

1P035

## ベンゾトリアジニルニトロキシルヘテロビラジカルの合成と性質

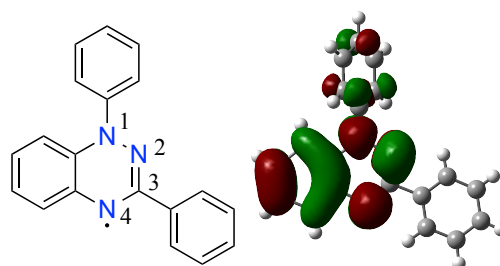
(慶應大理工) ○高橋 佑典、三浦 洋平、吉岡 直樹

### Synthesis and properties of benzotriazinyl-nitroxyl heterobiradical

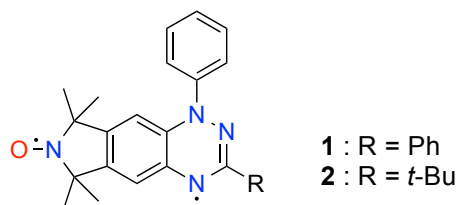
(Keio Univ.) ○Yusuke Takahashi, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

**【緒言】** 窒素中心ラジカルであるベンゾトリアジニルラジカルは不対電子が共役系に非局在化することで安定化するとともに、特異な電子状態を有することが特徴である(Scheme 1)。当研究室では、このベンゾトリアジニルラジカルの化学修飾法ならびに構造-磁性相関について議論してきた[1, 2]。分子磁性体を構築する上で、複数のスピン中心を有する誘導体はその構成要素として期待されており、特に分子内の磁気カップリングに関する検討は数多くなされてきた。しかし、その誘導体の大半はスピン中心を  $\pi$  共役系で架橋した骨格であり、 $sp^3$  炭素を用いて架橋した誘導体に関する報告例は少ない。また、ベンゾトリアジニル骨格に新たにスピン中心を導入した例はない。そこで、本発表では、ニトロキシドを導入したヘテロスピン型ベンゾトリアジニルビラジカルを合成し、その物理化学的性質の評価を行った(Scheme 2)。

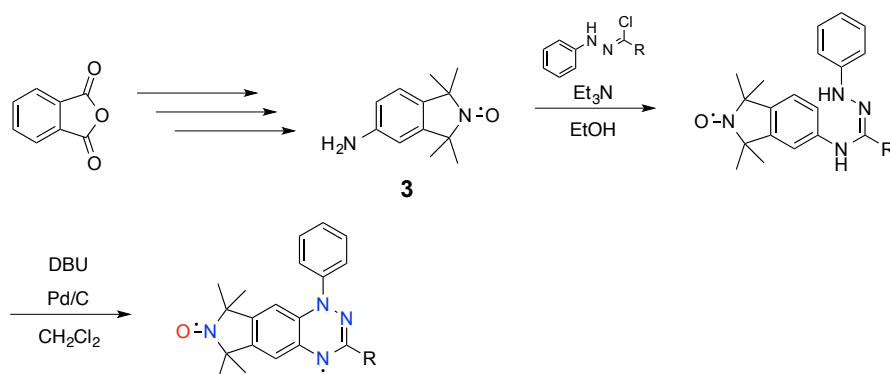
**【合成】** 既報[3]を参考に無水フタル酸より 5 工程でニトロキシドラジカル **3** へと誘導した。その後、Scheme 3 に従って合成を行い、ビラジカル **1, 2** を得た。



**Scheme 1.** The molecular structure of benzotriazinyl radical (left) and its SOMO at UB3LYP/6-31G(d) (right).



**Scheme 2.** The molecular structure of benzotriazinyl-nitroxyl biradical.



**Scheme 3.** Synthetic route of **1** and **2**.

【結晶構造解析】 **1** の単結晶を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$  混合溶媒にて溶媒蒸発法により得た。ニトロキシド部位はイソインドリン環とほぼ同一平面上に位置しているものの、アミドラゾニル部位はわずかに歪んでおり、フェニル基はアミドラゾニル環に対してそれぞれ  $62.4^\circ$ ,  $12.1^\circ$ ねじれていた(Figure 1)。また、3位フェニル基とアミドラゾニル部位が  $\pi\text{-}\pi$  相互作用することで一次元カラム構造を形成していた(Figure 2)。

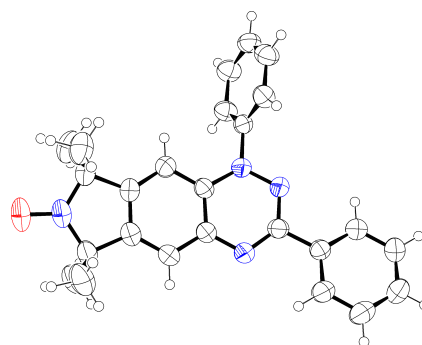


Figure 1. The ORTEP drawing of **1**.

