、結  
晶化した。

**17** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 10.06 (s : 1H), 7.90 (t, J = 2.20 Hz, 1.46 Hz : 1H), 7.74 (dt,  
J = 6.96 Hz, 1.47 Hz : 1H), 7.67 (dt, J = 8.06 Hz, 2.20 Hz, 1.47 Hz : 1H), 7.60 (t, J  
= 8.06 Hz, 7.33 Hz : 1H), 7.16 (t, J = 2.20 Hz : 1H), 6.39 (t, J = 2.20 Hz : 1H) ]  
TLC(シリカゲル/ヘキサン:ジクロロメタン = 2 : 1) [  $R_f$  = 0.5 ]

### 3-(1'-Pyrrolyl)phenylNN(**mPhNN**)

( 2-(3'-(pyrrol-1''-yl)-phenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl )



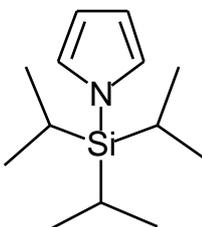
50mlのナスフラスコに3-(ピロール-1'-イル)ベンズアルデヒド (**17**) 779.5mg (4.55mmol) をとり、ベンゼン15ml、メタノール3mlを加えて攪拌した。2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**) 677.9mg(4.58mmol) と、2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン硫酸塩微量(小さじ約半分)を反応液の中に加え、室温で1晩攪拌した後、約1時間加熱還流させ、再び室温で1晩攪拌した。

反応液をそのままエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた後、テトラヒドロフラン25ml及び二酸化鉛6.000g(25.08mmol)を加えて1晩攪拌した。反応液を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/テトラヒドロフラン)で精製し、青色の固体280.4mg(0.94mmol)を得た。**17**からの収率は21%。これをジエチルエーテルから蒸発法により再結晶して結晶を得た。

**mPhNN** : ESR (benzene) [  $g = 2.0062$ , quintet,  $a_N = 0.735$  mT ]

IR(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 1705 (s), 1693 (s), 1604 (m), 1591 (m), 1502 (s), 1473 (m), 1452 (w), 1398 (w), 1387 (w), 1337 (s), 1316 (m), 1277 (w), 1258 (m), 1189 (s), 1170 (m), 1133 (w), 1085 (w), 1069 (m), 1028 (w), 953 (w), 943 (w), 881 (w), 862 (w), 841 (w), 794 (s), 741 (s), 728 (s), 716 (m), 674 (m), 645 (m), 613 (m) ]

### 1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(**9** : 1-(triisopropylsilyl)pyrrole)<sup>42)</sup>



300mlのナスフラスコに2.095g(52.4mmol)の水素化ナトリウムをとり、*n*-ヘキサンで洗って上澄みを捨て、真空ポンプで乾燥させた。これにジメチルホルムアミド80mlを加え、氷浴中でピロール3.25ml(46.8mmol)をシリンジでゆっくりと滴下した。発泡が激しくなった時にはしばらく滴下を止め、おさまるのを待ってさらに滴下した。一時間半後、トリイソプロピルシリルクロリド

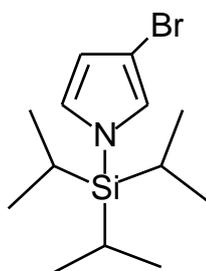
10.0ml(46.7mmol)をシリンジで滴下し、さらに一時間半攪拌した。これにジエチルエーテルと水を加えて分液ろうとで振り、水層からさらにエーテルで二度抽出を行った。

有機層約1200mlを水で洗い、硫酸ナトリウムで脱水した後、フェーズセパレータで濾過し、エバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた。こうして、赤茶色のオイル8.991g (40.2mmol)を得た。収率は86%。次の反応には、これを蒸留して用いた (*b. p.* 70 [4 mmHg] )。

**9** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 6.80 (t,  $J = 1.83$  Hz, 2.20 Hz : 2H), 6.32 (t,  $J = 1.83$  Hz, 2.20 Hz : 2H), 1.45 (seven,  $J = 7.33$  Hz : 3H), 1.10 (d,  $J = 7.33$  Hz : 18H)]

