

ビフェニル骨格を有する $S = 3/2$ を目指したトリラジカルの研究

(電通大院先進理工)○野澤 明, 石田尚行

Study on $S = 3/2$ Triradicals Having 5-Biphenyl-1,3-phenylene Bridges

(The University of Electro-Communications)○Akira Nozawa, Takayuki Ishida

【序論】

高スピン分子は磁性材料のビルディングブロックとして有用である。先行研究としてフェニル骨格を有する安定な $S = 3/2$ 高スピン純有機トリニトロキシドラジカル(図 1)が報告されている¹⁾ことを参考にして、本研究では立体保護基の *t*-ブチル基を平面で π - π 相互作用を可能とするフェニル基に替えることを目指した。具体的には $S = 3/2$ を目指したトリニトロキシドラジカル(図 2)の合成を行い、物性を評価することにした。

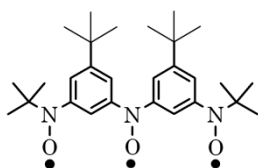


図 1. $S = 3/2$ 高スピン純有機ラジカル

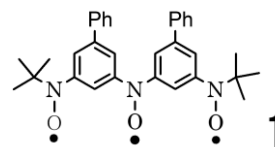
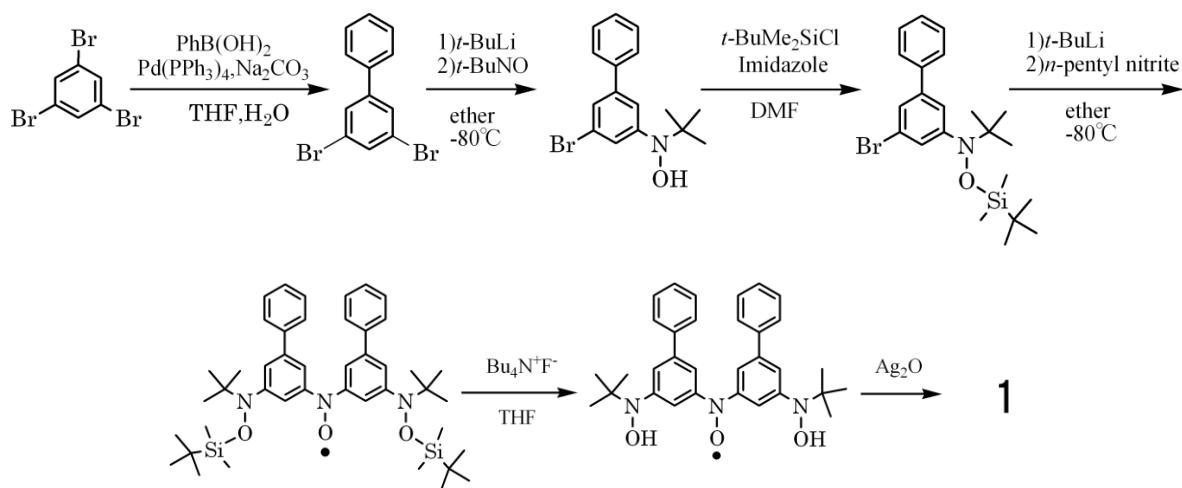


図 2. π - π 相互作用が可能な目的物

【合成】

目的物のトリラジカル **1** は以下のスキームにより合成した。トリブロモベンゼンに鈴木カップリングを用いてビフェニル骨格を得て、これにリチウム試薬を経由した常法により *t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。ヒドロキシルアミンを保護²⁾した後、再びリチオ化の手法により対称ニトロキシド³⁾を得た。これを脱保護²⁾し、酸化銀で酸化することにより、目的物 **1** を総収率 3% で得た。

< **1** の合成経路 >



【結果と考察】

1 についてトルエン中の室温における ESR スペクトルを図 3 に示す。このブロードの一本線から $g = 2.00569$, $\Delta H_{pp} = 16.26 \text{ G}$ と求められた。線幅の増大は分子内ラジカル間での双極子-双極子相互作用によるものであると考えられる。