(a) (b)

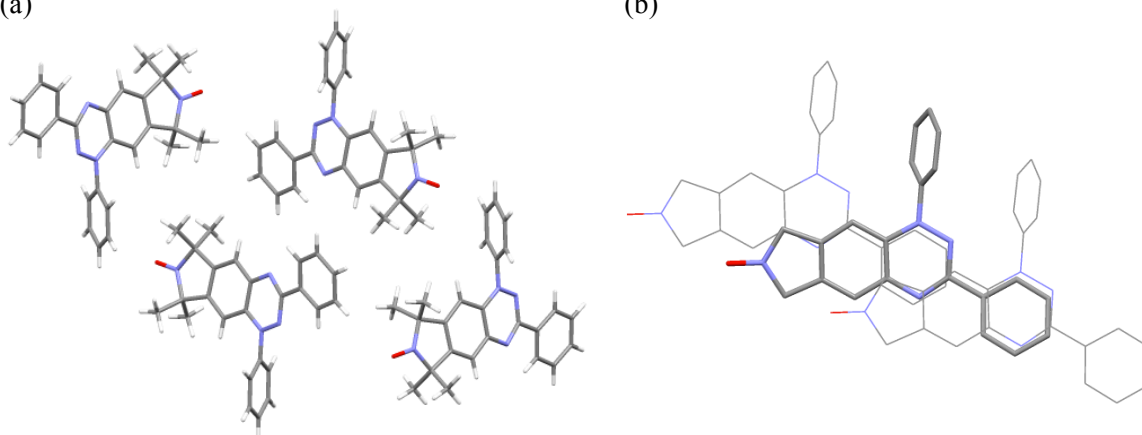


Figure 2. (a) The  $b$  axis projection of crystal packing for **1**. (b) Overlap between the molecular skeleton in the column. Methyl groups are omitted for clarity.

【固体磁気特性】 **1** の単結晶を用いて磁気測定を行った。室温で  $\chi_m T$  値は  $7.15 \text{ emu K mol}^{-1}$  であり、孤立した 2 つの不對電子による理論値 ( $\chi_m T = 0.756 \text{ emu K mol}^{-1}$ ) よりも小さいことから、分子内のスピン中心間で反強磁性的相互作用がはたらいっていることが示唆された。温度低下に伴い  $\chi_m$  値は 75 K で極大をとり、14 K でほぼゼロとなったのち、わずかに上昇した。極低温域での挙動はモノラジカルによるものであると考察した。また、 $\chi_m T$  値は温度低下に伴い減少し、20 K でほぼゼロとなった。Bleaney-Bowers 2 スピンモデル (eqn. 1)[4]を用いてフィッティングすると、その磁氣的相互作用は  $J/k_B = -126 \text{ K}$ ,  $\theta = 13.6 \text{ K}$  と見積もられた(Figure 3)。構造-磁性相関や計算化学的評価、および分光学的性質に関しては、当日詳細な議論を行う。

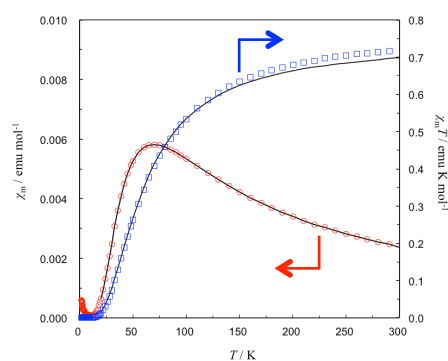


Figure 3. Temperature dependence of  $\chi_m$  and  $\chi_m T$  for **1**. The solid line represents the best fit to the Bleaney-Bowers dimer model.

$$\chi_m = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T - \theta} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

#### [References]

- [1] Y. Takahashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1236.
- [2] Y. Takahashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4783.
- [3] S. R. A. Marque *et al.* *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24*, 1110.
- [4] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London* **1952**, *A214*, 451.