### 3-ブロモ-1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(**19**)<sup>42)</sup>

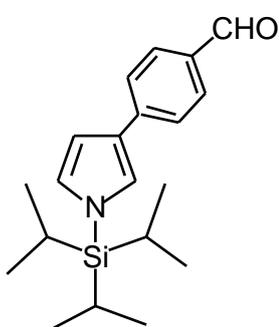
( 3-bromo-1-(triisopropylsilyl)pyrrole )



200mlのナスフラスコに、蒸留した1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(**9**) 6.654g (29.8mmol) をとり、テトラヒドロフラン 80mlを加えて攪拌した。これを、メタノール-液体窒素浴で約-95 に冷却し、ベンゼンから再結晶しておいた *N*-ブロモコハク酸イミド(NBS)5.356g(30.1mmol) を粉末で加えた。一時間半後、冷浴をはずし、さらに室温で約一時間攪拌した。この間に、白濁していた溶液が無色透明になった。 *n*-ヘキサン約100mlにピリジン約1.5mlを溶かしたものを反応溶液中に注いだところ、白色の沈殿を生じ、溶液の色が黄色くなった。これを濾過し、エバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた。白色の結晶と黄色いオイルを得たので、*n*-ヘキサンで溶ける分だけ溶かし、濾過、エバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、オレンジ色のオイル8.781g(29.1mmol)を得た。収率は98%。次の反応には、これを減圧蒸留し、2 mmHgで沸点が70 ~ 100 の留分を用いた。

**19** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 6.72 (dd,  $J = 2.20$  Hz, 1.46 Hz : 1H), 6.67 (t,  $J = 2.93$  Hz, 2.20 Hz : 1H), 6.28 (dd,  $J = 2.94$  Hz, 1.47 Hz : 1H), 1.42 (seven,  $J = 7.33$  Hz : 3H), 1.09 (d,  $J = 7.33$  Hz : 18H) ]

4-(1'-(トリイソプロピルシリル)ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(**21**)  
(4-(1'-(triisopropylsilyl)pyrrol-3'-yl)benzaldehyde)



200mlのナスフラスコに、蒸留した3-ブromo-1-(トリイソプロピルシリル)ピロール(**19**) 5.891g (19.5mmol) をとり、テトラヒドロフラン30mlを加えて攪拌した。これをメタノール-液体窒素浴で約-95 に冷却し、1.6 M *n*-ブチルリチウム・ヘキサン溶液 15.0ml (24.0mmol)をシリンジで加えた。1時間半攪拌した後、塩化トリブチルスズ 5.5ml (20.3mmol) をシリンジで加え、さらに3時間半かき混ぜた。この間、冷浴の温度は次第に上昇した。

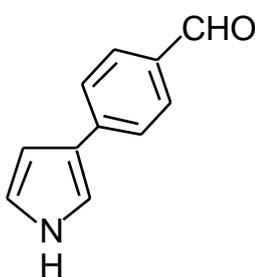
これに、水、ジエチルエーテルを加えて分液ろうとで振り、エーテル層をエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた。こうして100mlのナスフラスコに、黄褐色のオイル [3-(トリブチルチン)-1-(トリイソプロピルシリル)ピロール : **20**] 11.006gを得た。

得られたオイルにトルエン40mlを加え、さらに4-ブromoベンズアルデヒド3.705g (20.0mmol) および、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)1.4018g(2.00mmol)を加えて攪拌し、加熱して5時間還流させた。反応液の色は黄色から黒色へと変化した。これに少量の水を加え、フェーズセパレータで濾過した上、フェーズセパレータ上に残ったものを酢酸エチルでよく洗った。濾液をエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させ、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン:ジクロロメタン=1:1)で精製し、黄色いオイル3.315g(10.12mmol)を得た。**19**からの収率は52%。

**20** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 6.94 (t, 1H), 6.70 (t, 1H), 6.33 (q, 1H), 1.22-1.68 (m, 15H), 1.10 (d, 18H), 0.75-1.00 (m, 15H) ]

