

# 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科	先進理工学専攻	博士前期課程
氏 名	吉 武 徹	学籍番号	1433100
論文題目	<i>m</i> -フェニレン架橋ニトロキッド類の合成と構造 および交換相互作用の研究		

## 要 旨

当研究室ではこれまで、安定な有機磁性材料を得るためにビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成を行ってきた。その中のいくつかは反磁性-常磁性の相転移を示した。本研究では新たな置換基の導入により、室温付近で相転移する化合物、多段階転移あるいは強磁性的カップリングを有する化合物の合成を目的としている。

合成した化合物の中で 1-NaphPhBN (**1**), 2-F-5-MePhBN (**2**), 5-F-2-MePhBN (**3**) (図 1) の 3 種類が相転移を示した。

この 3 種類は類似の結晶構造を有し、類似の磁化率挙動 (図 2) を示すことが明らかになった。室温以下では分子間ニトロキッドラジカル距離が van der Waals 半径和 (3.07 Å) 以下で非常に近接しており、ラジカル間に弱い共有結合が形成される。そのため、一次元鎖的な分子配列をとる反磁性が現れる。常磁性への磁化率の急激な上昇は融解に伴うものであった。

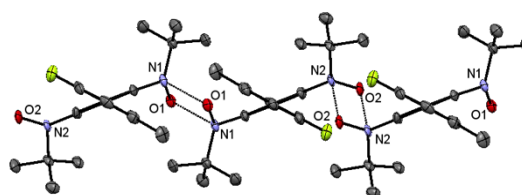
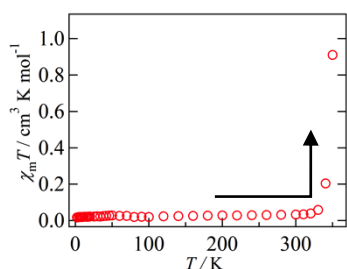
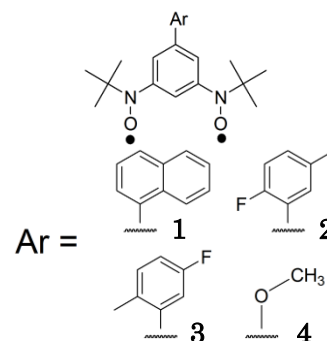


図 2 **2** の磁化率挙動と結晶中の分子の配列

また、本研究では MeOPBN (**4**) (図 1) の合成を行い、芳香族以外で立体的に小さい置換基の導入に成功した。その結果、分子間に強磁性的相互作用が働くことがわかった (図 3)。これはメトキシ基の O 原子とニトロキッドラジカルの N 原子が分子間で相互作用するためであり、それは計算化学からも確認することができた。さらに本研究では高スピン分子である *m*-フェニレン型トリラジカル化合物の合成も検討している。なお、本修論の成果の一部は T. Yoshitake, T. Ishida, *Chem. Lett.* **2016**, doi: 10.1246/cl.151174 で報告した。

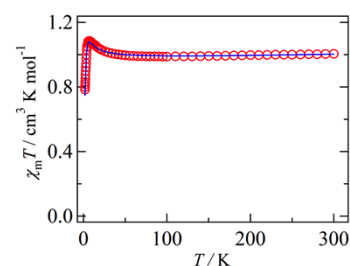


図 3 **4** の磁化率挙動

平成 27 年度修士論文

*m*-フェニレン架橋ニトロキシド類の合成と構造  
および交換相互作用の研究

大学名	電気通信大学大学院
研究科名	情報理工学研究科
専攻名	先進理工学専攻
コース名	生体機能システムコース
学籍番号	1433100
氏名	吉武 徹
主任指導教員名	石田尚行教授
指導教員名	平野 誉教授
提出年月日	平成 28 年 2 月 23 日

## 目次

<b>第一章 芳香族置換基を導入したジニトロキシドラジカルの研究</b> .....	3
1.1 序論.....	4
1.1.1 研究背景.....	4
1.1.2 研究目的.....	5
1.2 合成経路.....	7
1.3 結果と考察.....	8
1.3.1 かさ高い置換基を導入した化合物の結果と考察.....	9
1.3.1.1 結果.....	9
1.3.1.2 考察.....	16
1.3.2 複素芳香環置換基を導入した化合物の結果と考察.....	18
1.3.2.1 結果.....	18
1.3.2.2 考察.....	21
1.3.3 これまでに相転移を示した化合物と類似の置換基を導入した化合物の結果と 考察.....	22
1.3.3.1 結果.....	22
1.3.3.2 考察.....	26
1.4 まとめ.....	29
1.5 合成.....	30
1.6 参考文献.....	57
<b>第二章 芳香族置換基を導入しないジニトロキシドラジカルの研究</b> .....	58
2.1 研究目的.....	59
2.2 合成経路.....	59
2.3 結果と考察.....	60
2.3.1 結果.....	61
2.3.2 考察.....	67

2.4	まとめ.....	70
2.5	合成.....	71
2.6	参考文献.....	79
<b>第三章 高スピン分子を目指したトリニトロキシドラジカルの研究.....</b>		<b>80</b>
3.1	研究目的.....	81
3.2	合成経路.....	82
3.3	結果.....	83
3.3.1	2 の ESR .....	84
3.4	考察.....	85
3.5	まとめ.....	85
3.6	合成.....	86
3.7	参考文献.....	90
<b>第四章 t-ブチルニトロキシド-Gd 間で強磁性的相互作用を目指した研究.....</b>		<b>91</b>
4.1	序論.....	92
4.1.1	研究背景.....	92
4.1.2	研究目的.....	92
4.2	結果と考察.....	94
4.2.1	Gd-phNO の結晶構造解析.....	94
4.2.2	Gd-phNO の磁気特性.....	96
4.3	まとめ.....	97
4.4	合成.....	98
4.5	参考文献.....	100
謝辞.....		101

## 第一章

芳香族置換基を導入したジニトロキシドラジカルの研究

## 1.1 序論

### 1.1.1 研究背景

磁性体の分野は従来、金属や無機化合物、またそれらと有機物を組み合わせたものによる研究が多く、有機物のみで研究が行われることは少ない。有機物のほとんどは不対電子をもたない閉殻構造であり、磁性源となるスピンの存在しないからである。そのため、有機物のみで磁氣的性質を持たせようとすると不対電子であるラジカルのスピン状態を利用しなければならない。しかしながら、有機ラジカルは反応中間体であり不安定な物質であるため、これを利用することは困難であった。しかしながら、*p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide (*p*-NPNN)<sup>1)</sup> (図 1.1.1a) が発見されたことにより、有機物のみで強磁性体が作れることが証明された。有機物のみで作ることにより構造の多様性、組み合わせの豊富さ、外部刺激による制御のしやすさなどをはじめとした利点を取り入れることができ、様々な化合物がこれまでに報告されてきた<sup>2), 3), 4), 5)</sup>。

不安定な有機ラジカルでもラジカルスピンの非局在化や立体的に大きな置換基の導入による保護により、*m*-フェニレン型ビラジカル<sup>6)</sup> (図 1.1.1b) や *m*-フェニレン型トリラジカル<sup>7)</sup> (図 1.1.1c) といった高スピン分子である有機磁性体も研究されてきた。

当研究室でも安定な有機磁性体を得るために **BPBN**<sup>8)</sup> (図 1.1.1d) をはじめとしたビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の研究を行ってきた。これまで **BPBN** を基に、置換基を変えた様々な種類の化合物を合成してきた。それらのいくつかは将来的に情報記憶材料やセンサーなどの磁性材料に応用できるのではないかと考えている。

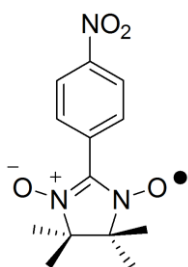


図 1.1.1a *p*-NPNN

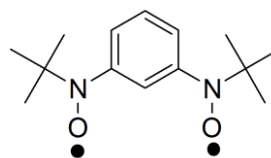


図 1.1.1b *m*-フェニレン型ビラジカル

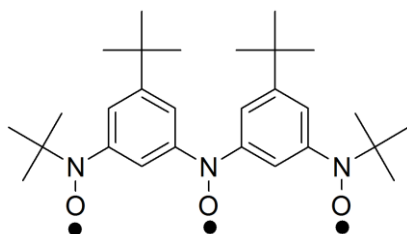


図 1.1.1c *m*-フェニレン型トリラジカル

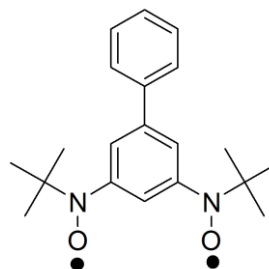


図 1.1.1d **BPBN**

### 1.1.2 研究目的

当研究室ではこれまで、安定な有機磁性材料を得るために **BPBN**<sup>8)</sup>をはじめとしたビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成を行ってきた。その中のいくつかの化合物 (図 1.1.2a<sup>8)</sup>, b<sup>9)</sup>, c<sup>10)</sup>, d<sup>11)</sup>) は加熱により  $S=0$  の反磁性の相から  $S=1$  の常磁性の相などへと相転移することが明らかになり、スイッチング材料としての応用が期待されている。しかしながら、いまだ室温付近で相転移する化合物は発見されていない。

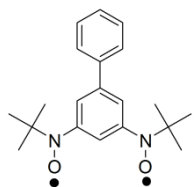


図 1.1.2a **BPBN**

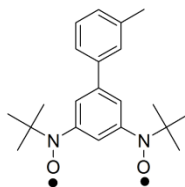


図 1.1.2b *m*-MeBPBN

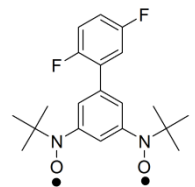


図 1.1.2c **2,5-FBPBN**

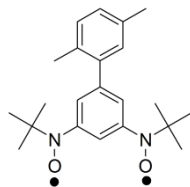


図 1.1.2d **2,5-MeBPBN**

そこで、本研究の目的は新たに 3 パターンの *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成を行い、それぞれのパターンの化合物が磁氣的性質に与える影響を研究し、室温付近で相転移する化合物の開発を行うことである。

本研究で行った新たな 3 パターンは、

- ①かさ高い置換基の導入
  - ②複素芳香環置換基の導入
  - ③これまでに相転移を示した化合物と類似の置換基の導入
- の 3 パターンである。以下にそれぞれの研究目的を説明する。

#### ①かさ高い置換基の導入

本来有機ラジカルは不安定であり、本研究で用いるビラジカルは分解<sup>12)</sup>してキノンとアミンになることが知られている (図 1.1.2e)。その原因は図 1.1.2f の X の位置が反応活性点のためである。X の位置を保護することが望ましいが、この位置に置換基を導入することは困難である。そのためこの部分を覆うことができる立体的にかさ高い置換基 (図 1.1.2g) を導入することで安定性が向上するのではないかと考え研究を行った。

