

環状ビラジカルを目指したビスビピリジン化合物の研究

(電通大院先進理工) 野澤 明, 石田尚行

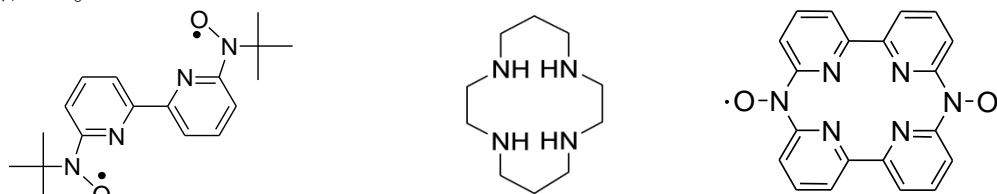
Study on macrocyclic biradicals having bis-bipyridine system
(The University of Electro-Communications) Akira Nozawa, Takayuki Ishida

【序】

ラジカルを配位子に用いた錯体では、ラジカル-金属スピン間に分子内強磁性的相互作用が得られたり、またイオン選択性を持つ宿主分子にラジカル部位を導入することで磁気イオンセンサーとしての機能が¹⁾が発現することがある。

【分子設計】

当研究室ではかつて bpybNO と名付けた配位子が合成され(図 1)、金属イオンの包接に伴い、反強磁性カップルの大きさの変化が観測された²⁾。この挙動から、磁性スイッチやセンサーとしての応用が期待される。しかし、この配位子はゲストイオンの選択性に乏しい。そこで、配位子がサイクラムのように環状であるならば特定のイオンサイズを識別するのではないかと考えた。そこで、以下のような四つのピリジン環を有する環状ビラジカル化合物 py₄NO₂ を合成することを目指した。

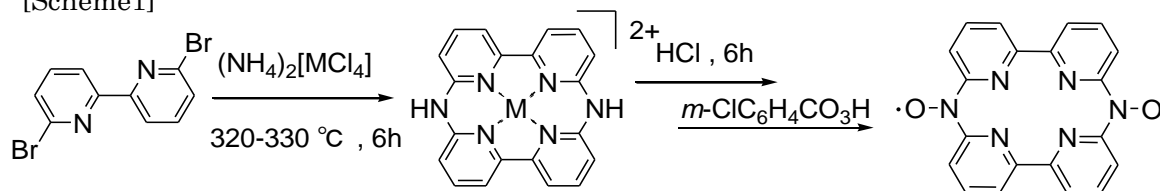
図 1 bpybNO(左)、サイクラム(中)および py₄NO₂(右)の分子構造

【合成】

本研究では、主として 3 通りの合成スキームを検討した。

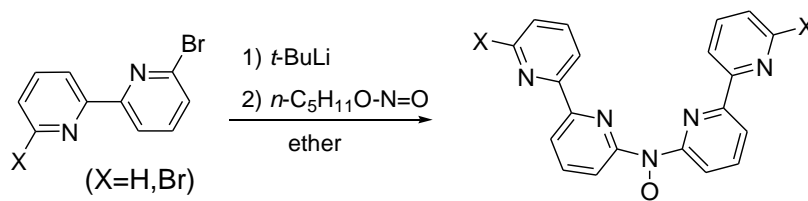
スキーム 1 はテンプレート合成の応用である。既知化合物であるジアミン錯体を経由して合成を目指した³⁾。

[Scheme1]



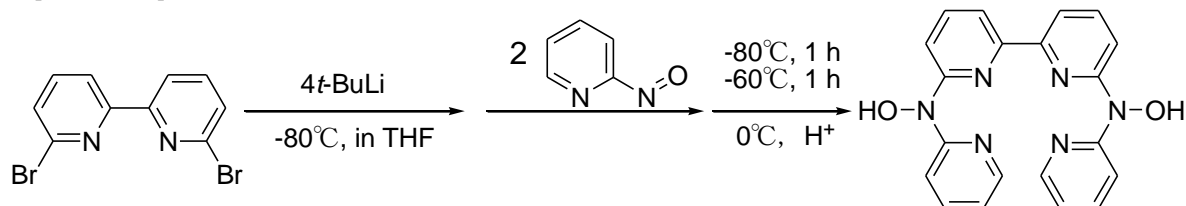
また、開環状前駆体を合成する別の経路(スキーム 2)として、対称ニトロキシドの合成手法⁴⁾を参考にして以下の方法でビスビピリジンニトロキシドの合成を検討した。

[Scheme2]



第三の方法は非対称ニトロキシドの合成法であり、スキーム 3 のようにピリジンを四つ持つ化合物の合成を進めた。

[Scheme3]



【結果と考察】

スキーム 1 では、 $M=Zn$ の環状化合物に再結晶溶媒の酢酸が配位したものを合成することができた。この化合物は X 線結晶構造解析で確認できた(図 2)。 $M=Cu, Ni$ 等についても合成を試みたが合成できていない。 Zn の結晶構造を見ると、 Zn が四つのピリジンが作る平面から突き出ているのが観測できる。その平面からの逸脱は 0.6668 \AA と非常に大きいことが分かった。 $M=Cu, Ni$ では Zn よりもイオン半径が大きい ため環に包接されないと考えている。そのため、この分子はイオン選択性を示していると考えている。

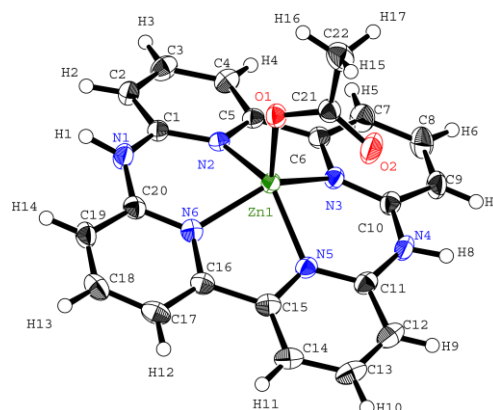


図 2 Zn の環状化合物(モノカチオン部分)

酸化剤を用いてビラジカルを合成する段階では、脱金属してからだとピリジン N -オキシドが生成する可能性があったので Zn を一種の保護基として用いてそのまま酸化を行った。酸化剤として、 m -クロロ過安息香酸、過酢酸を検討した。前者の反応では、図 2 の物質で酢酸が配位する代わりに m -クロロ安息香酸が配位したものが得られた。

スキーム 2 では、閉環反応を段階的に進める方法を試した。この反応では二つの利点があり、それは金属イオンの除去が不要という点と酸化剤を使わずにラジカル化まで進むという点である。しかしながら、 $X=Br, H$ とともに亜硝酸アミルと反応しないということが分かった。

スキーム 3 では、スキーム 2 において亜硝酸アミルとの反応が進みにくいということが明らかにされたので、ニトロソピリジンを試している反応である。詳細は当日発表する。

[文献]

- 1) S. Osada, N. Hirotsawa, T. Ishida, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6193.
- 2) K. Koide, T. Ishida, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 194; *Polyhedron* **2011**, *30*, 3034.
- 3) S. Ogawa, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2527.
- 4) C. Berti, *Synthesis* **1983**, *10*, 793.
- 5) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.