

共役ニトロキシラジカルを導入したビフェニレン誘導体の合成と性質

(慶大理工) ○求 幸成・森中 賢人・瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹

Synthesis and Properties of Biphenylene Derivatives with Conjugated Nitroxyl Radicals
(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Yukinari Motome, Kento Morinaka, Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

Aromatic nitroxyl radicals with SOMO distribution over adjacent aromatic rings are expected to be used as spin centers for molecule-based magnetic materials. Our research group has focused on compound **1**, which contains a dihydroquinoline framework (Scheme 1)¹⁾. In **1**, the two phenyl rings at the 2-position form a rigid cardo structure, suppressing disproportionation reactions commonly observed in aromatic nitroxyl radicals, as well as antiferromagnetic coupling induced by close contact between NO groups²⁾.

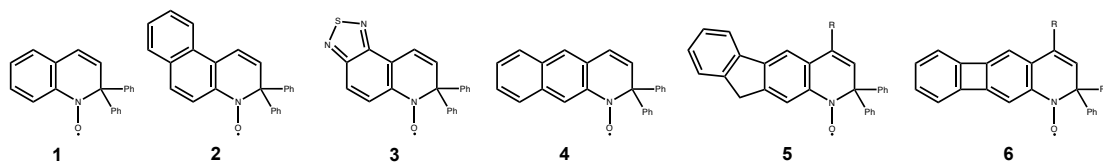
Additionally, derivatives **2** and **3**, modified at the *f*-edge, exhibit π - π stacking interactions in the crystalline state, forming dimers and layered structures, respectively. In contrast, compound **4**, with a benzannulated *g*-edge, forms lateral dimers through hydrogen bond. Magnetically, antiferromagnetic interactions were observed in **3** and ferromagnetic interactions in **4**^{3,4)}.

These findings demonstrate that the solid-state magnetic properties of **1** and its derivatives are significantly influenced by ring modifications, highlighting the potential of structural tuning in designing molecular magnetic materials. In the present study, to further explore derivatives, compounds **5** and **6**, incorporating fluorene and biphenylene frameworks, were synthesized and investigated.

Keywords : Stable Organic Radical; Fluorene; Biphenylene; Molecule-based Magnetism; Magnetic Property

芳香族ニトロキシラジカルは、隣接芳香環部位にも SOMO が広がるため、分子磁性体のスピン中心としての活用が期待されている。当研究室では、ジヒドロキノリン骨格を有する **1**(Scheme 1)に着目している¹⁾。**1**では2位の2個のフェニル環が剛直なカルド構造を形成し、芳香族ニトロキシラジカルで見られる不均化反応による反磁性化、NO 同士の接近に伴う反強磁性的な接近が抑制された²⁾。また、*f*辺を修飾した **2, 3**は結晶中で π - π スタッキングが見られ、それぞれ二量体、積層体を形成した。一方、*g*辺にベンゾ縮環した **4**は水素結合を介してラテラル方向に二量体を形成した。磁気的には、**3**では反強磁性的、**4**では強磁性的な相互作用が見られた^{3,4)}。

このように **1**の類縁体では、環修飾により固体磁気特性が大きく変化することは興味深い。本研究では、類縁体のさらなる探索を進めるためにフルオレン環およびビフェニレン環を導入した **5**および **6**について検討した。



Scheme 1

1) M. Colonna, L. Greci, M. Poloni, *J. Heterocycl. Chem.*, **1980**, 17, 1473.

2) M. Yao, H. Shibuya, T. Kato, H. Inoue, N. Yoshioka, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2828.

3) M. Yao, S. Asakura, M. Abe, H. Inoue, N. Yoshioka, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 413.

4) M. Yao, H. Inoue, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 11.