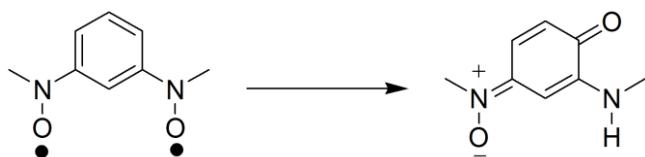


図 1.1.2e ビラジカルの分解機構

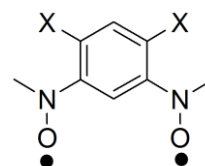


図 1.1.2f 反応活性点

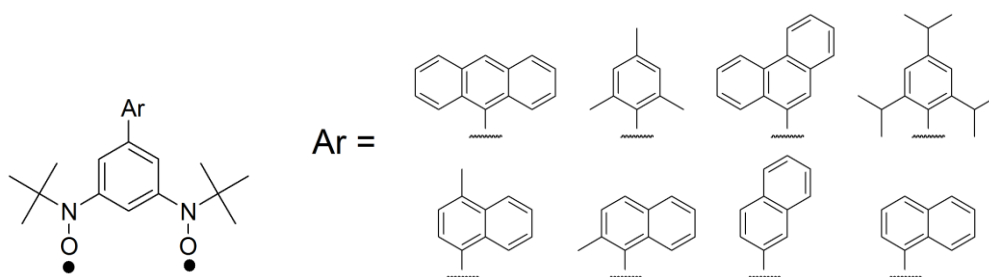


図 1.1.2g かさ高い置換基を導入した BPBN 誘導体

### ②複素芳香環置換基の導入

これまで *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の研究は当研究室で行われてきており、数多くの化合物が開発されている。しかしながら、それらの多くはフェニル基を基とした置換基を導入した化合物であり、複素芳香環置換基を導入した例は少ない<sup>11), 13), 14), 15), 16)</sup>。そこで複素芳香環置換基 (図 1.1.2h) を導入することで異なる磁氣的性質を示すのではないかと考え研究を行った。

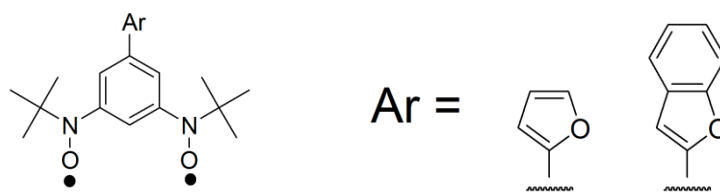


図 1.1.2h 複素芳香環置換基を導入した BPBN 誘導体

### ③これまでに相転移を示した化合物と類似の置換基の導入

これまで *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の研究が行われた中で相転移する化合物がいくつか明らかになっている。その中に **2,5-FBPBN**<sup>10)</sup> (図 1.1.2c) と **2,5-MeBPBN**<sup>11)</sup> (図 1.1.2d) がある。これらと類似の化合物 (図 1.1.2i) を合成することで 2 つの化合物と同様に相転移するのではないかと考え研究を行った。

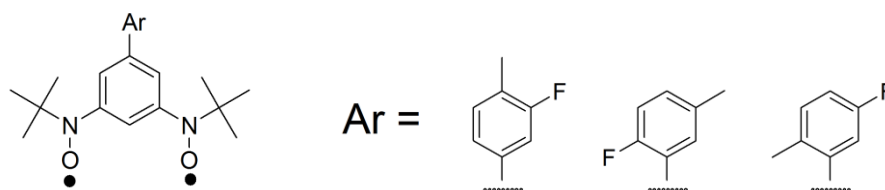


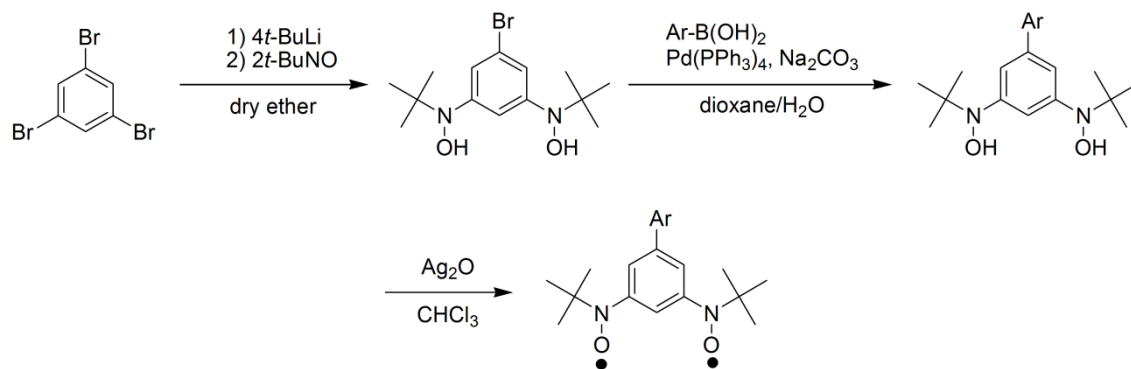
図 1.1.2i 類似の置換基を導入した BPBN 誘導体



## 1.2 合成経路

目的とする *m*-フェニレン型ビラジカル化合物は以下のスキーム 1.2a で合成を行った。

まず、トリブロモベンゼンにリチウム試薬を経由した常法により、*t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。次に、鈴木カップリングを用いてビフェニル骨格を得た。最後に、酸化銀で酸化させることにより目的の化合物を得た。



スキーム 1.2a *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成スキーム

### 1.3 結果と考察

はじめに、本研究で合成を試みた化合物の種類とその結果を表 1.3a に示す。

表 1.3a 合成を試みた化合物の種類と結果

化合物	前駆体の 合成	ラジカル の 合成	結晶構造 解析	磁気測定	相転移
①かさ高い置換基の導入					
<b>9-AntPhBN</b>	○	○	○	○	×
<b>MesPhBN</b>	○	○	○	○	×
<b>9-PhenPhBN</b>	○	○	○	○	×
<b>iPr<sub>3</sub>BPBN</b>	○	○	○	○	×
<b>4-Me-1-NaphPhBN</b>	○	○	×	○	×
<b>2-Me-1-NaphPhBN</b>	○	○	×	○	×
<b>2-NaphPhBN</b>	○	○	×	○	×
<b>1-NaphPhBN</b>	○	○	○	○	○
②複素芳香環置換基の導入					
<b>2-FuryPhBN</b>	○	○	○	○	×
<b>2-BenzPhBN</b>	○	○	×	○	×
③これまでに相転移を示した化合物と類似の置換基の導入					
<b>3-F-4-MeBPBN</b>	○	○	×	○	×
<b>2-F-5-MeBPBN</b>	○	○	○	○	○
<b>5-F-2-MeBPBN</b>	○	○	○	○	○

以下それぞれの化合物について詳細な結果の説明と考察を行う。

### 1.3.1 かさ高い置換基を導入した化合物の結果と考察

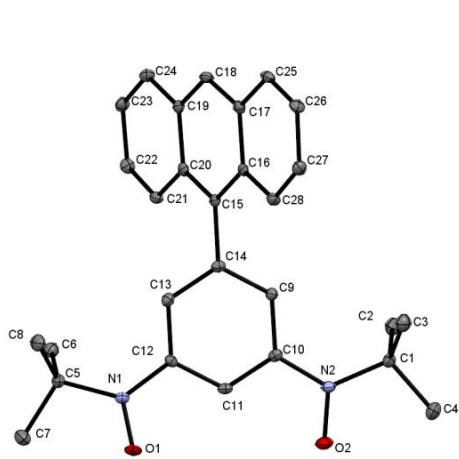
#### 1.3.1.1 結果

##### 1.3.1.1-1 結晶構造

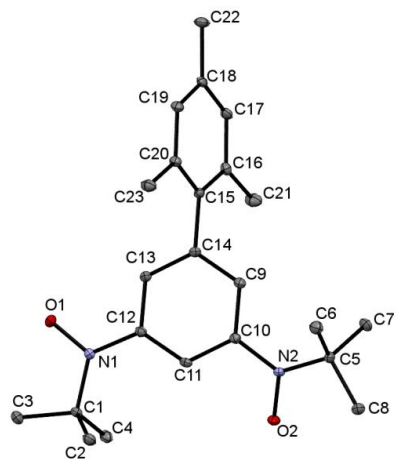
表 1.3.1.1-1a 結晶構造解析データ

化合物	<b>9-Ant</b>	<b>Mes</b>	<b>9-Phen</b>	<b><i>i</i>Pr<sub>3</sub></b>	<b>1-Naph</b>
セルパラメーター					
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	10.285(2)	10.108(12)	13.909(4)	10.720(8)	9.319(6)
<i>b</i> /Å	11.040(3)	10.983(16)	9.151(3)	18.042(12)	9.7720(13)
<i>c</i> /Å	12.168(3)	11.37(2)	19.459(6)	13.88(2)	12.688(3)
$\alpha$ /deg	66.76(1)	114.77(3)			70.08(7)
$\beta$ /deg	85.99(1)	106.36(3)	109.168(12)	96.522(10)	74.19(8)
$\gamma$ /deg	64.14(1)	97.36(2)			74.41(8)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1133.6(5)	1055(3)	2339.5(13)	2667(5)	1025.2(9)
<i>Z</i>	2	2	4	4	2
<i>R</i> ( <i>F</i> )( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0528	0.0581	0.0824	0.1037	0.0636
<i>T</i> /K	100	100	100	100	100
N-O の結合長					
N1-O1 /Å	1.282 (3)	1.284 (2)	1.289 (3)	1.287 (2)	1.290 (2)
N2-O2 /Å	1.286 (3)	1.286 (3)	1.281 (3)	1.290 (3)	1.284 (2)
ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角					
O1-N1-C12-C11/deg	20.2 (3)	170.77 (9)	27.4 (3)	18.9 (3)	138.60 (17)
O2-N2-C10-C11/deg	7.3 (3)	20.97 (13)	-171.0 (2)	20.0 (3)	42.4 (3)
N 原子周りの角度の和					
N1 /deg	359.9	360.0	359.6	360.0	350.5
N2 /deg	360.0	359.8	359.9	360.0	350.7
C11 に対するラジカルの向き					
N1	syn	anti	syn	syn	anti
N2	syn	syn	anti	syn	syn

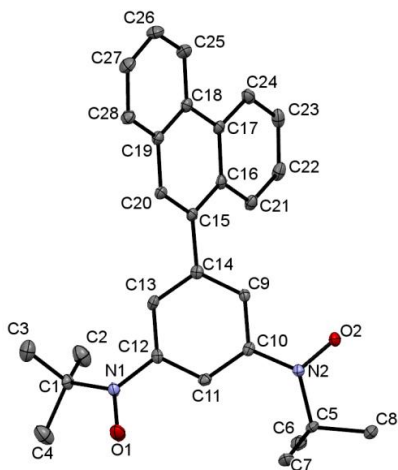
**4-Me-1-NaphPhBN, 2-Me-1-NaphPhBN, 2-NaphPhBN** は結晶構造解析ができていない。



