スズをスピロ中心に持つジラジカル化合物の合成と磁性評価

（東理大理）○金友拓哉・小野紗也華・榎本真哉
Synthesis and Magnetic properties for a Sn(IV)-centered spirodiradical (*Tokyo University of Science*) ○Takuya Kanetomo, Sayaka Ono, Masaya Enomoto

Spirobiacridine-based diradicals (**1-C**, Fig. 1) exhibit a triplet ground state due to molecular symmetry (D_{2d}). We have synthesized the spirodiradical derivatives with the change of spiro centers from carbon to silicon and germanium (**1-X**, Fig. 1). These derivatives exhibit a triplet ground state, while the magnitude of interaction is of the order of C > Ge > Si. This result indicates that super-conjugation through σ*(Si–C) reduces intramolecular interaction. In this study, we synthesized a novel Sn-centered spirodiradical (**1-Sn**, Fig. 1). To obtain **1-Sn**, the diamine precursor was oxidized using *m*-CPBA. The resulting compound was characterized using electron spin resonance (ESR) and high-resolution mass spectrometry, which confirmed the successful synthesis of **1-Sn**. Interestingly, the X–C bond between the spiro center and the adjacent carbon atom is more easily cleaved in Sn-centered spiro compounds compared to previously reported **1-X** compounds (X = Si and Ge). We will discuss the relationship between molecular structure and the intramolecular coupling.
Keywords : Molecular magnetism, Spiro compounds, Organic radicals

スピロビアクリジン骨格のジラジカル (**1-C**、図 1) はその分子対称性より、基底 3 重項状態を示す[1]。これまでスピロ中心を炭素からケイ素、ゲルマニウムと高周期 14 族元素に置換した化合物を報告してきた (**1-X**、図 1)[2]。これらはすべて基底 3 重項状態を示す一方、相互作用の大きさは C > Ge > Si と特異的な傾向が見られた。この結果は、Si 体において σ*(Si–C)軌道を介した超共役がスピン間相互作用の低下を招いたことを示唆する。本研究では、更なる高周期 14 族元素としてスズをスピロ中心に据えたスピロジラジカル (**1-Sn**, 図 1) の合成を行った。**1-Sn** の前駆体であるジアミン体の結晶構造から、**1-Si** および **1-Ge** 同様、環構造の歪みが見られるものの、2 つの環状部位が直交した構造が確認できる。この前駆体に対して、*m*-CPBA 酸化より、目的物 **1-Sn** の合成を試みた。得られた物質に対して、ESR 測定および高感度質量分析測定を行った。それらの結果は目的物の合成に成功したことを示唆する。目的物 **1-Sn** の合成過程より、これまでのスピロビアクリジン **1-X** の合成に比べて、スピロ中心と隣接炭素間の Sn–C 結合が開裂しやすい傾向が見られた。本発表では目的物 **1-Sn** の合成および結晶構造と磁性の相関について報告する。

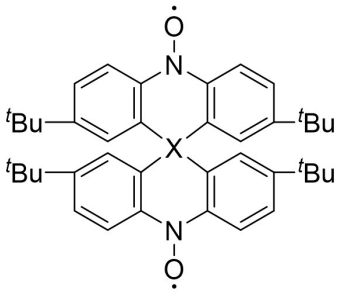

Fig. 1. Molecular structure of **1-X** (X = C, Si, Ge, and Sn).

1) T. Kanetomo et al. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3909. 2) S. Ogawa et al. *Org. Chem. Front*. **2024**, *11*, 3004.

© The Chemical Society of Japan