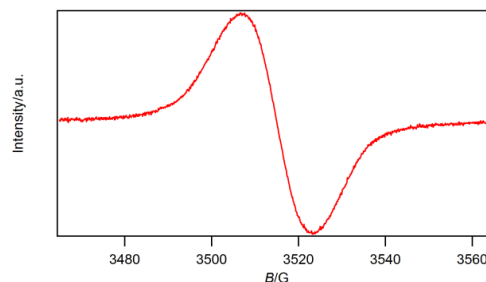


図 3. **1** の 300 K での溶液 ESR

1 の微細構造を調べるために 100 K において

凍結トルエン中で無配向 ESR スペクトルを測定した(図 4)。

その結果、 $g = 2.00513$ 、零磁場分裂パラメーター $|D|/hc = 8.996 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $|E|/hc = 0.374 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ と求められた。また、禁制遷移である $\Delta m_s = \pm 2, 3$ は観測されなかった。これらの値は類似化合物(図 1)の $|D|/hc = 8.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $|E|/hc = 0.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ の値¹⁾と比較して、少し大きな値をとることが分かった。 $S = 3/2$ として行ったシミュレーションは、実測スペクトルと良い一致を示した。また、解析ツール Easy Spin を用いてゼーマン図を描くことにより(図 5)、 x, y, z 方向での遷移との対応を確認できた。

【まとめ】

目的物のトリラジカル **1** を合成することに成功し、100 K での凍結溶液 ESR 測定により微細構造も観測することができた。今後、この合成物 **1** の ESR スペクトルの温度変化の測定を行い、基底スピン状態が $S = 3/2$ であるかどうかを調査する予定である。

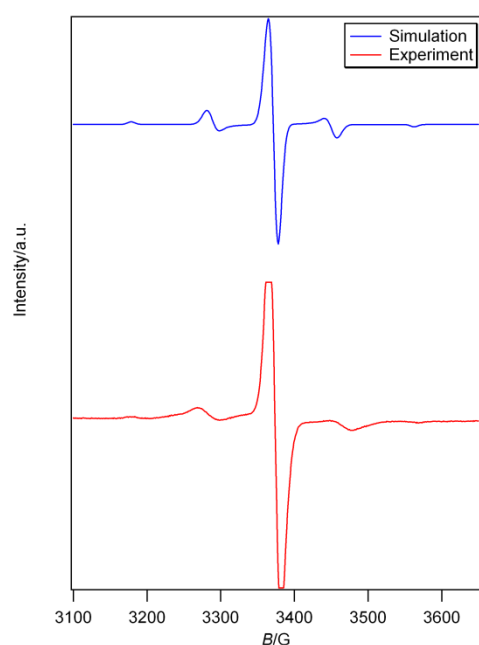


図 4. **1** の 100 K での凍結溶液 ESR
(上：シミュレーション、下：実測)

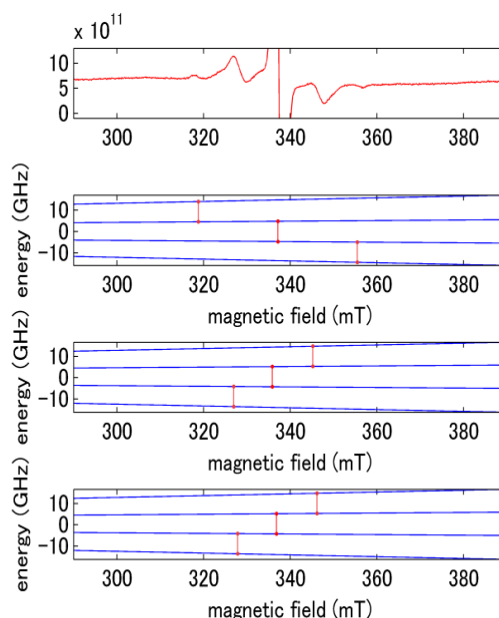


図 5. Easy Spin 解析
(上から実測、 z 方向、 x 方向、 y 方向)

【引用文献】

- 1) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*. 2) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- 3) C. Berti, *Synthesis* **1983**, 793.