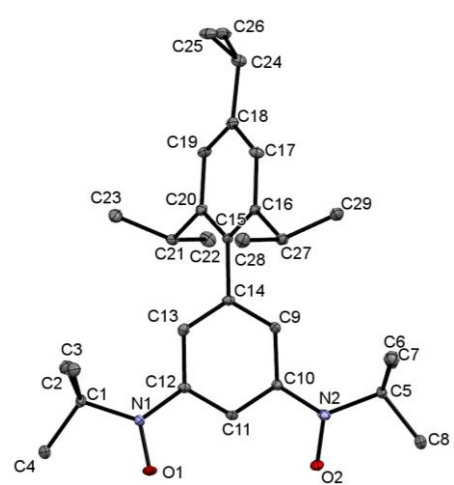
**9-AntPhBN**



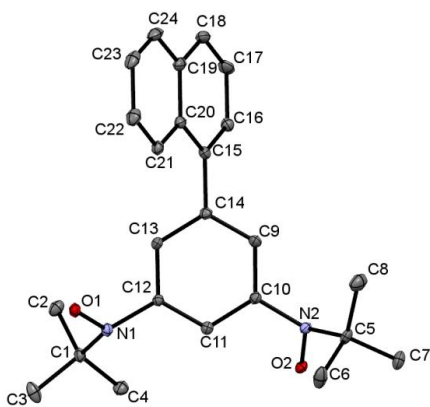
**MesPhBN**



**9-PhenPhBN**



***i*Pr<sub>3</sub>BPBN**



**1-NaphPhBN**

図 1.3.1.1-1a ORTEP 図

熱振動楕円体は確率 50% で表している。H 原子は省略した。

化合物の結晶構造解析データを表 1.3.1.1-1a に ORTEP 図を図 1.3.1.1-1a に示す。N-O の結合長を見ると、どの化合物も 1.281 - 1.290 Å の長さであり典型的なニトロキシドラジカルの N-O 結合長<sup>17)</sup>である。また、ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角を見ると、相転移を示さなかった **9-AntPhBN**, **MesPhBN**, **9-PhenPhBN**, **iPr<sub>3</sub>BPBN** は平面的であるのに対して、相転移を示した **1-NaphPhBN** は平面性が大きく歪んでいる。さらに、ニトロキシドラジカルの N 原子周りの角度 (図 1.3.1.1-1b) を見ると、相転移を示さなかった化合物は概ね平面的で sp<sup>2</sup> 混成的であるのに対して、相転移を示した **1-NaphPhBN** はピラミッド型をしている。そのため、sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> の中間的な混成軌道をもっていると考えられる。

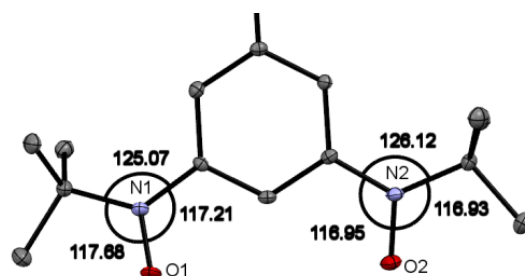
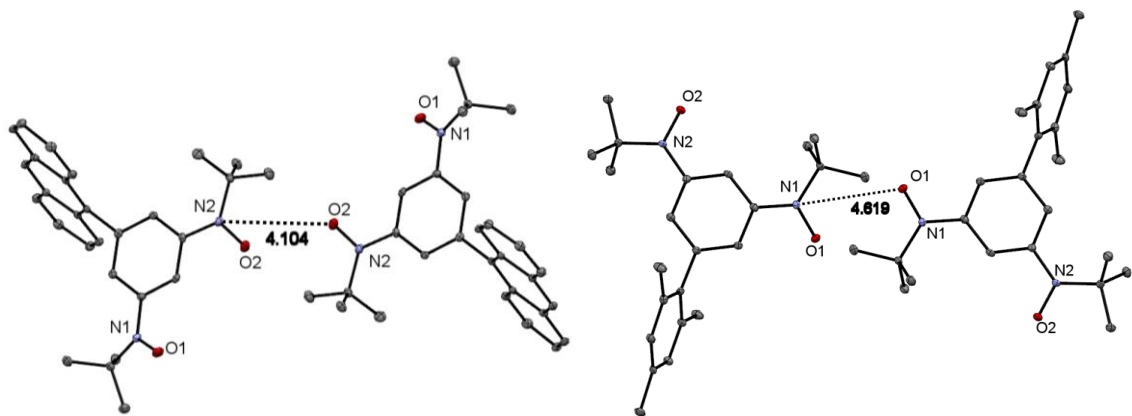
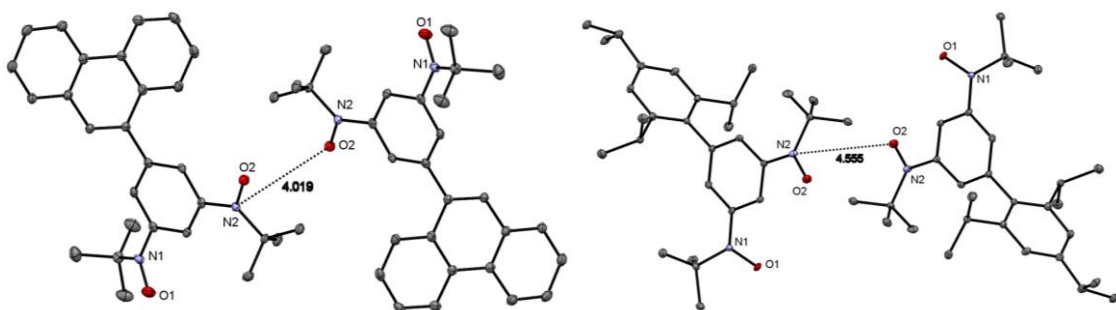


図 1.3.1.1-1b N 原子周りの角度



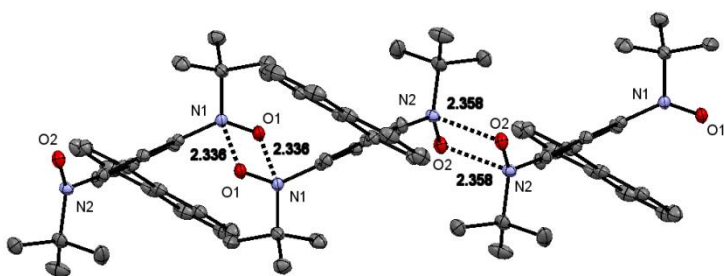
**9-AntPhBN**

**MesPhBN**



**9-PhenPhBN**

***i*Pr<sub>3</sub>BPBN**



**2-NaphPhBN**

☒ 1.3.1.1-c パッキング

それぞれの化合物のパッキングを図 1.3.1.1-1c に示す。相転移を示さなかった化合物の分子間最近接ラジカル間距離は、**9-AntPhBN** : 4.104 Å (N2⋯O2), **MesPhBN** : 4.619 Å (N1⋯O1), **9-PhenPhBN** : 4.019 Å (N2⋯O2), **iPr<sub>3</sub>BPBN** : 4.555 Å (N2⋯O2)であり、これらは N と O の van der Waals 半径和<sup>18)</sup> (3.07 Å) よりも長い。このことから分子間のラジカル同士は十分に離れており、二量化していないと考えられる。一方、相転移を示した **1-NaphPhBN** は 2.337 Å (N1⋯O1), 2.361 Å (N2⋯O2)であり、どちらのラジカル間も van der Waals 半径和 (3.07 Å) より短い。つまり、隣接する分子のラジカル同士は互いに非常に近接している。そのため、図 1.3.1.1-1d のようなニトロキシドラジカル間には共有結合が寄与し、二量化していると考えられる。さらに、どちらのラジカル間でも二量化が起きているため一次元鎖のような配列をしている (図 1.3.1.1-1e)。

