

温度依存するニトロキシドビラジカルのコンホメーションに関する研究

(電通大院情報理工) ○山口慶来・石田尚行

Study on Nitroxide Biradicals Showing Temperature-Dependent Conformation (*Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications*) ○Yoshiki Yamaguchi, Takayuki Ishida

We designed intramolecular dimerization of nitroxide radical terminals catenated with a methylene chain. New compounds (α,ω -bis(4-*tert*-butylaminophenoxy)oligomethylene-*N,N'*-dioxyl (**npNO**, $n = 2-4$)) were obtained through three steps. Solid-state magnetic susceptibility measurements for **npNO** showed antiferromagnetic interactions. The ESR measurements on **4pNO** in toluene showed a significant change in the ESR peak intensity ratio on varying temperature. At high temperatures, the peak intensity ratio approaches 1:2:3:2:1. On the other hand, at low temperatures, the central line became low, indicating that the molecular internal cyclization becomes more pronounced with respect to the ESR timescale.

Keywords : ESR; Diradical; Aminoxyl; Magnetic Susceptibility

有機物のみで構成された磁性材料の中でも熱や光によって可逆的なスイッチングをするラジカルが熱心に研究されている¹⁾。本研究ではニトロキシドラジカルをオリゴメチレンジオキシ (-O(CH₂)_nO-) 架橋することで分子内ラジカル間結合の形成を目指した。市販の原料から3段階の合成を経て **npNO** ($n = 2-4$) 分子を得た。**4pNO** のX線結晶構造図を Fig. 1 に示す。各 **npNO** について固体磁化率の温度変化を測定すると、いずれも反強磁性的相互作用を示した。また、トルエン溶媒中 **4pNO** の温度可変 ESR ではピーク強度比が顕著に変化した(Fig. 2)。高温では核スピン $I = 1$ の N 原子 2 個による 1:2:3:2:1 に近づくが、低温側では中央が低くなった。これは低温側でラジカルの分子運動が ESR タイムスケール程度に遅くなっていることを示しており、分子内環化している可能性が示唆された。

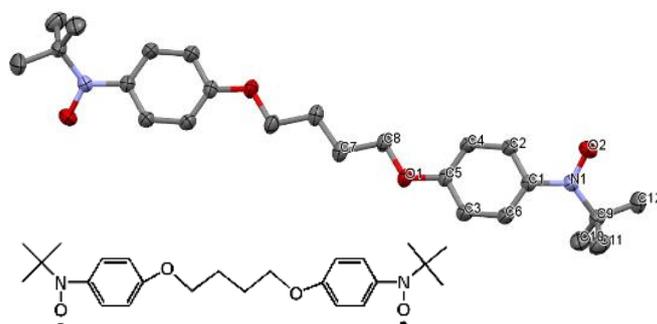


Fig. 1. Crystal structure and structural formula of **4pNO**.

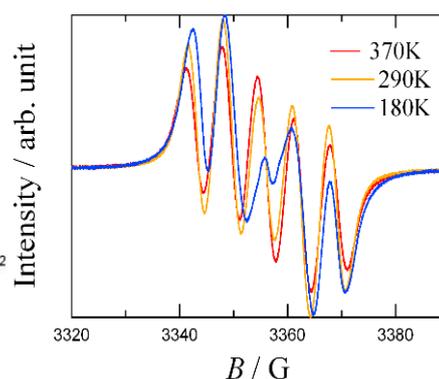


Fig. 2. Variable-temperature ESR spectra in toluene for **4pNO**.

1) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4227.