

分子内に近接して配置されたニトロキシド部位を有する
ビラジカル化合物の構造と磁性

(電通大情報理工) ○小泉直樹、石田尚行

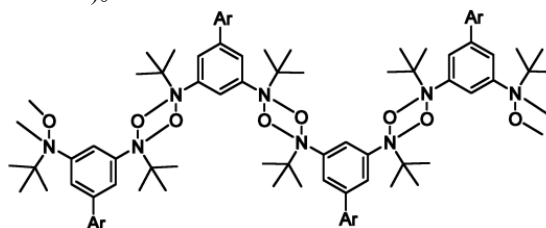
Structure and magnetic properties of bisnitroxide compounds where the radical centers are
located close to each other

(The University of Electro-Communications) ○Naoki Koizumi, Takayuki Ishida

【序論】

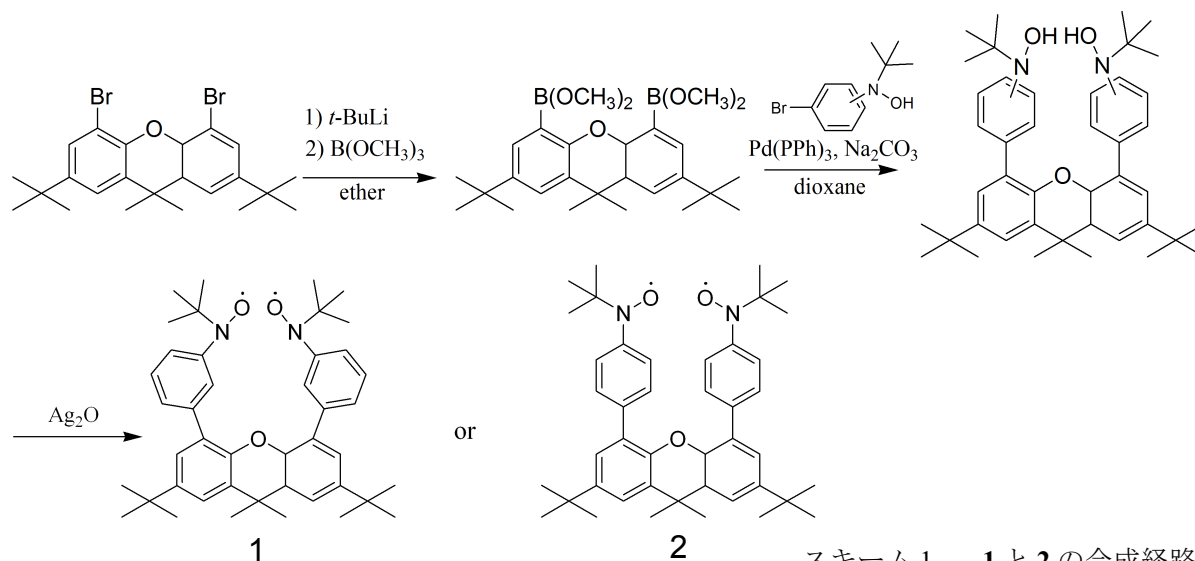
これまでの研究により、ビスニトロキシド化合物群の中から、分子間でニトロキシドの N 原子と O 原子とが極度に近接して二量化し、実質的に反磁性相を発現する化合物を見出している (図 1)¹。ニトロキシド同士を結晶工学的設計により分子間で近接させることも可能であったが、本研究では、分子内で必然的に近い位置に配置される分子設計を採用した。分子内で 2 つのニトロキシドが可逆的に常磁性-反磁性構造変化を示すならば、熱や光という外的刺激により磁性や光学性能をスイッチする可能性がある。この目標のために、ニトロキシド間距離の制御が重要である。そこで、スペーサーとしてキサントンの 4,5-位置換を検討し、その 2 箇所にもフェニル *t*-ブチルニトロキシドを導入した化合物の合成を行った (スキーム 1)。

図 1. ビスニトロキシド反磁性相の構造式



【合成】

ジブロモキサントンを出発物とし、リチウム試薬を経由した常法により、キサントンのビスボロン酸エステルを得た。一方で、1,3-および 1,4-ジブロモベンゼン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²。鈴木カップリングより、キサントンのフェニル *t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。このヒドロキシルアミンを Ag₂O により酸化して、目的とする **1** 及び **2** を得た。