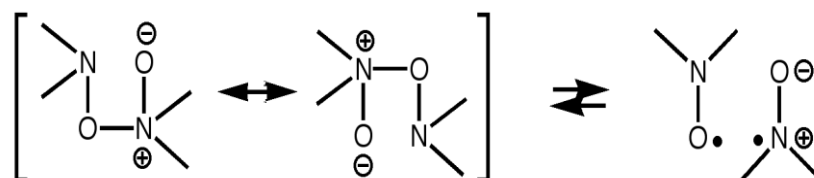


図 1.3.1.1-1d ニトロキシドラジカル間に働く化学結合

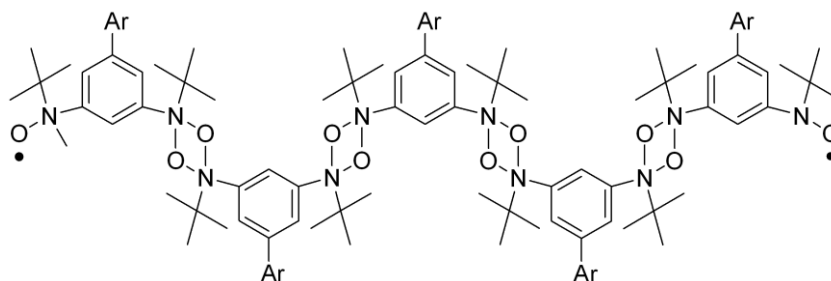


図 1.3.1.1-1e 一次元鎖的に配列する二量化の模式図

1.3.1.1-2 磁気特性

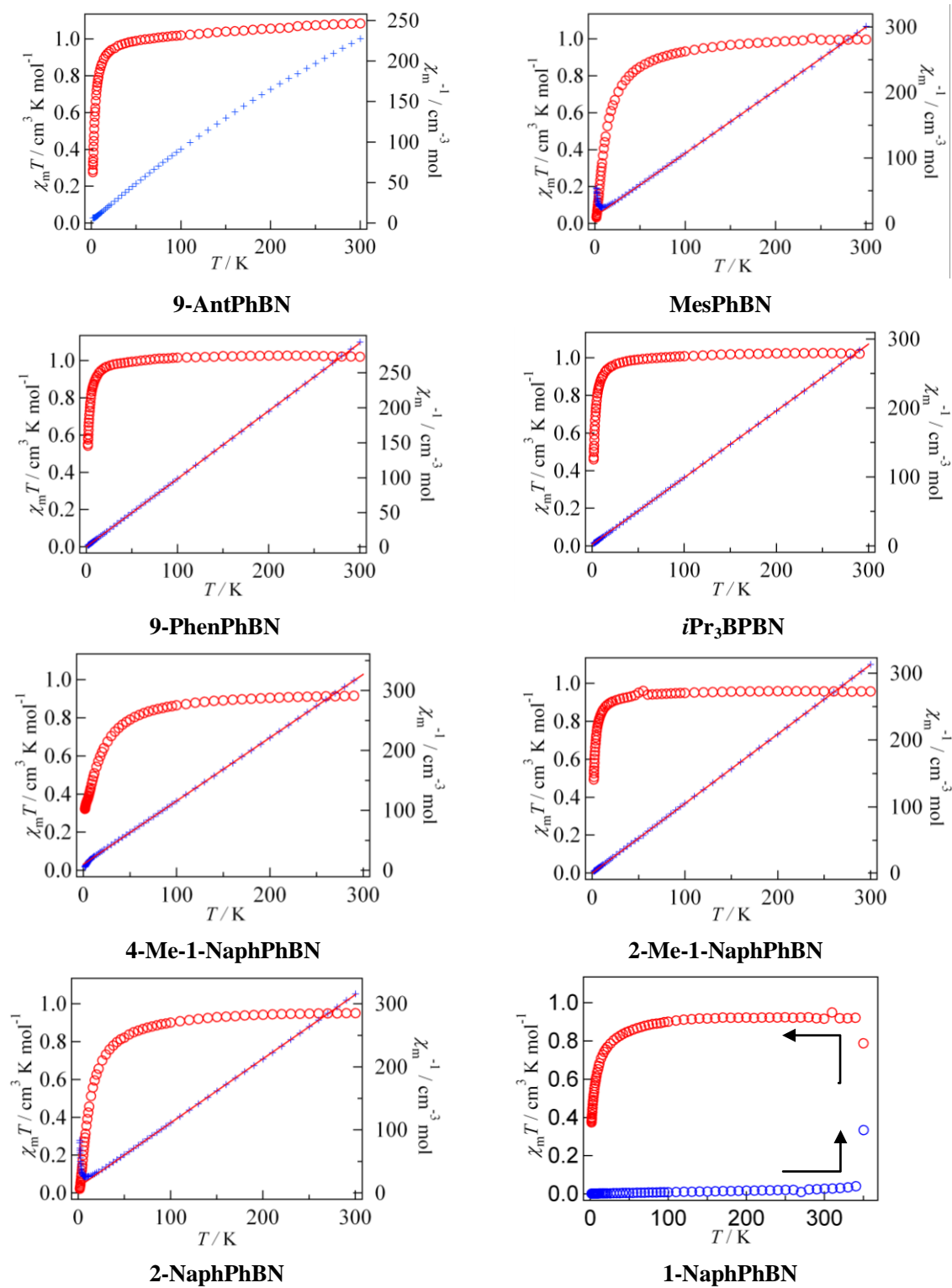


図 1.3.1.1-2a 磁化率測定の結果



それぞれの化合物の磁化率測定の結果を図 1.3.1.1-2a に示す。相転移を示さなかった化合物は 1.8 - 300 K で測定を行った。その結果、300 K での  $\chi_m T$  値は **9-AntPhBN** :  $1.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **MesPhBN** :  $0.997 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **9-PhenPhBN** :  $1.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **iPr<sub>3</sub>BPBN** :  $1.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **4-Me-1-NaphPhBN** :  $0.916 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **2-Me-1-NaphPhBN** :  $0.958 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **2-NaphPhBN** :  $0.951 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であった。これらの値は  $S = 1$  の理論値  $1.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  に近く、分子内ラジカル間に強い強磁性的相互作用が働いていることを明らかにした。また、Curie - Weiss 式 (eq. 1) を用いて Curie 定数、Weiss 定数を求めると、**9-AntPhBN** :  $C = 1.078 (12) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -3.57 (14) \text{ K}$ , **MesPhBN** :  $C = 1.038 (1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -11.2 (3) \text{ K}$ , **9-PhenPhBN** :  $C = 1.031 (1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -1.5 (3) \text{ K}$ , **iPr<sub>3</sub>BPBN** :  $C = 1.0331 (8) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -2.2 (1) \text{ K}$ , **4-Me-1-NaphPhBN** :  $C = 0.9461 (3) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -9.44 (1) \text{ K}$ , **2-Me-1-NaphPhBN** :  $C = 0.9621 (5) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -1.0 (1) \text{ K}$ , **2-NaphPhBN** :  $C = 0.983 (1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -9.1 (2) \text{ K}$  であり、これらの値は磁化率測定の挙動と一致する。低温領域で  $\chi_m T$  値が減少するのは分子間で反強磁性的相互作用が働いているためであり、これらの化合物は相転移のない全温度領域で  $S = 1$  の常磁性化合物であることが明らかになった。これらの挙動は結晶構造解析の結果とも一致する。

$$\text{Curie - Weiss 式: } \chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

相転移を示した **1-NaphPhBN** は 1.8 - 350 K で測定を行った。その結果、1.8 - 340 K では  $\chi_m T \cong 0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり反磁性を示した。この結果は結晶構造解析で二量化しているという結果と一致している。350 K に加熱することで  $\chi_m T = 0.922 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  の常磁性へと相転移する。DSC 測定 (図 1.3.1.1-2b) により、**1-NaphPhBN** の融点は 349 K と判明しており転移温度と一致する。そのため、この相転移は融点を迎えたことによる固相-液相間で起きた相転移であると考えられる。また、この相転移が可逆的であるか調べるため転移後の化合物を再度測定した結果、はじめとは異なる挙動を示したため不可逆的な相転移であることが明らかになった。

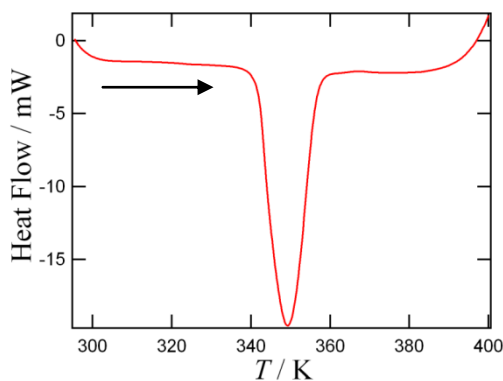


図 1.3.1.1-2b **1-NaphPhBN** の DSC 測定の結果

### 1.3.1.2 考察

本研究では 8 種類の化合物を合成し磁気測定と結晶構造解析を行った。その結果、磁気測定で 2 通りの挙動を得た。1 つ目は **9-AntPhBN**, **MesPhBN**, **9-PhenPhBN**, **iPr<sub>3</sub>BPBN**, **4-Me-1-NaphPhBN**, **2-Me-1-NaphPhBN**, **2-NaphPhBN** で観測された、相転移のない全温度領域で  $S=1$  の常磁性挙動である。2 つ目は本研究の目的としている **1-NaphPhBN** で観測された  $S=0$  の反磁性から加熱により  $S=1$  の常磁性へと相転移する挙動である。

相転移しない化合物は分子間のラジカル間距離が十分に長く二量化しないことが原因である。一方、相転移する化合物は分子間のラジカル間距離が非常に近接し二量化することが原因である。

相転移の有無とスピン状態の関係を調べるため DFT 計算を行った。計算は Gaussian03 (Rev. C. 02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2004) で行い、基底セットは 6-311+G(2d,p) を、ハミルトニアンには UB3LYP を用いた。分子内相互作用の大きさは以下の式<sup>19)</sup>を用いて算出した。

$$J = \frac{(E_{BS} - E_T)}{(\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS})}$$

分子内のラジカル間に働く相互作用を **9-AntPhBN**, **MesPhBN**, **1-NaphPhBN** の 3 つを比較対象として調べた。図 1.3.1.2a がその結果である。

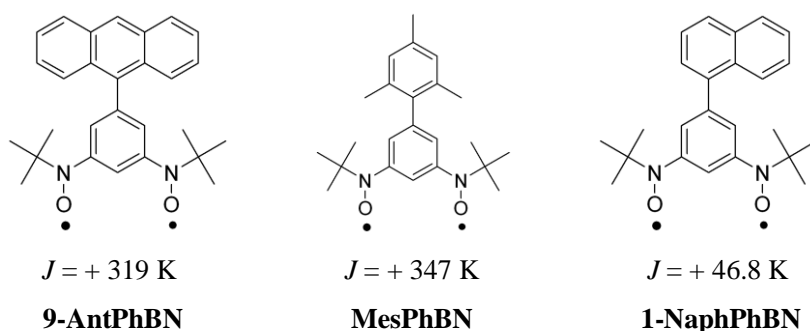


図 1.3.1.2a DFT 計算で求めた分子内ラジカル間に働く相互作用

相転移しない **9-AntPhBN**, **MesPhBN** は  $2J > 300 \text{ K}$  と分子内のラジカル間に非常に強い強磁性的相互作用が働いていることがわかる。この結果は磁化率測定の結果とも非常によく一致する。一方、相転移する **1-NaphPhBN** は分子内のラジカル間に働く相互作用が弱い。その原因を調べるため、それぞれの分子の電子スピン密度を求めた。その電子スピン密度分布図が図 1.3.1.2b、炭素 C1 - C6 原子の電子スピン密度を示したのが表 1.3.1.2a である。

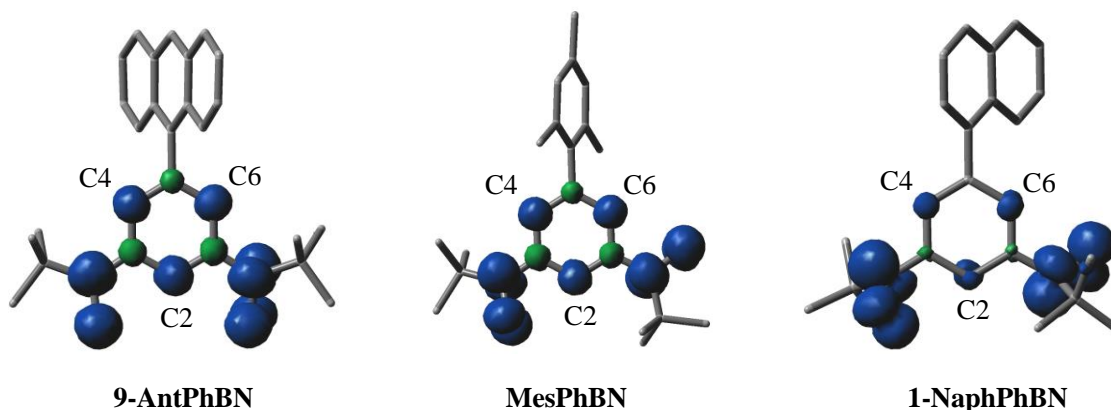


図 1.3.1.2b 電子スピンドensity分布図

表 1.3.1.2a 炭素 C1 - C6 原子の電子スピンドensity

	<b>9-AntPhBN</b>	<b>MesPhBN</b>	<b>1-NaphPhBN</b>
C1	-0.142471	-0.142471	-0.092102
C2	0.256820	0.256820	0.105603
C3	-0.144029	-0.144029	-0.112065
C4	0.198383	0.198383	0.085656
C5	-0.092798	-0.092798	-0.002651
C6	0.210115	0.210115	0.094267

**9-AntPhBN**, **MesPhBN** の分子内のラジカル間に強い強磁性的相互作用が働く化合物はラジカルのスピンドensityがベンゼン環によく非局在化しているのに対して、相互作用が弱い**1-NaphPhBN** はあまり非局在化していない。これら DFT 計算の結果と結晶構造解析の結果より相転移の有無とスピンドensity状態の関係を明らかにすることができた。

相転移しない化合物はN原子が  $sp^2$  混成軌道でラジカルとベンゼン環の二面角が平面的である。そのため、 $\pi$  共役平面が保たれ、ラジカルのスピンドensityがベンゼン環に非局在化しやすい。結果、分子内のラジカル間に非常に強い強磁性的相互作用が働く。一方、相転移する化合物はN原子が  $sp^2$ - $sp^3$  の中間的な混成軌道であり、ラジカルとベンゼン環の二面角が歪んでいる。そのためラジカルのスピンドensityがベンゼン環に非局在化しにくくなる。結果、分子内のラジカル間に働く相互作用が弱いということが明らかになった。

## 1.3.2 複素芳香環置換基を導入した化合物の結果と考察

### 1.3.2.1 結果

#### 1.3.2.1-1 結晶構造

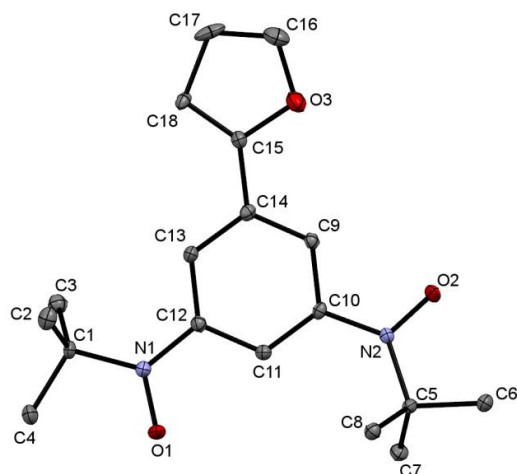


図 1.3.2.1-1a 2-FuryPhBN の ORTEP 図

熱振動楕円体は確率 50% で表している。H 原子は省略した。

表 1.3.2.1-1a 2-FuryPhBN のセルパラメーター

Formula	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> / Å	12.382(5)
<i>b</i> / Å	8.882(3)
<i>c</i> / Å	15.441(5)
$\beta$ / deg	98.088(16)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1681.1(10)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> ( <i>F</i> )( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0616
<i>T</i> / K	100