**21** :  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 9.95 (s, 1H), 7.83 (dt,  $J_d = 8.42$  Hz : 2H), 7.68 (dt,  $J_d = 8.43$  Hz : 2H), 7.19 (t, 1H), 6.84 (dd, 1H), 6.69 (dd, 1H), 1.50 (seven, 3H), 1.13 (d, 18H) ]

4-(ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(**22**) (4-(pyrrol-3'-yl)benzaldehyde)



100mlのナスフラスコに4-(1'-(トリイソプロピルシリル)ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(**21**) 3.315g (10.1mmol) をとり、テトラヒドロフラン30mlを加えて溶かした。これに1.0M テトラブチルアンモニウム・フルオリド・テトラヒドロフラン溶液10.0ml (10.0mmol)を加え、40分間撹拌した。反応溶液にジエチルエーテル約160mlを加え、分液ろうとで水と振って、エーテル層を

取り出した。これを硫酸ナトリウムで脱水し、濾過した後、エバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた。得られたぞうげ色の固体をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)で精製し、ぞうげ色の粉末1.671g(9.76mmol)を得た。収率は96%。

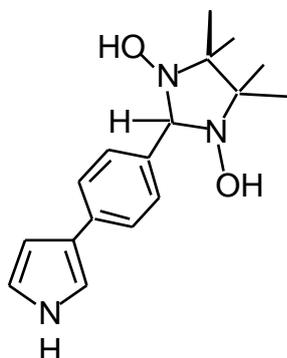
**22**:  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  [  $\delta$  = 9.96 (s : 1H), 7.85 (dt,  $J_d$  = 8.80 : 2H), 7.68(dt,  $J_d$  = 8.06 : 2H), 7.24 (m : 1H), 6.88 (m : 1H), 6.62 (m : 1H) ]

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$  [  $\delta$  = 9.90 (s : 1H), 7.78 (dd,  $J$  = 9.52 Hz, 8.43 Hz : 4H), 7.45 (dd,  $J$  = 2.57 Hz, 1.83 Hz : 1H), 6.85 (dd,  $J$  = 2.56 Hz, 1.84 Hz : 1H), 6.57 (dd,  $J$  = 2.56 Hz, 1.84 Hz : 1H) ]

IR (KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 3276 (s : N-H), 1681 (s : C=O), 1660 (m), 1603 (s), 1570 (m), 1554 (w), 1516 (w), 1483 (w), 1431 (m), 1398 (w), 1347 (w), 1309 (w), 1224 (m), 1172 (s), 1114 (w), 1106 (w), 1080 (w), 916 (w), 840 (s), 796 (s), 752 (w), 718 (m), 686 (w), 597 (m), 511 (w) ]

2-(4'-(ピロール-3"-イル)フェニル)-1,3-ジヒドロキシル-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジン(**23**)

(2-(4'-(pyrrol-3"-yl)phenyl)-1,3-dihydroxyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine)



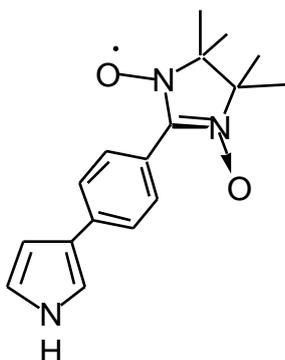
100mlのナスフラスコに2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン(**8**) 1.216g(8.22mmol)、および4-(ピロール-3'-イル)ベンズアルデヒド(**22**) 1.416g (8.27mmol)をと、ベンゼン40ml、メタノール 8 mlを加えて溶かした。さらに、小さじ1杯半の2,3-ビス(ヒドロキシルアミノ)-2,3-ジメチルブタン硫酸塩を加え、2晩撹拌した。白濁した反応液を吸引濾過し、濾紙上の固形物を少量のベンゼンで洗って真空ポンプで乾燥させ、白色粉末676.2mg (2.

