

ジケトプロキシルをビルディングブロックとした誘導体の合成と物理化学的性質

(慶應大理工) ○瀧井 優臣・石原 瞭・三浦 洋平・吉岡 直樹

Synthesis of Diketoproxyl-based Nitroxide radicals and Their Physicochemical Properties

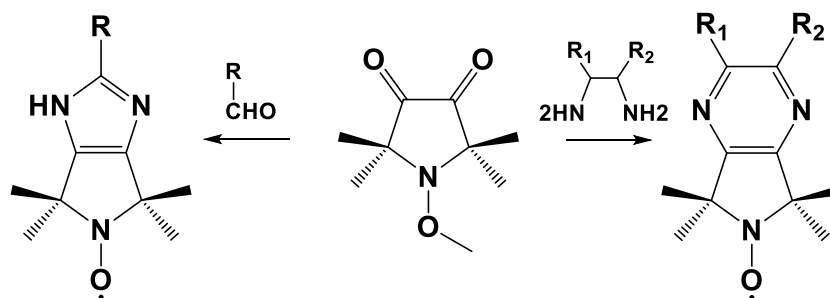
(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Masaomi Takii, Ryo Ishihara, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

Spin-localized nitroxide radicals, in which the spin center is shielded by an adjacent tetramethyl moiety, exhibit high chemical stability, while intra- and intermolecular magnetic interactions are small due to the localization of the SOMO and spin density at the nitroxide moiety. In our laboratory, moderate intramolecular magnetic interactions has been observed in the fused derivatives of pyrroline-*N*-oxyl and spin-delocalized benzotriazinyl [1].

The aim of the present work is to design and synthesize nitrogen-containing biphenyls such as imidazole and pyrazine rings using diketoproxyl containing localized nitroxide skeleton as a building block and discuss their physicochemical properties. The introduction of nitrogen-containing heterocycles facilitates the the construction of multi spin systems, the extension of conjugation system and the formation of self-assemblies by hydrogen bond.

スピン中心が隣接するテトラメチル部位によって遮蔽された局在型ニトロキシドラジカルは、高い化学的な安定性を示すが、一方、SOMO とスピン密度がニトロキシド部位に局在しているため、分子内および分子間の磁氣的相互作用は小さい。当研究室では、ピロリン-*N*-オキシルとスピン非局在型のベンゾトリアジニルを縮環した誘導体において中程度の分子内の磁氣的相互作用を見出している[1]。

本研究では、局在型ニトロキシド骨格を含むジケトプロキシルをビルディングブロックとしてイミダゾール、ピラジン環などの窒素含有副素環を設計・合成し、物理化学的性質を議論することを目的としている(Scheme 1)。含窒素副素環の導入によりマルチスピン系の構築が容易になるほか、共役系の延伸や水素結合による連鎖形成などが期待できる。



Scheme 1

[1] Y. Takahashi, R. Matsuhashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 7939-7948.