**2-FuryPhBN** の ORTEP 図を図 1.3.2.1-1a、セルパラメーターを表 1.3.2.1-1a に示す。N-O の結合長は N1-O1 : 1.276 (2) Å, N2-O2 : 1.288 (2) Å であり典型的なニトロキシドラジカルの N-O 結合長である。また、ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角は O1-N1-C12-C11 : 8.8 (2)° , O2-N2-C10-C11 : 157.35 (14)° であり  $\pi$  共役は平面的である。さらに、ニトロキシドラジカルの N 原子周りの角度は N1 : 360.0° , N2 : 360.0° であり概ね平面的で N 原子は  $sp^2$  混成的であることがわかる。ニトロキシドラジカルの向きを見ると、C11 に対して片方のラジカルは *syn* であり、もう片方は *anti* とそれぞれのラジカルは逆を向いている。

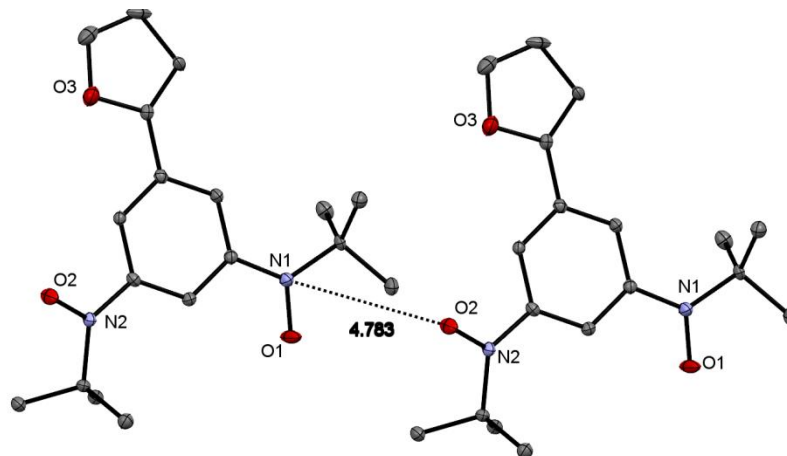


図 1.3.2.1-1b **2-FuryPhBN** のパッキング

**2-FuryPhBN** のパッキングを図 1.3.2.1-1b に示す。分子間の最近接ラジカル間距離は 4.783 Å (N1...O2) であり、これは N と O の van der Waals 半径和 (3.07 Å) よりも長い。このことから分子間のラジカル同士は十分に離れており、二量化はしていないと考えられる。

**2-BenzPhBN** は結晶構造解析ができていない。

### 1.3.2.1-2 磁気特性

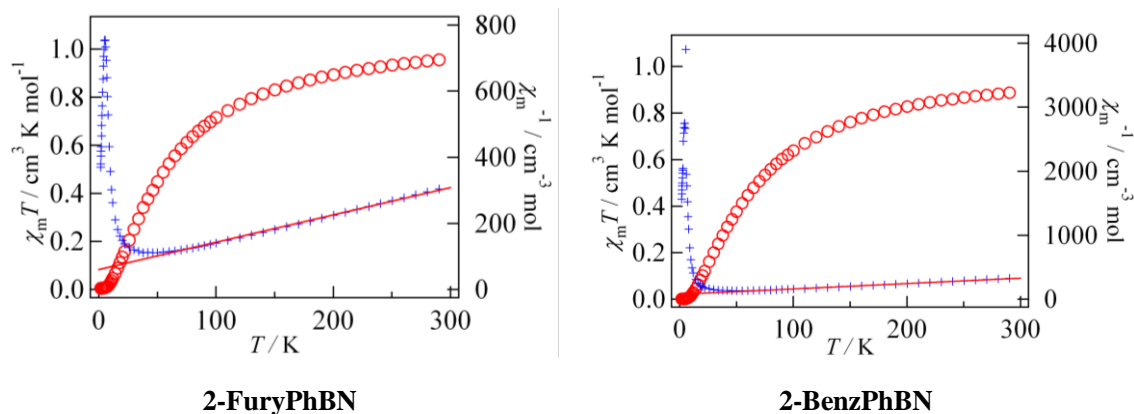


図 1.3.2.1-2a **2-FuryPhBN** と **2-BenzPhBN** の磁化率測定の結果

1.8 - 300 K で測定を行った **2-FuryPhBN** と **2-BenzPhBN** の磁化率測定の結果を図 1.3.2.1-2a に示す。その結果、300 K での  $\chi_m T$  値は **2-FuryPhBN** :  $0.960 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , **2-BenzPhBN** :  $0.892 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であった。この値は  $S = 1$  の理論値  $1.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  に近く、これらの化合物には分子内ラジカル間に強い強磁性的相互作用が働いていることがわかる。また、Curie – Weiss 式 (eq. 1) を用いて Curie 定数、Weiss 定数を求めると、**2-FuryPhBN** :  $C = 1.21 (1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -73 (2) \text{ K}$ , **2-BenzPhBN** :  $C = 1.19 (1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -91 (2) \text{ K}$  であり、これらの値は磁化率測定の見積りと一致する。低温領域で  $\chi_m T$  値が減少するのは分子間で反強磁性的相互作用が働いているためであり、これらの化合物は相転移のない全温度領域で  $S = 1$  の常磁性化合物であることがわかった。**2-FuryPhBN** の挙動は結晶構造解析の結果とも一致する。

### 1.3.2.2 考察

本研究では2種類の化合物を合成し磁気測定と結晶構造解析を行った。その結果、**2-FuryPhBN**, **2-BenzPhBN** のどちらも磁気測定で相転移のない全温度領域で  $S = 1$  の常磁性挙動を示した。これは 1.3.1.2 の考察と同様に、分子間の最近接ラジカル間距離が十分に長く二量化しないことが原因である。しかしながら異なる点として、高い温度で磁化率が減少し始めている。Weiss 定数を比較してもわかるが **9-AntPhBN**, **MesPhBN** は  $\theta = -3.57(14) \text{ K}$ ,  $-11.2(3) \text{ K}$  であるのに対して、**2-FuryPhBN**, **2-BenzPhBN** は  $\theta = -73(2) \text{ K}$ ,  $\theta = -91(2) \text{ K}$  と大きな値である。これは分子間で強い反強磁性的相互作用が働くためであり、その原因を **2-FuryPhBN** の結晶構造解析結果を用いて説明する。図 1.3.2.2a が **2-FuryPhBN** の異なる角度から見たパッキングの様子である。

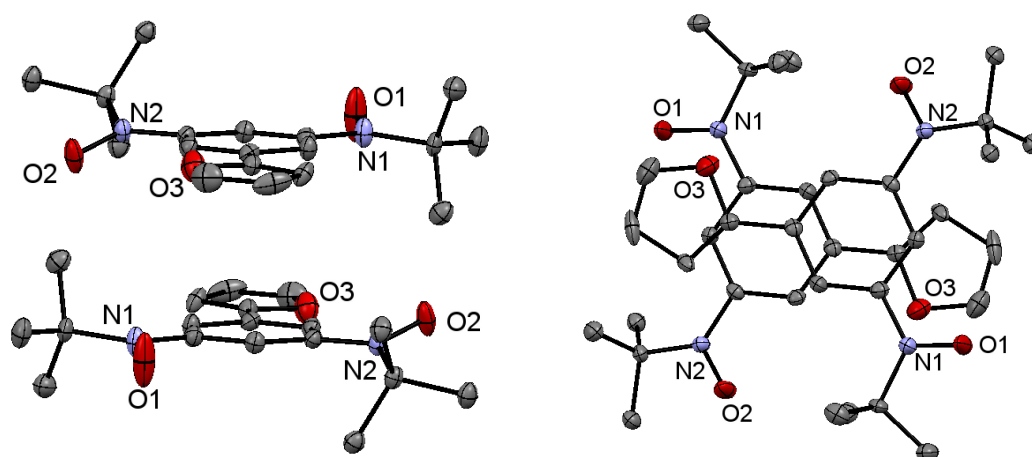


図 1.3.2.2a **2-FuryPhBN** のパッキング (左：横からの図, 右：真上からの図)

**2-FuryPhBN** は分子全体を重ねるようにして隣接する分子と配列している。そのため、分子間でスピンの重なりが大きくなり他の化合物と比べて強い相互作用が働くと考えられる。それはフェニル基に比べて立体的に小さなフリル基を導入したことにより、ベンゼン環と置換基の歪みが少なく **2-FuryPhBN** は分子の平面性が高くなったと考えられる。そのことが分子全体を重ねるようにして隣接する分子と配列しやすくしているのではないかと考えられる。

1.3.3 これまでに相転移を示した化合物と類似の置換基を導入した化合物の結果と考察

1.3.3.1 結果

1.3.3.1-1 結晶構造

表 1.3.3.1-1a **2-F-5-MeBPBN**, **5-F-2-MeBPBN** の結晶構造解析データ

化合物	<b>2-F-5-MeBPBN</b>	<b>5-F-2-MeBPBN</b>
セルパラメーター		
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	8.888(3)	9.145(4)
<i>b</i> /Å	9.232(3)	9.259(5)
<i>c</i> /Å	12.937(4)	13.057(5)
$\alpha$ /deg	112.68(2)	114.22(3)
$\beta$ /deg	92.13(2)	93.51(2)
$\gamma$ /deg	102.804(16)	106.463(19)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	946.2(6)	946.8(8)
<i>Z</i>	2	2
<i>R</i> ( <i>F</i> )( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0778	0.1397
<i>T</i> /K	100	100
N-O の結合長		
N1-O1 /Å	1.293 (3)	1.292 (7)
N2-O2 /Å	1.289 (3)	1.295 (7)
ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角		
O1-N1-C12-C11/deg	-41.4 (4)	-40.9 (8)
O2-N2-C10-C11/deg	-141.6 (3)	-138.5 (6)
N 原子周りの角度の和		
N1 /deg	351.6	350.7
N2 /deg	350.5	351.2
C11 に対するラジカルの向き		
N1	syn	syn
N2	anti	anti

**3-F-4-MeBPBN** は結晶構造解析ができていない。



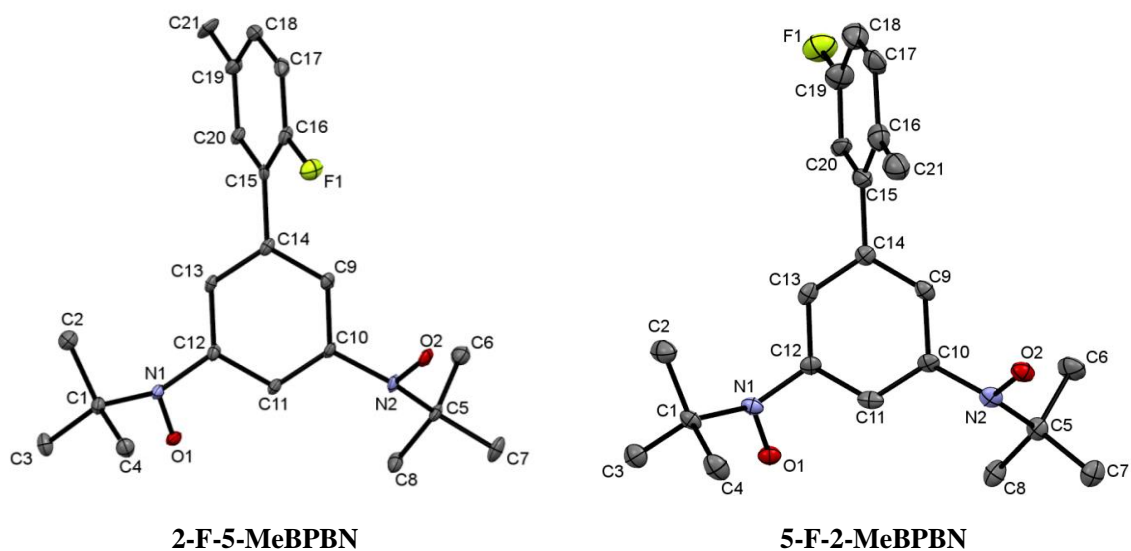


図 1.3.3.1-1a 2-F-5-MeBPBN, 5-F-2-MeBPBN の ORTEP 図

熱振動楕円体は確率 50% で表している。H 原子は省略した。

化合物の結晶構造解析データを表 1.3.3.1-1a に ORTEP 図を図 1.3.3.1-1a に示す。

**2-F-5-MeBPBN, 5-F-2-MeBPBN** のどちらも相転移する化合物であり、N-O の結合長はどちらの化合物も 1.289 - 1.295 Å の長さであり典型的なニトロキシドラジカルの N-O 結合長である。また、ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角は平面性が大きく歪んでいる。さらに、N 原子周りの角度はピラミッド型をしているため、 $sp^2$ - $sp^3$  の中間的な混成軌道をしていると考えられる。

