

2-ニトロカルコンを出発物質とするスピン非局在型ニトロキドラジカルの合成と性質

(慶應大理工) ○瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹

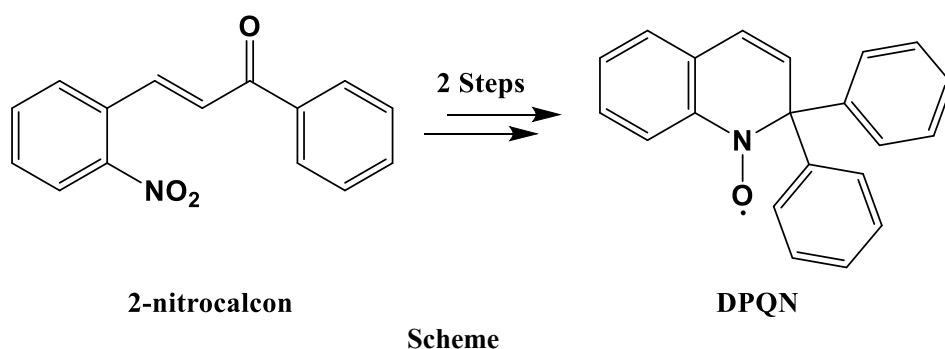
Synthesis and Characterization of Spin-Delocalized Nitroxide Radicals Using 2-Nitrochalcone as a Starting Material (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

Aliphatic nitroxides such as TEMPO show high chemical stability, although it is difficult to be used as a spin source for molecule-based magnetic materials because of localization of SOMO and spin density around NO moiety. On the other hand, when a π -conjugated system is introduced adjacent to NO moiety, molecule exhibits diamagnetism through a disproportionation reaction or antiferromagnetic interaction between NO moieties. In the case of 2,2-diphenyl-1,2-dihydroquinoline-*N*-oxyl (DPQN), the steric effect of the two phenyl rings at the 2-position has been found to suppress both the disproportionation reaction and the antiferromagnetic NO contact. However, oxidation process from quinoline to quinoline-*N*-oxide limits a variety of derivatives. In this study, 2-nitrochalcone has been adopted as a starting material to explore a synthetic route to quinoline-*N*-oxide without the oxidation of quinoline. In addition, DPQN derivatives including modification of the phenyl ring and introduction of electron-donating groups to quinoline have been synthesized and their magneto-structural correlations will be discussed.

Keywords: Radical; Molecular Magnetism; Nitroxide; Organic Crystal; π -Conjugated System

TEMPO に代表される脂肪族ニトロキシドは高い化学的安定性を示すが、SOMO およびスピン密度が NO 近傍に局在して分布しているため分子磁性体のスピン源として利用することは難しい。一方、NO 部位に隣接して π 共役系を導入すると、不均化に伴う反磁性化や NO 部位どうしの接近に基づく反強磁性的相互作用が観測されている。

当研究室では、2,2-ジフェニル-1,2-ジヒドロキノリン-*N*-オキシド (DPQN) は、2 位の 2 個のフェニル環の立体効果に基づいて不均化反応および反強磁性的な NO 接近をともに抑制できることを見出している¹⁾。しかしながら、キノリン-*N*-オキシドを前駆体とするため多様な誘導体を研究する上での制約がある。本研究では、2-ニトロカルコン) を出発物質としてキノリンの酸化反応を経由しないキノリン-*N*-オキシドの合成経路 (Scheme) の探索を行い、2 位のフェニル環への修飾や、キノリン部位へ電子供与基を導入した DPQN 誘導体を合成し、それらの構造-磁性相関を議論する。



1) M. Yao, N. Yoshioka, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 413-417.