

3,6-Di(*tert*-butyl)naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide)における共有結合性と熱励起ビラジカル

(電気通信大学情報理工) ○飯田 大智、高野 莉奈、上杉 莉加、石田 尚行

N $\cdots$ O Covalent Character and Thermally Accessible Biradical in 3,6-Di(*tert*-butyl)naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide). (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Daichi Iida, Rina Takano, Rika Uesugi, Takayuki Ishida

The title compound was synthesized and characterized. The interatomic O $\cdots$ N distances in (N–O) $_2$ are 79–81% of the sum of the van der Waals radii, consistent with the diamagnetic properties observed in the magnetic studies. The residual electron density map from the crystallographic data and the QTAIM analysis indicate a four-center two-electron σ -bond nature in (N–O) $_2$. ESR measurements revealed a zero-field splitting pattern characteristic of a triplet state, and the signal intensity increased upon heating. The generation of triplet species is reversible below 430 K. Mechanistic investigation is also presented.

Keywords : *switching, biradical*

本研究では、分子内で常磁性と反磁性を可逆的にスイッチングできる新規分子を目指した。先行研究において **NBN** (図 1 左) は、低温で反磁性を示し 450 K から常磁性へ転移することが報告されている¹⁾。しかし、反磁性から常磁性への転移は不可逆的であった。そこで、**NBN** の安定性を図るため *t*-Bu 基を 3 位および 6 位に導入した **tBuNBN** (図 1 左) を合成した。**tBuNBN** は結晶構造により、**NBN** と同様に分子内で四員環型の官能基 (N–O $\cdots$ N–O) を形成していることが確認できた。ESR より 200 – 430 K において熱励起に伴いゼロ磁場分裂が確認でき、3 重項状態の生成は可逆的であった(図 1 右)。それ以上の温度では不可逆に常磁性化した。本発表では、O $\cdots$ N の弱い化学結合の特徴と三重項を与える機構を考察する²⁾。

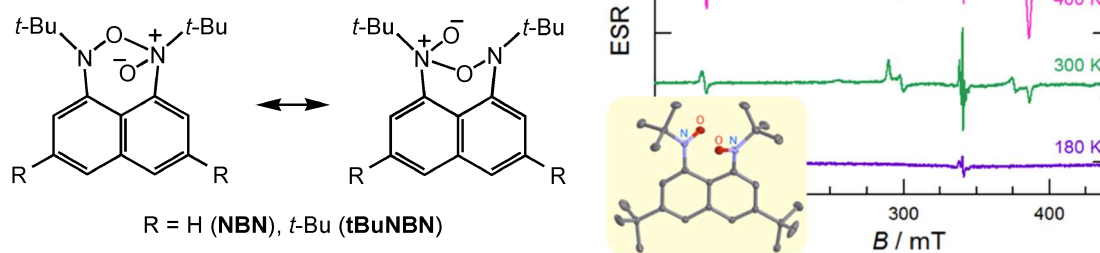


Fig. 1. (left) Structural formula of **NBN** and **tBuNBN**, depicting a “half” bond character in O $\cdots$ N. (right) VT ESR for solid **tBuNBN**. Inset: Ortep drawing of **tBuNBN**.

- 1) R. Uesugi, R. Takano, T. Ishida, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 17400–17407.
- 2) R. Takano, R. Uesugi, D. Iida, T. Ishida, *Asian J. Org. Chem.* submitted.