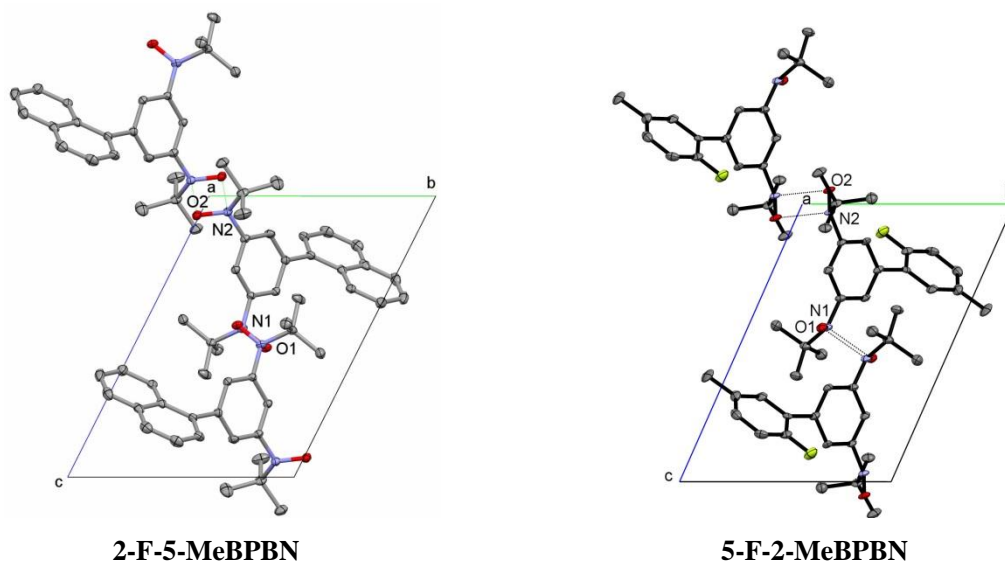


図 1.3.3.1-1b 2-F-5-MeBPBN, 5-F-2-MeBPBN のパッキング

2-F-5-MeBPBN, 5-F-2-MeBPBN のパッキングを図 1.3.3.1-1b に示す。2つの化合物は同じ分子配列をしていることがわかる。それぞれの化合物の分子間最近接ラジカル間距離を見ると、2-F-5-MeBPBN : 2.335 Å (N1···O1), 2.330 Å (N2···O2), 5-F-2-MeBPBN : 2.333 Å (N1···O1), 2.333 Å (N2···O2)であり、どちらのラジカル間も N と O の van der Waals 半径和 (3.07 Å) より短い。つまり、隣接する分子のラジカル同士は互いに非常に接近している。そのため、1-NaphPhBN と同様に二量化していると考えられる。

### 1.3.3.1-2 磁気特性

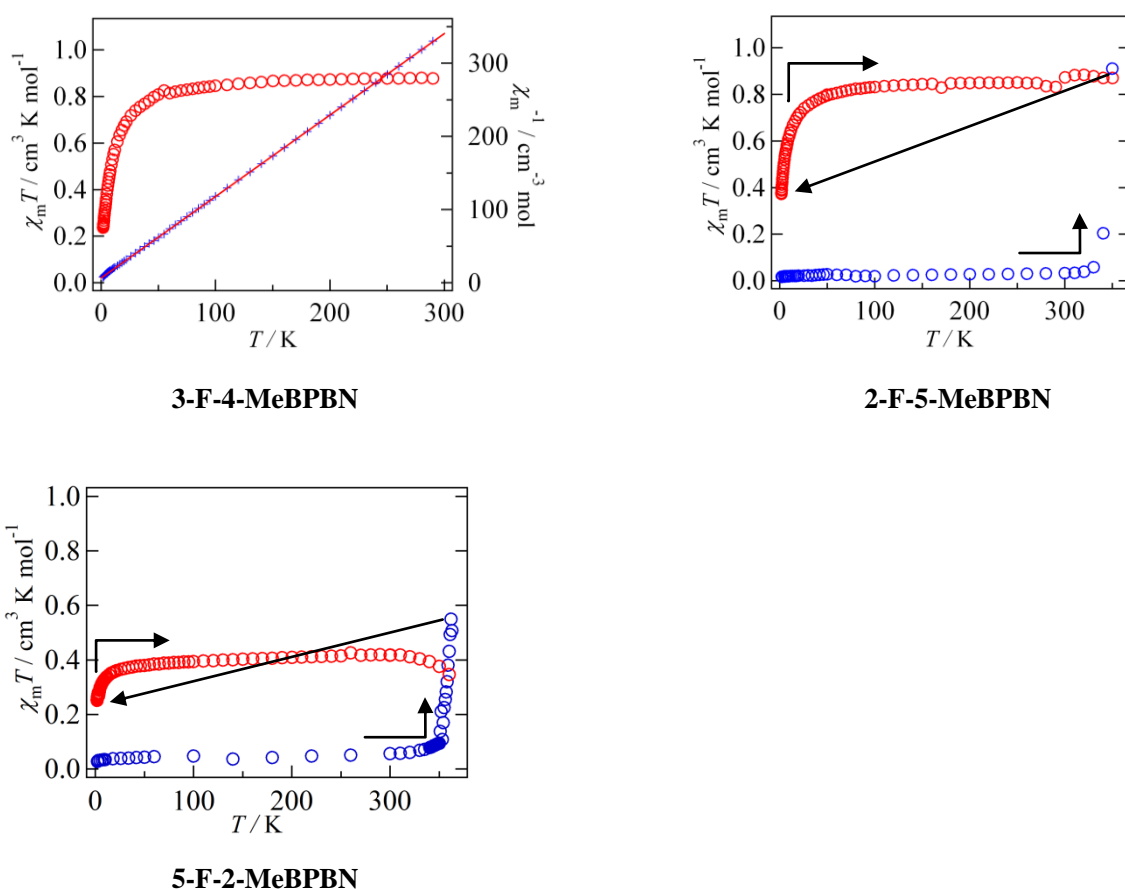


図 1.3.3.1-2a 磁化率測定の結果

それぞれの化合物の磁化率測定の結果を図 1.3.3.1-2a に示す。相転移を示さなかった **3-F-4-MeBPBN** は 1.8 - 300 K で測定を行った。その結果、300 K の  $\chi_m T$  値は **3-F-4-MeBPBN** :  $0.878 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、Curie - Weiss 式 (eq. 1) を用いて Curie 定数、Weiss 定数を求めると、 $C = 0.8978 (8) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -5.8 (1) \text{ K}$  であり、全温度領域で  $S = 1$  の常磁性化合物であった。

相転移を示した **2-F-5-MeBPBN**、**5-F-2-MeBPBN** に関してはそれぞれ 1.8 - 350 K, 1.8 - 363 K で測定を行った。その結果、**2-F-5-MeBPBN** は 1.8 - 330 K で反磁性、350 K で常磁性、**5-F-2-MeBPBN** は 1.8 - 350 K で反磁性、363 K で常磁性へと相転移をした。この結果は結晶構造解析で二量化しているという結果と一致している。**5-F-2-MeBPBN** の 363 K で  $\chi_m T = 0.549 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  と  $S = 1$  の理論値よりも低くなった原因は、高温で加熱したため化合物の分解が速く進んでしまったと考えられる。また、融点と転移温度が一致するためこれらの相転移は融点を迎えたことによる固相-液相間で起きた不可逆的な相転移であると考えられる。

### 1.3.3.2 考察

本研究では3種類の化合物を合成し、磁気測定と結晶構造解析を行った。その結果、**3-F-4-MeBPBN** は相転移のない全温度領域で  $S = 1$  の常磁性の挙動であった。原因は結晶構造が見えていないが、これまでの化合物を考慮すると分子間の最近接ラジカル間距離が十分に長く二量化しないことが原因であると考えられる。

**2-F-5-MeBPBN**, **5-F-2-MeBPBN** の2種類では相転移が確認された。原因としては**1-NaphPhBN** と同様に最近接ラジカル間距離が非常に近接し、二量化することが原因で起きている。

本研究ではこれまでに相転移した化合物と類似の置換基を導入することで相転移化合物ができると考え3種類の合成を行い、そのうち2種類で相転移が起きた。結果、以下の類似の化合物4種類 (図 1.3.3.2a) で相転移することがわかった。

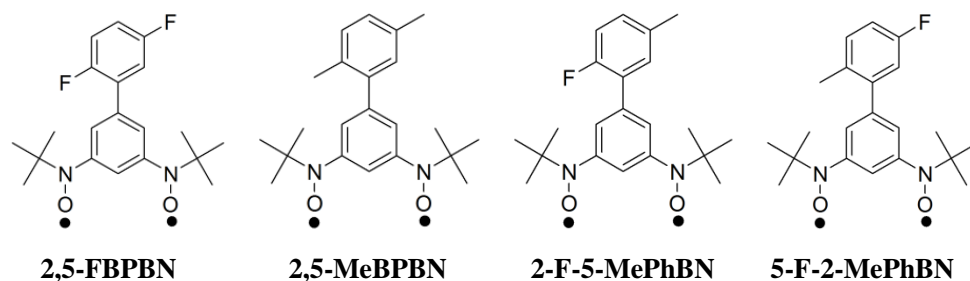


図 1.3.3.2a 相転移する類似の化合物

この結果、メチル基、F基を含むフェニル置換基を導入した化合物が相転移しやすい傾向にあることがわかった。分子間接触をするときに縮合多環置換基や複素芳香環置換基は置換基側で強い分子間接触をしやすい傾向にある。そのため、ラジカル間側の距離が長くなり相転移が起きづらくなる。一方、メチル基、F基を含むフェニル置換基は置換基側での接触が比較的弱く、ラジカル側で強い接触をしやすい傾向にある。そのためラジカル間側の距離が短くなり相転移が起きやすい。またメチル基、F基はフェニル基の2位、5位に置換することで相転移しやすい傾向にある。これは非対称な分子にすることで分子間に隙間を作り分子を動きやすくし相転移が起きやすくなるのではないかと考えられる。

また、本研究全体を通して **1-NaphPhBN**, **2-F-5-MePhBN**, **5-F-2-MePhBN** の3つの相転移化合物を合成した。これらは磁気挙動が非常に類似しており、結晶構造的にも同系であることが明らかになった。以下で比較を行う。

