

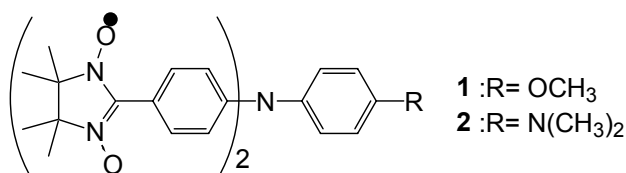
新規ビスニトロニルニトロキシドの合成及び物性に関する研究

(京大院工) ○柳生拓也、中野義明、伊藤彰浩、田中一義

緒言

近年、有機高スピン分子を利用したスイッチ型デバイスが大きな注目を集めている。本研究では、アミノ基の窒素原子部位を酸化することでスピン磁気モーメントが変化すると考えられる分子 **1** を新規に合成し、

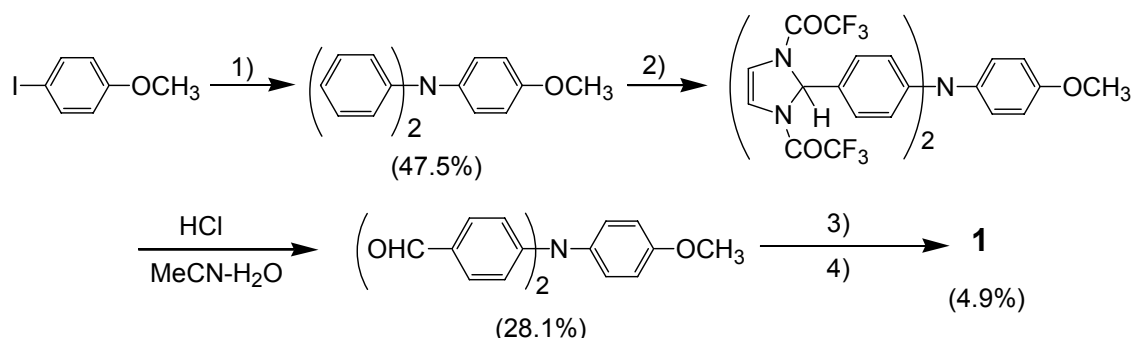
その磁気物性を調べた。この分子 **1** は、そのスピン多重度を酸化還元により意図的に変化させることができるので、スイッチ型デバイスへの応用のために重要な系であると考えられる。



結果と考察

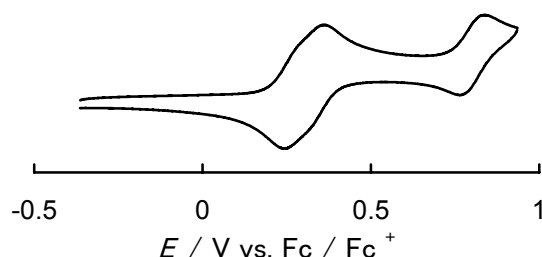
1 の合成はスキーム 1 に従って行った。**1** の 1mM ベンゾニトリル溶液中でサイクリックボルタムメトリーを実施し、酸化還元電位の測定を行った結果、図 1 のようになった。3 対の可逆な 1 電子酸化還元波が観測され、第 1、第 2 酸化還元波はほぼ重なっており、その酸化還元電位は 0.37V で、第 3 波の酸化還元電位は 0.86V であった。

Scheme 1



- 1) Diphenylamine, CuI, KOBu^t, toluene, reflux
- 2) Imidazole, TFAA, MeCN, reflux
- 3) Monosulfate of *N,N*-dihydroxy-2,3-diamino-2,3-dimethyl butane, MeOH, reflux
- 4) NaIO₄, CH₂Cl₂-MeOH, r.t.

第1、第2酸化還元波は非常に接近しており、参照分子であるトリフェニルアミンの3つのフェニル基のパラ位1ヶ所にメトキシ基を導入した分子やフェニルニトロニルニトロキシドの酸化還元電位

Fig.1 Cyclic Voltammogram of **1**

と比べても、中心アミン部位とニトロニルニトロキシド部位のどちらが先に酸化されるかは判断できなかった。

また、ブチロニトリル溶媒中、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートを酸化剤として用い、**1** のモノカチオン種を発生させ 123 K で ESR 測定を行った結果、図 2 のようなスペクトルが得られた。

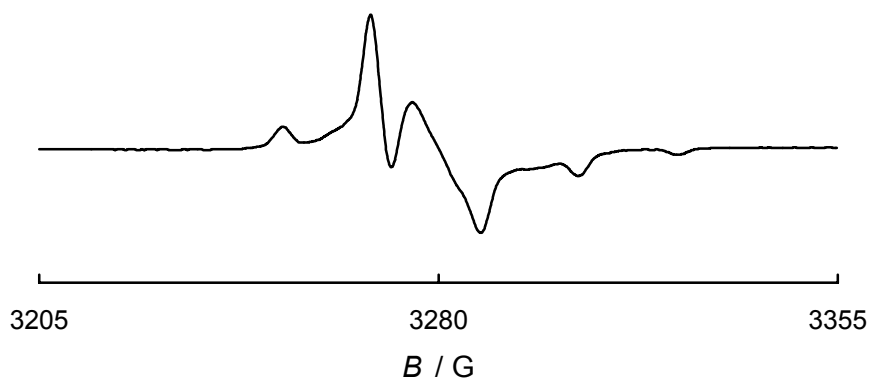


Fig 2. ESR spectrum of 1^{+}

このスペクトルは、フェニルニトロニルニトロキシドの 123K におけるスペクトルと酷似しており、サイクリックボルタンメトリーの結果と併せて考えると、**1** は 1 電子酸化により中心窒素原子部位よりもむしろニトロニルニトロキシド部位が先に酸化され、モノラジカルになることが示唆された。以上の結果は、1 電子酸化によりアミニウムカチオンラジカルを発生させるためには **1** の中心アミン部位のドナー性を高める必要があることを示している。**1** のメトキシ基を *N,N*-ジメチル基で置換した分子 **2** では中心アミン部位のドナー性がさらに高まると予想される。合成に先立ち、**2** の 1 電子酸化体の電子状態を密度汎関数法を用いて調べ、また、**2** の参照分子として、トリフェニルアミンのパラ位 1 ヶ所に *N,N*-ジメチル基を導入した分子のサイクリックボルタンメトリーを実施した結果より、**2** を 1 電子酸化するとパラフェニレンジアミン部位が酸化され、高スピン状態が生成する可能性が高いことがわかった。

結論

サイクリックボルタンメトリー及び ESR 測定の結果から、**1** を 1 電子酸化すると、ニトロニルニトロキシド部位が酸化され、モノラジカルになることがわかった。量子化学計算より、**2** は 1 電子酸化することにより、アミニウムカチオンラジカルを生じ、分子内で強磁性的相互作用を持つ可能性があることが示唆された。**2** の合成については現在進行中である。

参考文献

- (1)Oelschlager,H.;Peters,H.J.*Arch.Pharm.*(Weinheim)**1987**,320,379.
- (2)Kelkar,A.A.;Patil,N.M.;Chaudhari,R.V.*Tetrahedron.Letter***2002**,43,7143.
- (3)Ullman,E.F.;Osiecki,J.H.;Boocock,D.G.B.;Darcy,R.*J.Am. Chem.Soc.***1972**,94,7049.
- (4)Sakurai,H.;Izuoka,A.;Sugawara,T.*J.Am. Chem.Soc.***2000**,122,9723.