24mmol)を得た。収率27%。

**22** :  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ) [7.70 (s : 2H), 7.46 (d,  $J = 8.06$  Hz : 2H), 7.38 (d,  $J = 8.06$  Hz : 2H), 7.17 (q,  $J = 2.56$  Hz, 1.83 Hz : 1H), 6.77 (q,  $J = 2.56$  Hz, 2.20 Hz : 1H), 6.41 (q,  $J = 2.57$  Hz, 2.20 Hz, 1.83 Hz : 1H), 4.48 (s : 1H), 1.06 (d,  $J = 6.96$  : 12H)]  
IR (KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 3435 (s), 3242 (m), 1614 (m), 1514 (w), 1480 (m), 1428 (m), 1378 (m), 1366 (m), 1155 (m), 1145 (m), 1108 (m), 914 (m), 875 (m), 793 (m), 782 (m), 713 (w), 688 (m) ]

#### 4-(3'-Pyrrolyl)phenylNN( $\beta\text{PhNN}$ )

( 2-(4'-(pyrrol-3"-yl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline 3-oxide 1-oxyl )



100mlのナスフラスコに、2-(4'-(ピロール-3"-イル)フェニル)-1,3-ジヒドロキシル-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジン(**23**) 676.2mg(2.24mmol)をとり、テトラヒドロフラン40mlを加えて溶かした。これにトリエチルアミンをピペットで1滴加えた。さらに、二酸化鉛2.792g(11.67mmol)を加え、4時間攪拌した。反応液を濾過し、濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプで乾燥させた。得られた青色の固体をカラムク

ロマトグラフィ(シリカゲル/テトラヒドロフラン)で精製し、青色の固体377.8mg(1.27mmol)を得た。収率57%。これをテトラヒドロフラン溶液中から蒸発法により再結晶して結晶を得た。

ESR(benzene) [  $g = 2.0055$ , quintet,  $a_N = 0.707$  mT ]

IR (KBr :  $\text{cm}^{-1}$ ) [ 3347 (br : N-H), 1606 (s), 1497 (w), 1447 (w), 1417 (m), 1392 (s), 1368 (s), 1349 (s), 1306 (m), 1288 (w), 1207 (m), 1169 (m), 1134 (m), 1108 (w), 1083 (w), 1039 (w), 914 (m), 872 (w), 844 (m), 805 (m), 733 (w), 595 (w), 542 (w) ]

## 【X線結晶構造解析】

測定は理学電機AFC-5型4軸回折計を使用し、グラファイトにより単色化したMoK線を用いて、室温で回折強度測定を行った。解析に用いたプログラムはSHELXS86(直接法)、UNICS-III(構造の精密化)、Mol DrawおよびCACHe Editor(作図)であり、計算はGATEWAY2000 P5-90、及びIBM RISC System/6000上で行い、作図はApple Power Macintosh 8100/80AV上で行った。

### *N*-NN

*Monoclinic* Spacegroup *P2<sub>1</sub>/n*

$$a = 9.845 \text{ \AA}, b = 16.530 \text{ \AA}, c = 7.259 \text{ \AA}, \quad \beta = 90.00^\circ, \quad \alpha = 96.53^\circ,$$

$$V = 1173.663 \text{ \AA}^3, \quad Z = 4.$$

格子定数は $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の反射25点を用いて、最小自乗法により決定した。走査法により $2\theta = 5 \sim 55^\circ$ の間で標準反射を含む2410点の反射を採集し、結晶学的に独立な1882点の反射を解析に用いた。直接法で初期位相を決定し、ブロック対角化最小自乗法により精密化を行い、水素原子の位置は差フーリエ合成によって求めた。最終のR値は4.86%であった。

### $\beta$ -NN

*Orthorhombic* Spacegroup *Pbca*

$$a = 13.065 \text{ \AA}, b = 14.417 \text{ \AA}, c = 12.874 \text{ \AA}, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ,$$

$$V = 2425.013 \text{ \AA}^3, \quad Z = 8.$$

格子定数は $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の反射25点を用いて、最小自乗法により決定した。走査法により $2\theta = 5 \sim 55^\circ$ の間で標準反射を含む2506点の反射を採集し、結晶学的に独立な2064点の反射を解析に用いた。直接法で初期位相を決定し、ブロック対角化最小自乗法により精密化を行い、水素原子の位置は差フーリエ合成によって求めた。最終のR値は4.62%であった。