表 1.3.3.2a **1-NaphPhBN**<sup>a)</sup>, **2-F-5-MePhBN**, **5-F-2-MePhBN** の結晶構造解析データ

化合物	<b>1-NaphPhBN</b>	<b>2-F-5-MePhBN</b>	<b>5-F-2-MePhBN</b>
セルパラメーター			
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.319(6)	8.888(3)	9.145(4)
<i>b</i> /Å	9.7720(13)	9.232(3)	9.259(5)
<i>c</i> /Å	13.115(11)	12.937(4)	13.057(5)
$\alpha$ /deg	114.55(5)	112.68(2)	114.22(3)
$\beta$ /deg	93.63(9)	92.13(2)	93.51(2)
$\gamma$ /deg	105.59(8)	102.804(16)	106.463(19)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1025.2(9)	946.2(6)	946.8(8)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>R</i> ( <i>F</i> )( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0636	0.0778	0.1397
<i>T</i> /K	100	100	100
N-O の結合長			
N1-O1 /Å	1.290 (2)	1.293 (3)	1.292 (7)
N2-O2 /Å	1.284 (2)	1.289 (3)	1.295 (7)
ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角			
O1-N1-C12-C11/deg	138.60 (17)	-41.4 (4)	-40.9 (8)
O2-N2-C10-C11/deg	42.4 (3)	-141.6 (3)	-138.5 (6)
N 原子周りの角度の和			
N1 /deg	350.5	351.6	350.7
N2 /deg	350.7	350.5	351.2
C11 に対するラジカルの向き			
N1	anti	syn	syn
N2	syn	anti	anti

a) 表 1.3.1.1-1a のセル定数を比較のために変換した。図 1.3.3.2a は変換後のセルで描かれている。

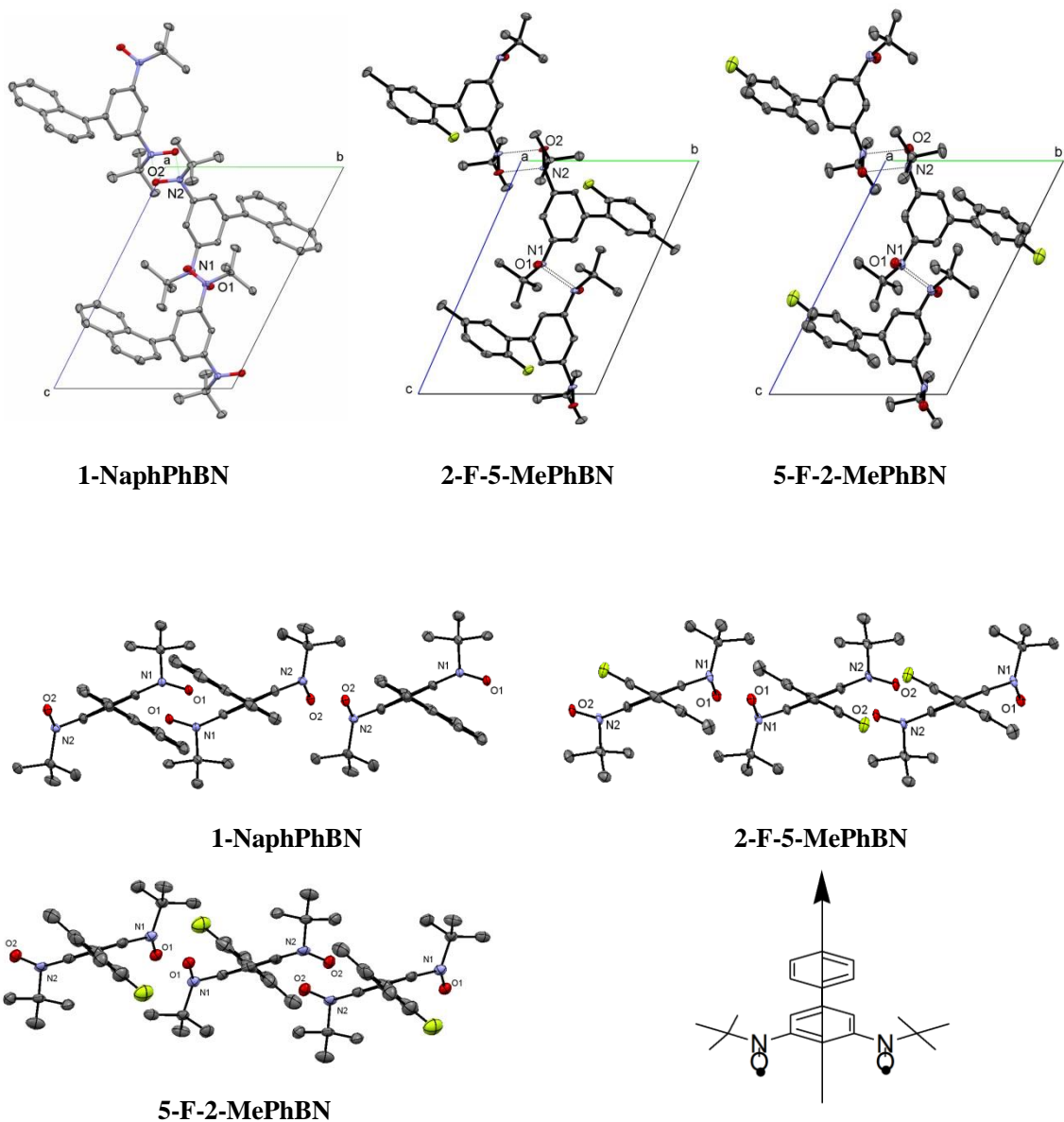


図 1.3.3.2a 分子配列 (下はビフェニル骨格の主軸に沿った方向から見た分子配列)

**1-NaphPhBN**, **2-F-5-MePhBN**, **5-F-2-MePhBN** の結晶構造解析データを表 1.3.3.2a、分子配列を図 1.3.3.2a に示す。相転移を示した 3 つはどれも結晶系 : *triclinic*、空間群 : *P-1* であり、2 つのラジカルは *syn-anti* と逆を向いている。分子配列を 2 つの視点から描いた図を示したが、どちらも同形の配列である。ラジカル間同士は非常に近接しており、どれも N と O の *van der Waals* 半径和 (3.07 Å) より 23 - 24% 短く、共有結合が働いている。そのため、ラジカル間に四員環構造が形成され一次元鎖的な配列をしているという共通の構造が相転移を示した 3 つの化合物に見られた。

#### 1.4 まとめ

本研究では①かさ高い置換基の導入, ②複素芳香環置換基の導入, ③これまで転移が確認された化合物と類似の置換基の導入の3つのパターンの置換基を導入し13種類の新規化合物を合成した。磁気測定の結果より、**9-AntPhBN**, **MesPhBN**, **9-PhenPhBN**, **iPr<sub>3</sub>BPBN**, **4-Me-1-NaphPhBN**, **2-Me-1-NaphPhBN**, **2-NaphPhBN**, **2-FuryPhBN**, **2-BenzPhBN**, **3-F-4-MePhBN** は相転移せず全温度領域で  $S = 1$  の常磁性化合物であり、**1-NaphPhBN**, **2-F-5-MePhBN**, **5-F-2-MePhBN** は加熱により  $S = 0$  の反磁性から  $S = 1$  の常磁性へと相転移する化合物であった。

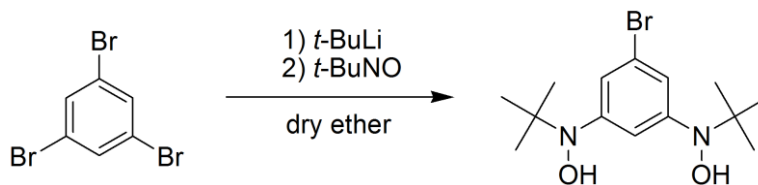
相転移しない化合物は隣接する分子が互いに十分に離れており、二量化しないことが原因である。相転移する化合物は隣接する分子が非常に近接しているため二量化が起き  $S = 0$  の反磁性が現れる。反磁性から常磁性への相転移は融解によるものであり固相 - 固相間での相転移は見られなかった。そのため、今後は融点を低くするための分子設計を考える必要がある。

本研究で合成した3つの相転移化合物より、非対称な置換基の導入、メチル基、F基を含むフェニル置換基の導入により相転移を示す傾向があることが明らかになった。非対称な置換基は分子間に隙間を作り分子を動きやすくし、メチル基、F基は比較的相互作用が弱いため分子間で置換基側よりもニトロキシドラジカル側で接触が起きやすくなるため相転移を示す傾向があるのではないかと考えられる。

## 1.5 合成

### 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成<sup>11)</sup>

〈反応〉



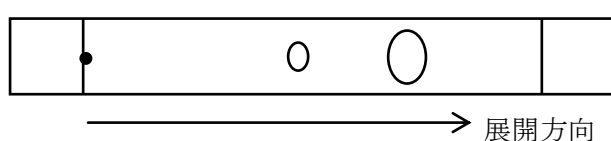
〈試薬〉

• 1,3,5-tribromobenzene	Fw 314.80	2.367 g	7.52 mmol
• 2-methyl-2-nitrosopropane	Fw 87.07	1.437 g	16.50 mmol
• <i>tert</i> -BuLi in pentane (1.60 mol/L)		20.6 mL	32.96 mmol

〈手順〉

- 三口フラスコに 1,3,5-tribromobenzene を、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 40 mL 加えた。
- -80°C に冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
- -80°C で 1 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び -80°C に冷却した。滴下ロートに dry ether を 30 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°C で 15 分間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌し、さらに室温で 1.5 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 60 mL 加えてクエンチした。
- dichloromethane で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。

TLC



展開溶媒 ether : hexane = 1 : 1

R<sub>f</sub> = 0.68, 0.48

- シリカゲルカラム (展開溶媒 ether : hexane = 1 : 1) で R<sub>f</sub> = 0.68 のスポットを分取、濃縮し、茶色の固体を得た。

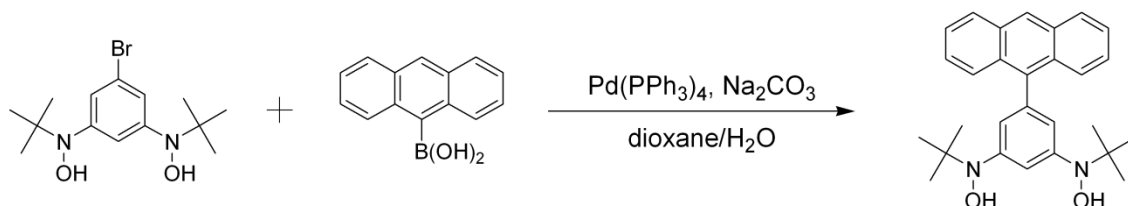
収量 : 1.428 g, 収率 : 58%.

