

## *o*-キシリレンジオキシを蝶番に用いたピンセット型テトラニトロキシドラジカルの分子内ラジカル間相互作用

(電通大院情報理工) ○上杉莉加・石田尚行

Intramolecular radical-radical interactions of *o*-xylylenedioxy-hinged tetranitroxide pincers.  
(Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications)

○Rika Uesugi, Takayuki Ishida

*O*-xylylenedioxy-hinged pincer-type bis(terphenyl/biphenyl *tert*-butyl nitroxide) biradicals toward para-/diamagnetic switching materials were synthesized and found to be paramagnetic in both solid and solution phases. To increase the intramolecular radical-radical interactions, we designed and synthesized new tetraradicals. As the crystal structure analysis on a precursor tetrahydroxylamine, the side-arm benzene rings are facing parallel to each other and the hydroxylamine groups are very closely contacted. Furthermore, the solution ESR of a monoradical suggests that the presence of a hyperfine interaction across the arms. The solution ESR and solid-state magnetic susceptibility of the tetraradical were measured, and the paramagnetic behavior observed is explained based on the molecular structure.

**Keywords :** tetraradical; nitroxide; ESR; aminoxyl; magnetic materials

常磁性/反磁性スイッチング分子を目指した、*o*-キシリレンジオキシを蝶番としたピンセット型フェニル<sup>1)</sup>、ビフェニル、およびテルフェニルビスニトロキシドラジカル<sup>2)</sup> (ビラジカル分子) は固相、溶液相いずれも常磁性であった。そこで分子内末端相互作用の増加を狙い、新たなテトララジカル分子を設計、合成した。

テトララジカルの前駆体であるテトラヒドロキシルアミンは以下の図のようにベンゼン環同士が平行になり、ヒドロキシルアミン同士が非常に近接している結晶構造を見ることができた。また、テトラヒドロキシルアミンが一か所のみ酸化されたモノラジカルの ESR はヒドロキシルアミン同士が溶液中で近接していることを示唆する超微細構造を見せた。

テトララジカルについて ESR と固体磁化率を測定すると、測定される温度領域において常磁性であった。分子内ラジカル間相互作用を分子構造に基づいて説明する。

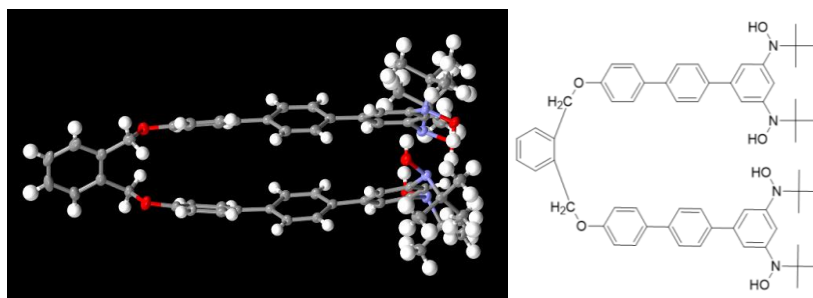


図 テトラヒドロキシルアミンの結晶構造解析(左)と分子構造(右)

Refs. 1) Y. Yamaguchi et al., *Tetrahedron Lett.*, **99**, 153841 (2022). 2) 上杉莉加ら、第 32 基礎有機化学討論会 2P112 (2022).