## NPhNN

*Monoclinic* Spacegroup  $P2_1/a$

$$a = 12.284 \text{ \AA}, b = 12.657 \text{ \AA}, c = 10.953 \text{ \AA}, \beta = 90.00^\circ, \alpha = 111.72^\circ,$$

$$V = 1582.151 \text{ \AA}^3, Z = 4.$$

格子定数は $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の反射25点を用いて、最小自乗法により決定した。走査法により $2\theta = 5 \sim 55^\circ$ の間で標準反射を含む2605点の反射を採集し、結晶学的に独立な1722点の反射を解析に用いた。直接法で初期位相を決定し、ブロック対角化最小自乗法により精密化を行い、水素原子の位置は差フーリエ合成によって求めた。最終のR値は6.64%であった。

## 【磁気測定】

### mPBP関係

測定は相関基礎科学系共通機器のQuantum Design MPMS型 SQUID磁束計を用いて行った。サンプルの調製は、各項に述べた通りである。脱気封管したサンプルセルをホルダにとりつけ、まず1.8Kおよび5 K、20Kにおいて、磁場を0 Tから5 Tの間を往復変化させ、磁化の磁場依存性を測定した。次に、0.5Tの磁場のもと、1.8Kから240Kまで昇温しながら、磁化の温度依存性を測定した。

解析には、表計算プログラムExcelを用いた。まず温度変化の測定値から  $\chi_{\text{all}} \text{ vs. } T^{-1}$  プロットをとり、これを高温外挿して、反磁性成分  $\chi_{\text{dia}}$  を求めた。求められた  $\chi_{\text{dia}}$  を測定値から差し引いた常磁性成分を用いて  $\chi \text{ vs. } T$  プロットをとり、この高温部の傾きが平らになるように  $\chi_{\text{dia}}$  の値を補正した。磁場依存測定によって得られた磁化の値から、補正された  $\chi_{\text{dia}}$  と測定した磁場の大きさの積を差し引き、常磁性成分による磁化Mを求めた。こうして求められたMの値から、まず  $M \text{ vs. } H/T$  プロットをとり、このMの値に適切な因子をかけて、各スピン多重度を示すBrillouin関数の曲率のどれに適合するかということを調べた。この場合の縦軸は、Mの飽和値 $M_{\text{sat}}$ でMを割った値が1に近づいていくはずなので、 $M/M_{\text{sat}}$ としている。

## N-NN

測定は東京工業大学理学部化学科・榎研究室のQuantum Design MPMS型 SQUID 磁束計を用いて行った。プラスチックストローの中央部の一部を縦に切り開き、内側にアピエゾンMグリースを少しつけ、その上にN-NNの単結晶(4.8mg)をのせた。ブロック状の結晶の最も長い軸が上下方向から少し傾いた位置で止まった。これをホルダにとりつけ、0.5Tの磁場のもと、1.7Kから280Kまで昇温しながら測定した。解析は、まず測定値から  $\chi_{\text{all}} \text{ vs. } T^{-1}$  プロットをとり、これを高温外挿して、反磁性成分  $\chi_{\text{dia}}$  を求め、これを測定値から差し引いた常磁性成分を用いた。これによって得られた  $\chi \text{ vs. } T$  プロットにおいて、さらに高温部の傾きが平らになるように  $\chi_{\text{dia}}$  の値を補正したものを最終的なデータとした。

## $\beta$ -NN

測定は東京工業大学理学部化学科・榎研究室のQuantum Design MPMS型 SQUID 磁束計を用いて行った。 $\beta$ -NNの多結晶試料9.65mgを、菅原研究室・松下氏作の石英セル(下参照)に詰め、これを、0.5Tの磁場のもと、1.7Kから280Kまで昇温しながら測定した。解析は、まず測定値から  $\chi_{\text{all}} \text{ vs. } T^{-1}$  プロットをとり、これを高温外挿して、反磁性成分  $\chi_{\text{dia}}$  を求め、これを測定値から差し引いた常磁性成分を用いた。これによって得られた  $\chi \text{ vs. } T$  プロットにおいて、さらに高温部の傾きが平らになるように  $\chi_{\text{dia}}$  の値を補正したものを最終的なデータとした。