スキーム 1. **1** と **2** の合成経路

【結果と考察】

化合物 **1** の単結晶 X 線構造解析を 100 K で行った (図 2)。分子内のニトロキシド間距離を求めたところ、5.789(6) Å (N1⋯O2) と 5.075(6) Å (N2⋯O1) であった。また、O1⋯O2 距離は 5.259(6) Å であった。これらは N⋯O と O⋯O の van der Waals 半径³の和それぞれ 3.07 と 3.04 Å よりも長い。従って、100 K において常磁性が示唆されるが、さらにこの距離は、固体中でニトロキシド同士が近接する固相転移を起こすには遠すぎると考えられる。

化合物 **1** 及び **2** について、磁化率の温度変化を測定した (図 3)。**1**、**2** の $\chi_m T$ 値は 300 K においてそれぞれ 0.784、0.765 cm³ K mol⁻¹ となった。この値は、ラジカル ($S=1/2$, $g=2$; $\chi_m T=0.375$ cm³ K mol⁻¹) の 2 個分の寄与と一致した。低温領域では磁化率の減少が見られた。これはニトロキシド間の反強磁性的相互作用によるものと考えられる。弱い相互作用があるものの、最低温まで常磁性として振る舞うことがわかった。これらの結果より、どちらの化合物も、分子内のニトロキシドは反磁性化するような構造転移は起さないと結論される。

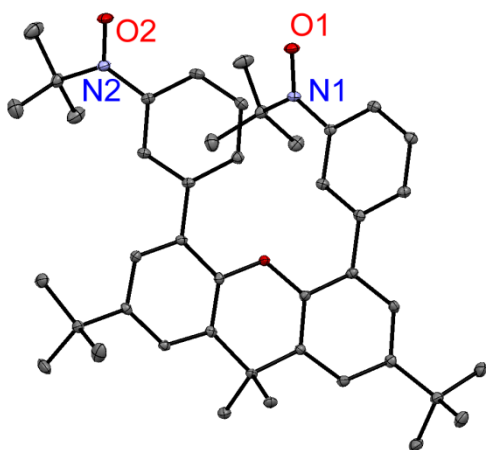


図 2 化合物 **1** の X 線結晶構造解析

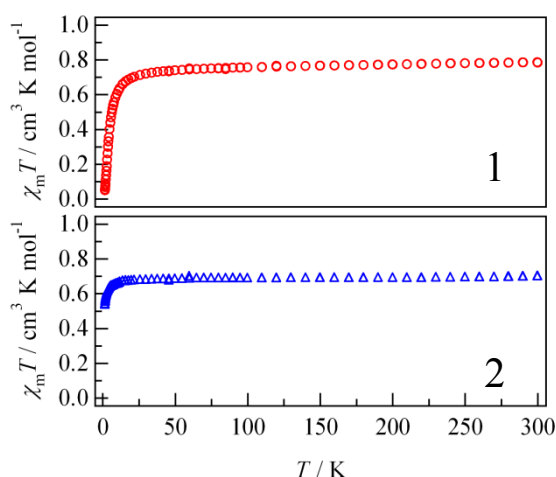


図 3 **1** と **2** の磁化率の測定結果

【まとめ】

キサントンをスペーサーとする 2 種のビスニトロキシド化合物 **1**、**2** の合成を行った。**1** の構造解析より、100 K において分子内のニトロキシドは近接していないことが分かった。**1** および **2** の磁化率測定より、分子内の 2 つのラジカルの存在と低温における弱いラジカル間反強磁性的相互作用が観測された。

安定コンフォメーションは必ずしも結晶構造解析された構造とは一致しないことが分子軌道計算から示唆されている。キサントンをスペーサーとする **1**、**2** の反磁性化については、溶液中では構造変化できる余地がまだあるかもしれない。また、今後は、2 つのニトロキシドがより近接しやすい、より短いスペーサー (ナフタレンの 1,8-位など) の利用などを検討する。

【参考文献】

- (1) T. Konno, H. Kudo, T. Ishida, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7813.
- (2) Y. Liao, C. Xie, P. M. Lahti, R. T. Weber, J. J. Jiang, D. P. Barr. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5176.
- (3) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.