

4P-043

アクリジン骨格を有するニトロキシドラジカルの合成と性質

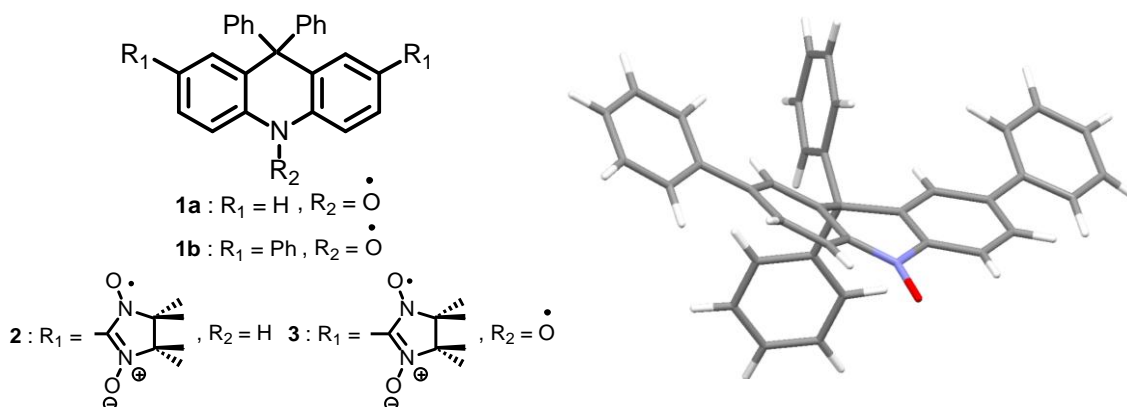
(慶應大理工) 渡邊 拓, 前田 千尋, 吉岡 直樹

Synthesis and Magnetic Properties of Acridine-Based Nitronyl Nitroxide Radical.

(Keio Univ.) Taku Watanabe, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

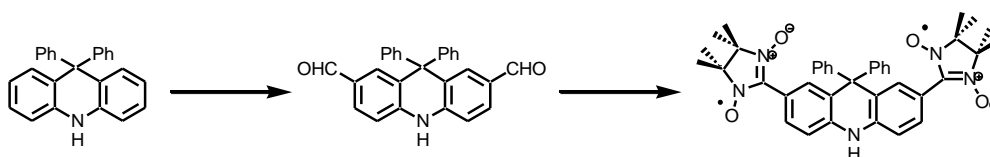
分子内で不対電子が非局在化したラジカル分子では、スピン中心に隣接する π 共役系に依存して、電子状態が大きく変化する。当研究室では、これまでに 2,2-ジフェニル-1,2-ジヒドロキノリン-1-オキシルを対象にその電子状態に及ぼす置換基の効果を議論してきた。本研究では、9,9-ジヒドロアクリジン-10-オキシルを基本骨格とするラジカル分子を研究対象とした。**1a** は容易に不均化し非磁性化するが、2,7 位をフェニル基で置換した **1b** は安定に単離できる(Scheme 1)。2,7 位のフェニル基をニトロニトロキシド(NN)で置換した **3** において、分子内スピン伝達によりスピン間に強磁性的な相互作用がはたらくことが期待される。今回は、**3** の前駆体であるビラジカル **2** を新規に合成し、その電子状態および磁気特性について議論する。



Scheme 1 Molecular structures of **1**, **2**, **3**(left), molecular structure of **1b**(right).

【実験】

対応するアルデヒドより **2** を全体収率 2.1% で青体の結晶として得た(Scheme 2)。溶液状態での ESR 測定を行い、また SQUID 磁束計により多結晶試料の磁気測定を行った。



Scheme 2 Synthetic route of **2**.

【結果】

溶液 ESR 測定

溶液 ESR 測定より、4 つの N 核に由来する 9 本の hfs が観測され、分子内の 2 つの NN 部位のスピン交換が示唆された(Fig. 1)。窒素原子による超微細結合を考慮したシミュレーションより、 $a_N=3.73$ G と算出された。この値は NN モノラジカルの半値に近いことから、分子内のスピン間で十分な交換相互作用が発現していることが示唆された。

SQUID 磁気測定

また、多結晶試料を用いた SQUID 磁気測定より、**2** の μ_{eff} の値は温度低下に従い減少しており、固体状態では反強磁性的な相互作用が支配的である(Fig. 2)。これは結晶中における分子間の相互作用に由来すると推察した。また逆 Curie プロットより算出した Weiss 温度は $\theta=-3.8$ K であった。

χ_m - T プロットより、4 K 付近で極大値を持ち、さらに低温になるに従って χ_m 値が上昇しているため、反強磁性的に相互作用したバイラジカルとモノラジカルの混合系と仮定した(Fig. 3)。このことから次式でフィッティングを行った。

$$\chi_m = f \frac{4C}{T} \left(\frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)} \right) \rho + f \frac{C}{T} (1 - \rho)$$

ここで ρ はバイラジカルの割合である。このフィッティングにより、 $2J/k_B=-8.78$ K、 $\rho=0.821$ と求まった。

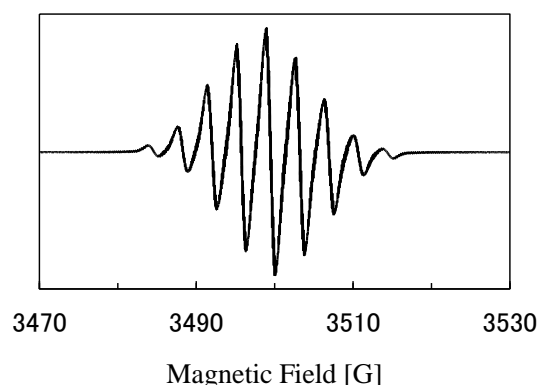


Fig. 1 ESR spectrum of **2** in toluene at room temperature.

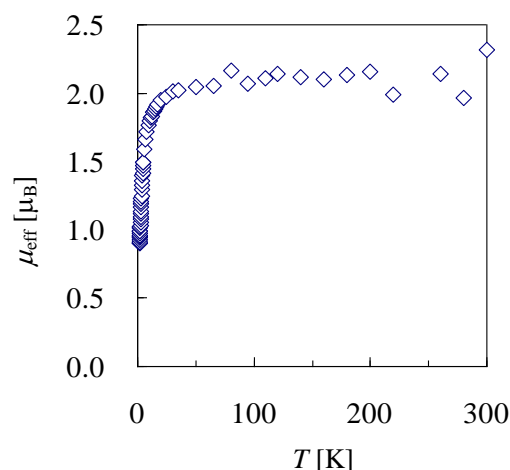


Fig. 2 Temperature dependence of μ_{eff} of **2**.

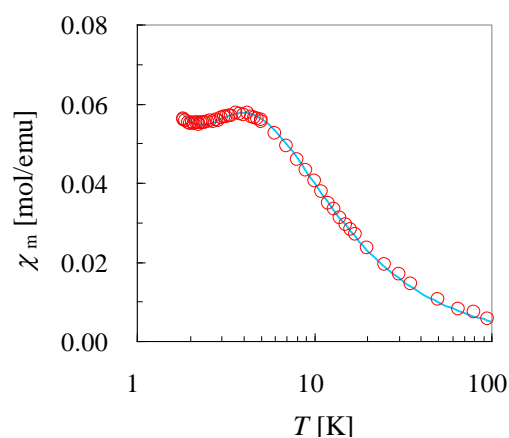


Fig. 3 Temperature dependence of χ_m of **2**.