多結晶のSQUID測定を行うため、下のような石英セルを用意した。中央の仕切りより下の部分は、セルの端による SQUID response がサンプルでの SQUID response にかぶらないようにするためのものである。最初、この部分がないもので測定を行ったところ、特に高温部でデータのとびがみられた。



## NPhNN

測定は、相関基礎科学系・阿波賀研究室のファラデー型磁気天秤を用いて行った。NPhNNの多結晶試料20.85mgを石英セルに詰め、主磁場 5 kOe、磁場勾配200Oe/cmのもと、初め4.5Kから2.4Kまで冷却しながら、次に4.5Kから260Kまで昇温しながら、測定した。

解析は、まず測定値から  $\chi_{\text{all}} \text{ vs. } T^{-1}$  プロットをとり、これを高温外挿して、反磁性成分  $\chi_{\text{dia}}$  を求め、これを測定値から差し引いた常磁性成分を用いて  $\chi \text{ vs. } T$  プロットをとった。

## mPhNN、 $\beta$ PhNN

測定は、基礎科学科共通機器の Quantum Design MPMS型 SQUID磁束計を用いて行った。mPhNNは多結晶試料13.6mgを、 $\beta$ -NNと同じ松下氏作の石英セルに詰め、最上部に脱脂綿でふたをしてホルダにとりつけた。 $\beta$ PhNNは、多結晶試料22.8mgを、英光社製の石英セルに詰め、これを脱気封管したものをホルダにとりつけた。これらを、0.5Tの磁場のもと、1.8Kから280Kまで昇温しながら測定した。

解析は、まず測定値から  $\chi_{\text{all}} \text{ vs. } T^{-1}$  プロットをとり、これを高温外挿して、反磁性成分  $\chi_{\text{dia}}$  を求め、これを測定値から差し引いた常磁性成分を用いて  $\chi \text{ vs. } T$  プロットをとった。

また、mPhNNについては1.8Kにおいて磁場を 0 ~ 5 Tまで変化させて磁化の磁場依存性を測定した。得られた磁化の値から、 $\chi_{\text{dia}}$  と測定した磁場の大きさの積を差し引き、常磁性成分による磁化Mを求めた。こうして求められたMの値から、まず  $M \text{ vs. } H/T$  プロットをとり、このMの値に適当な因子をかけて、各スピン多重度を示すBrillouin関数の曲率のどれに適合するかということ調べた。この場合の縦軸は、Mの飽和値  $M_{\text{sat}}$  でMを割った値が 1 に近づいていくはずなので、 $M/M_{\text{sat}}$  としている。

## 【酸化種のESR測定】

### mPBPのモノマーの酸化種のスペクトル測定

シャーレにポリ塩化ビニルの粉末をとり、テトラヒドロフランを加えて溶かした。次にmPBPをテフロンスパチュラで一かけら取り、この溶液に加えて溶かした。溶液に窒素ガスを吹きつけて乾燥させ、薄膜を得た。この薄膜の一部をめのうの乳鉢にとり、過剰量のヨウ素を加えてすり混ぜ、ESRのサンプル管に移した。最上部にセプタムでふたをして、これに針を刺して中を窒素置換して測定を行った。

### その他の酸化種のスペクトル測定

試料のテトラヒドロフラン溶液をESRのサンプル管にとり、最上部にセプタムでふたをして、凍結、針を刺して脱気、溶解を3回行い、中を窒素またはヘリウムガスで置換した。セプタムを一瞬外してヨウ素をスパチュラに半分程度加え、すぐに元のようふたをした。この時mPBPは重合してポリマーを形成した。

