

スピロヘキサラジカルの合成と磁性

(東理大理¹) ○金友 拓哉¹・福島 雄佑¹・竹之内 佑太¹・榎本 真哉¹
 Spirohexaradical: Synthesis and Magnetic Properties (¹*Tokyo Univ. of Sci.*) ○ Takuya Kanetomo,¹ Yusuke Fukushima,¹ Yuta Takenouchi,¹ Masaya Enomoto¹

The spin polarization and/or molecular symmetry are an effective approach in order to develop a high-spin oligoradical. In this study, we have synthesized a novel hexaradical, which is 2,2',7,7'-tetra(*N-tert-butylaminoxyl*)-9,9'(10*H*,10'*H*)-spirobiacridine-10,10'-dioxyl (**1**, Fig. 1a). Hexaradical **1** has two acridine rings with ferrimagnetic-coupled triradical ($S' = 1/2$), and the total spin state of **1** has been expected to show the ground triplet state ($S_{\text{total}} = 1$) owing to the D_{2d} molecular symmetry. In fact, the results of $\chi_m T$ vs. T for **1** as shown in Fig. 1b indicate the presence of intramolecular ferromagnetic coupling between two acridine rings.

Keywords : Organic radical; Molecular magnetism; Spiro compound

1つの分子内に複数のラジカル電子を有する有機ラジカル化合物は、分子内の磁氣的相互作用を制御することで金属イオンに匹敵する磁気モーメントを示す。そのため、金属フリーな磁性材料のビルディングブロックとして有用である。分子内のスピンの同一方向に配列した状態 (高スピン状態) を得るには、スピン分極則と分子の対称性に着目した設計指針が有効である。これまで2つの設計を組み合わせた高スピン分子の合成例は少ない。本研究ではスピロビアクリジンをも骨格に、アクリジン環上でのスピン分極とスピロ骨格 (D_{2d} 対称性) を組み合わせて高スピン分子の獲得を目指している。

今回、spirobiacridine-*N,N'*-dioxyl を母骨格に、2,2',7,7'位へ4つの *tert*-butyl nitroxide 部位を挿入したスピロヘキサラジカル (**1**) を合成した (Fig. 1a)。2つのアクリジン環はそれぞれ3つのラジカル部位を持ち、スピン分極則より、1つのアクリジン環はフェリ磁性的なスピン状態 ($S' = 1/2$) として振る舞う。さらに、**1** のスピロ骨格 (D_{2d} 対称) は直交する2つのアクリジン環の間に強磁性的相互作用をもたらすことが期待できる ($S_{\text{total}} = 1$)。実際、**1** の磁気測定の結果は分子内強磁性的相互作用の存在を示唆した (Fig. 1b)。

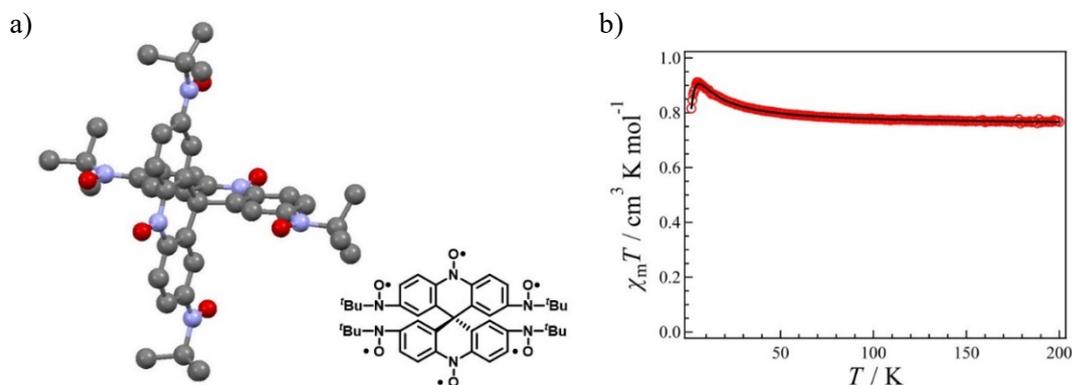


Fig. 1. (a) Crystal structure and structural formula of **1**. (b) $\chi_m T$ vs. T for **1** measured at 10 kOe.