

## アンスロキシルラジカルとフェナジニルラジカルを空間的に近接させた開殻性分子の合成と物性

(阪大院基礎工) ○林田雅章・清水章弘・新谷亮

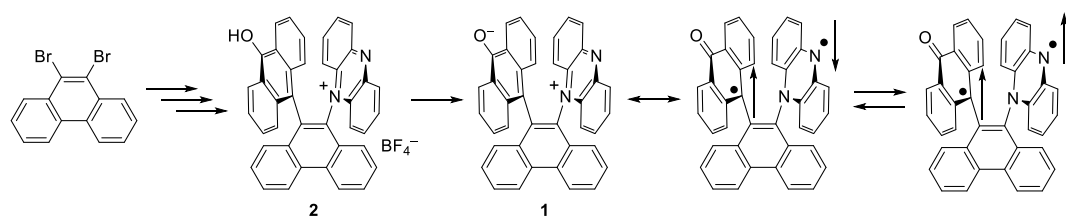
Synthesis and properties of an open-shell molecule composed of spatially close anthroxyl radical and phenazinyl radical (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)

○Masaaki Hayashida, Akihiro Shimizu, Ryo Shintani

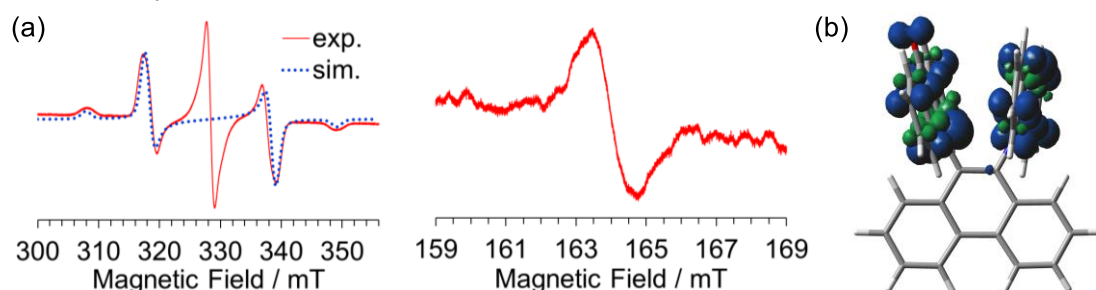
Open-shell molecules with a small singlet-triplet energy gap ( $\Delta E_{ST}$ ) have been mainly studied by diradicals with two equivalent radical units. We designed an open-shell zwitterion **1** having anthroxide and phenazinium moieties in close proximity to generate diradicals by intramolecular electron transfer. Cation **2**, precursor of **1**, was synthesized in five steps, and its structure was determined by X-ray crystal structure analysis. In the ESR spectrum of **1**, triplet signals were observed, and their intensity was found to decrease with the increase of the solvent polarity, which indicated the responsiveness of  $\Delta E_{ST}$  to external stimuli.

**Keywords :** Zwitterion, Anthroxide, Phenazinium, Diradical, Triplet

一重項と三重項のエネルギー差 ( $\Delta E_{ST}$ ) の小さな開殻性分子は、温度に応じてスピンの量が変化するため、磁性材料として有望であり、これまで2つの等価なラジカル部位を有するジラジカルを中心に研究されてきた。本研究では、双性イオンのアニオン部位からカチオン部位への分子内電子移動によるジラジカル生成を目指し、アンスロキシドとフェナジニウムを近接させた **1** を設計した。前駆体のカチオン **2** を5段階で合成し、脱プロトン化して **1** を合成した (Scheme 1)。 **1** の ESR スペクトルでは、三重項種に由来するシグナルが観測された (Figure 1)。また、溶媒の極性が高くなるにつれて三重項種に由来するシグナルが弱くなることがわかった。



**Scheme 1.** Synthesis of **1**.



**Figure 1.** (a) ESR spectra of **1** in frozen toluene solution. (b) Spin density of **1** (triplet state).