N-NN、 $\beta$ -NN、NPhNNについては、まず液体窒素温度可変装置を用いて-150 で測定を行った。また、mPBP、 $\beta$ -NN、NPhNN、 $\beta$ PhNNについて、液体ヘリウム温度可変装置を用い、できる限り低温として測定を行った。液体ヘリウム温度可変の場合に、mPBPおよびNPhNNについては、サンプル管を焼き切って封管したものを用いたが、 $\beta$ -NN、 $\beta$ PhNNについてはセプタムでふたをした状態のまま測定した。

mPBP、 $\beta$ -NN、NPhNNについての温度変化測定は、温度を最低温から徐々に上げながら、シグナル強度の温度依存性を測定した。

液体ヘリウム温度可変装置を用いたときの温度は、まず、デジタルマルチ温度計に表示されたものを記録した。後に菅原研究室の桜井氏が温度較正を行ったところ、実際の温度Tは、表示の温度 $T_0$ に対してほぼ $T = T_0 \times 1.1 + 3$ で表されることが分かったので、この式によって温度較正したものを最終データとした。

## 使用機器一覧

---

### ESR測定

日本電子 JES-RE2X型 電子スピン共鳴装置  
日本電子 ES-DVT2型 デジタル温度可変装置  
Air Products LTR-3 HELI-TRAN 液体ヘリウム移送冷却装置  
Scientific Instruments 3700型 デジタル温度可変装置  
Advantest TR2114H型 デジタル・マルチ温度計  
日本電子 ES-FC5型 NMR磁場測定器  
Advantest TR5212型 マイクロ波周波数カウンタ  
ULVAC VPC-050型 真空ポンプ

### 磁化率測定

Quantum Design MPMS SQUID磁束計(関連基礎科学系共通機器)  
" (東京工業大学理学部化学科榎研究室)  
ファラデー型磁気天秤(関連基礎科学系・阿波賀研究室)

### NMR測定

日本電子 JNM-GSX270型 核磁気共鳴装置  
日本電子 EX270型 核磁気共鳴装置

### IR測定

Perkin-Elmer 1640型 フーリエ変換赤外分光分析計

### サイクリック・ボルタンメトリー

北斗電工 HAB-151型 ポテンショスタット/ガルバノスタット  
理研電子 F-35型 XYレコーダ  
BAS RE-1B Ag/AgCl比較電極

### ゲル濾過型液体クロマトグラフィ(GPC)

日本分析工業 LC908-C60型 リサイクル分取HPLC  
日本分析工業 JAIGEL 1H, 2H カラム  
JAIGEL 1H-40, 2H-40 カラム

### X線結晶構造解析

理学電機 AFC-5型 四軸X線回折装置  
富士通 A-70型 処理装置  
IBM RISC System/6000  
GATEWAY2000 P5-90

## 参考文献

---

- 1) K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967).
- 2) T. Sugawara, S. Bandow, 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) K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1483 (1996) ; b) K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5550 (1995) ; c) N. Nakamura, K. Inoue, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1484 (1992) ; d) I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4074 (1990).
- 5) 白川英樹, *化学総説*, **42**, 120 (1983).
- 6) a) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. -P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988) ; b) A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
- 7) a) J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985) ; b) J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, and G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **28**, 2140 (1983).
- 8) F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies and M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 118 (1985).
- 9) a) Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15644 (1996) ; b) N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, and J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 431 (1996).
- 10) a) L. L. Miller and K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 417 (1996) ; b) D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller, and K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5480 (1996) ; c) M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, and J. -F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2728 (1992).
- 11) a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, and M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10217 (1993) ; b) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K. -U. Gaudl, D. Huttenlocher, and M. Mehring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 76 (1993).
- 12) J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 638 (1996).
- 13) A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca and V. Bocchi, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **267**, 433 (1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 112026u (1968).
- 14) A. F. Diaz and K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 635.
- 15) R. A. Simon, A. J. Ricco, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031(1982).
- 16) a) D. Shiomi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, and M. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 289 (1993) ; b) A. Izuoka, M. Fukada, and T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,

- 232**, 103 (1993).
- 17) a) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, and P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9695 (1996) ; b) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 548 (1995).
- 18) a) H. Nishide, T. Kaneko, S. Toriu, Y. Kuzumaki, and E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 499 (1996) ; b) T. Kaneko, S. Toriu, Y. Kuzumaki, H. Nishide, and E. Tsuchida, *Chem. Lett.*, **1994**, 2135.
- 19) Y. Miura, T. Issiki, Y. Ushitani, Y. Teki, and K. Itoh, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1745(1996).
- 20) a) H. Sakurai, R. Kumai, A. Izuoka, and T. Sugawara, *Chem. Lett.*, **1996**, 879 ; b) R. Kumai, H. Sakurai, A. Izuoka and T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **279**, 133 (1996) ; c) R. Kumai, M. M. Matsushita, A. Izuoka and T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4523 (1994).
- 21) H. Fukutome, A. Takahashi, and M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **133**, 34 (1987).
- 22) a) M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. Chang, and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8152 (1994) ; b) D. A. Dougherty, S. J. Jacobs, S. K. Silverman, M. M. Murray, D. A. Shultz, A. P. West, Jr. J. A. Clites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 289 (1993) ; c) D. A. Kaisaki, W. Chang, and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2764 (1991).
- 23) R. J. Bushby and K. M. Ng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 659.
- 24) T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **53**, 999 (1995).
- 25) T. Mitsuhara, K. Kaeriyama, and S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 764.
- 26) H. M. Gilow and D. E. Burton, *J. Org. Chem.*, **46**, 2221 (1981).
- 27) T. Kauffmann and H. Lexy, *Chem. Ber.*, **114**, 3674 (1981).
- 28) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986).
- 29) J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, E. E. Havinga, J. A. J. M. Vekemans, R. A. J. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Mater.*, **7**, 1984 (1995).
- 30) F. Lucchesini, *Tetrahedron*, **48**, 9951 (1992).
- 31) 近角聰信, 強磁性体の物理(上), p122 (裳華房, 1978).
- 32) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 847 (1993).
- 33) M. Dvornitzky, R. Chiarelli, A. Rassat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 180(1992).
- 34) K. Okada, T. Imakura, M. Oda, and H. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3047 (1996).
- 35) S. Fang, M. -S. Lee, D. A. Hrovat, and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6727 (1995).
- 36) C. J. Cramer and B. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9664 (1996).

- 37) 菅原正, *有機合成化学協会誌*, **47**, 306 (1990).
- 38) M. Lamchen and T. W. Mittag, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 2300.
- 39) D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5945 (1968).
- 40) D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6873 (1968).
- 41) H. Heaney and S. V. Ley, *Org. Synth., Coll. Vol.*, **6**, 104 (1988).
- 42) B. L. Bray, P. H. Mathies, R. Naef, D. R. Solas, T. T. Tidwell, D. R. Artis and J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.*, **55**, 6317 (1990).
- 43) a) E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, and R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972); b) J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1078 (1968).
- 44) B. L. Bray and J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.*, **53**, 6115 (1988).
- 45) 岩波・実験化学講座・第4版, **20**, p10
- 46) E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2647 (1975)
- 47) A. D. Josey, *Org. Synth., Coll. Vol.*, **5**, 716 (1973).
- 48) T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2467 (1995).
- 49) S. V. Lowen and J. D. Van Dyke, *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 451 (1990).
- 50) 穂積, 金子, 西出, 土田, *日本化学会第69春季年会講演予稿集II*, 662 (1995).

## 謝 辞

---

本研究は、東京大学総合文化研究科広域科学専攻相関基礎科学系における、相関基礎科学特殊研究 I ~ IVとして行われたものである。

本研究の指導教官であり、研究方針・実験・討論・学会発表および本論文作成の際に熱心に御指導下さいました菅原正教授に心より感謝申し上げます。

実験全般にわたって数々の有益な御助言、御指導を頂きました泉岡明博士に深く感謝申し上げます。また、実験操作等について適切な御助言を頂きました松下未知雄氏、桜井尋海氏、田邊順氏はじめ研究室の諸先輩方に感謝申し上げます。

磁化率測定に際しては、東京工業大学理学部化学科の榎敏明教授、佐藤博行助手、宮崎章助手、ならびに同研究室の諸氏、あるいは本専攻相関基礎科学系の阿波賀邦夫助教授、奥野恒久博士、ならびに同研究室の諸氏にお世話になり、深く感謝申し上げます。

また、常に良好な環境で研究を進めることができたことに対し、研究室の諸氏に感謝申し上げます。

最後に、修士課程の2年間にわたり、常に経済的・精神的に支えてくれた家族に感謝いたします。