➤ <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.25 (s, 2H, OH), 6.90-6.82 (m, 3H, Ar-H), 1.15 (s, 18H, *t*-Bu)  
文献値と一致したため目的物と判断した。



1-(9-anthryl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	1.000 g	3.03 mmol
• 9-anthracenboronic acid	Fw 222.05	0.673 g	3.03 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.172 g	0.15 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	1.003 g	9.46 mmol

〈手順〉

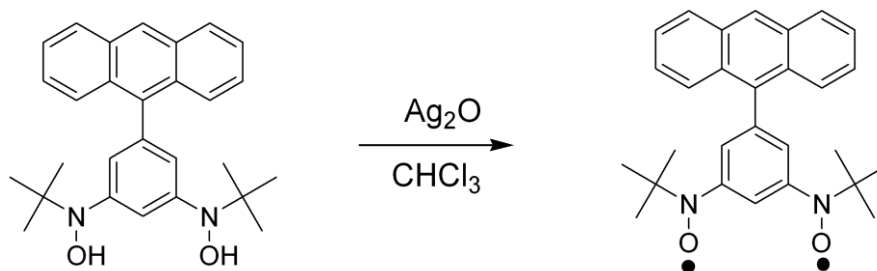
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)、9-anthracenboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 30 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100℃で 18 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体を ether で洗浄して茶色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶を行った。

収量 : 0.159 g, 収率 : 12%, 融点 : 165 - 172℃.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.66 (s, 1H, Ar-H), 8.41 (s, 2H, OH), 8.15 (d, 2H, Ar-H), 7.57-7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.44 (t, 2H, Ar-H), 7.35 (s, 1H, Ar-H), 6.87 (s, 2H, Ar-H), 1.13 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.80, 137.16, 136.01, 131.41, 129.97, 129.02, 126.83, 126.37, 126.27, 125.84, 123.24, 120.05, 60.31, 26.67.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 451 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3052, 2972, 1581, 1478, 1389, 1225, 821, 733 cm<sup>-1</sup>.

1-(9-anthryl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-(9-anthryl)-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 428.25	0.050 g	0.12 mmol
• AgNO <sub>3</sub>	Fw 168.89	0.550 g	3.26 mmol
• NaOH	Fw 39.99	0.200 g	5.00 mmol
• Ag <sub>2</sub> O	Fw 229.81	0.276 g	1.20 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体とchloroformを混合した。溶けきらなかったがAg<sub>2</sub>OとMgSO<sub>4</sub>を加えて室温で40分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をしてAg<sub>2</sub>Oを取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- アルミナカラム (展開溶媒 : dichloromethane/hexane = 1/1)でR<sub>f</sub> = 0.38のスポットを分取し、濃縮して橙色の固体を得た。
- dichloromethaneとhexaneで再結晶をして橙色の結晶を得た。

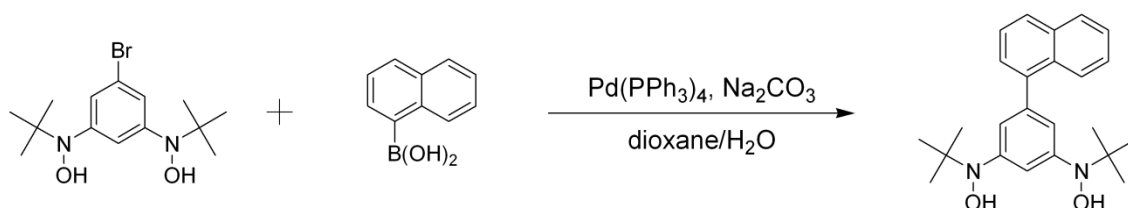
収量 : 0.017 g, 収率 : 33%, 融点 : 146 - 148°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 449 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2981, 1547, 1474, 1455, 1368, 1237, 1219, 841, 739 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.2 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	78.91	6.71	6.92
Calc.	78.84	7.09	6.57

1-(1-naphtyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	1.002 g	3.04 mmol
• 1-naphtyleneboronic acid	Fw 171.99	0.528 g	3.07 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.180 g	0.16 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	1.015 g	9.58 mmol

〈手順〉

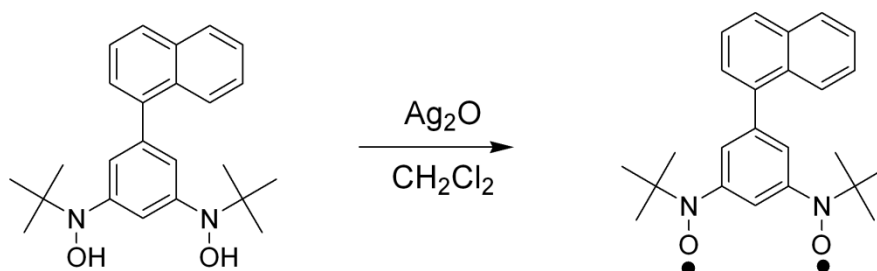
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)、1-naphtyleneboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 30 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 24 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体をエーテルで洗浄し、dichloromethane と hexane で再結晶を行い黄土色の固体を得た。

収量 : 0.457 g, 収率 : 40%, 融点 : 147 - 157°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.36 (s, 2H, OH), 8.00 (d, 1H, Ar-H), 7.94 (d, 1H, Ar-H), 7.80 (d, 2H, Ar-H), 7.59-7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.48 (t, 1H, Ar-H), 7.39 (d, 1H, Ar-H), 7.18 (s, 1H, Ar-H), 6.98 (s, 1H, Ar-H), 1.12 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.57, 140.35, 138.19, 133.97, 131.42, 128.96, 128.00, 127.09, 126.72, 126.45, 126.16, 125.60, 122.26, 120.13, 60.25, 26.64.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 401 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3055, 2972, 2868, 1584, 1478, 1389, 1231, 1198, 800, 725 cm<sup>-1</sup>.

1-(1-naphthyl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-(1-naphthyl)-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 378.51	0.202 g	0.53 mmol
• AgNO <sub>3</sub>	Fw 168.89	2.116 g	12.53 mmol
• NaOH	Fw 39.99	0.825 g	20.63 mmol
• Ag <sub>2</sub> O	Fw 229.81	1.287 g	5.60 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 80 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- アルミナカラム (展開溶媒 : dichloromethane) で橙色のスポットを分取し、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え、液体 N<sub>2</sub> につけた後濃縮を行い橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

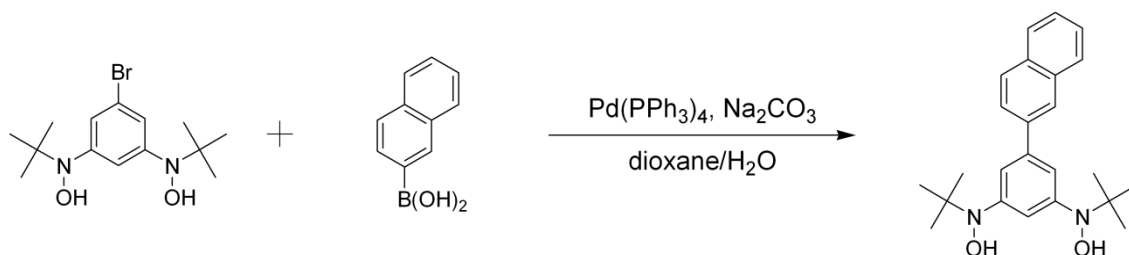
収量 : 0.076 g, 収率 : 38%, 融点 : 72 - 75°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 399 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2962, 1573, 1479, 1386, 1230, 1208, 800, 738 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0062, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	76.27	7.69	7.77
Calc.	76.56	7.50	7.44

1-(2-naphtyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	1.009 g	3.06 mmol
• 2-naphtyleneboronic acid	Fw 171.99	0.534 g	3.10 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.173 g	0.15 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	1.011 g	9.54 mmol

〈手順〉

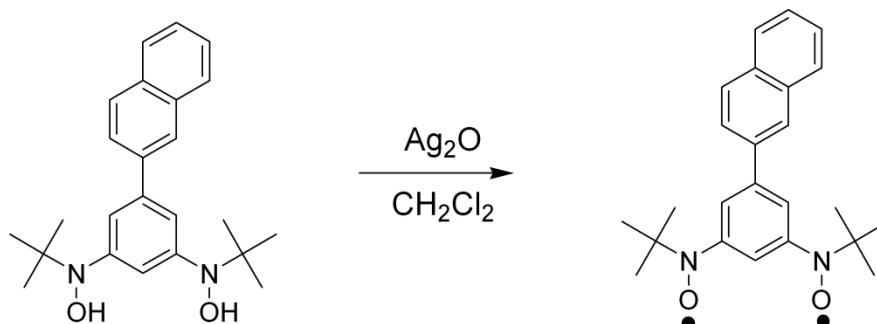
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)、2-naphtyleneboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 30 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 26 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.86, 0.66, 0.44, 0.26 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.44 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い黄色の固体を得た。

収量 : 0.196 g, 収率 : 17%, 融点 : 224 - 228°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.36 (s, 2H, OH), 8.10 (s, 1H, 8.10), 8.04-7.99 (m, 2H, Ar-H), 7.94 (d, 1H, Ar-H), 7.74 (d, 1H, Ar-H), 7.55-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (s, 2H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 151.19, 138.50, 133.86, 132.71, 129.05, 128.74, 128.01, 126.96, 126.57, 125.71, 125.44, 120.45, 119.51, 60.14, 26.71.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 401 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3060, 2968, 2897, 1597, 1479, 1444, 1389, 1232, 1195, 813, 746 cm<sup>-1</sup>.

1-(2-naphthyl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(2-naphthyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 378.51 0.149 g 0.39 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.951 g 4.14 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で30分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

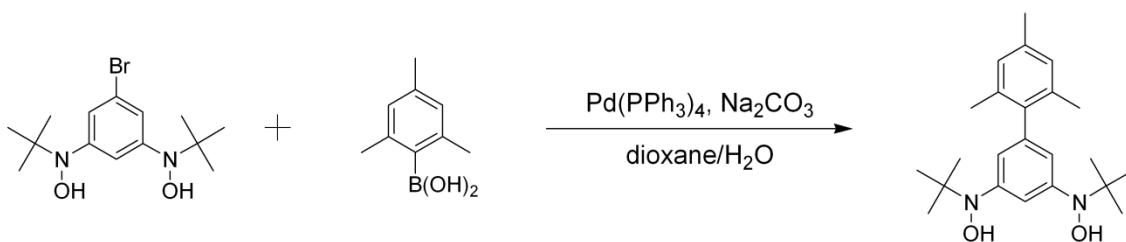
収量 : 0.051 g, 収率 : 35%, 融点 : 123 - 125°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 399 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2978, 1578, 1556, 1463, 1365, 1239, 1220, 813, 748 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0061, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	76.37	7.93	7.75
Calc.	76.56	7.50	7.44

2',4',6'-trimethylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.451 g	1.37 mmol
• 2,4,6-trimethylphenylboronic acid	Fw 164.01	0.253 g	1.54 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.088 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.456 g	4.30 mmol

〈手順〉

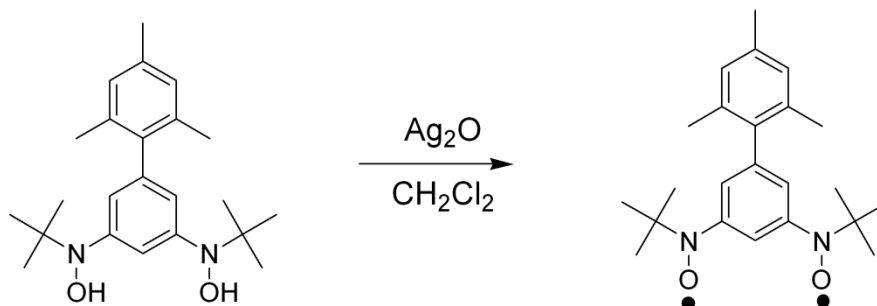
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) 、 2,4,6-trimethylphenylboronic acid、 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 32 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.86, 0.50, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.50 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い黄色の固体を得た。

収量 : 0.263 g, 収率 : 52%, 融点 : 208 - 211°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.28 (s, 2H, OH), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 6.57 (s, 2H, Ar-H), 2.25 (s, 3H, Me), 1.93 (s, 6H, Me), 1.08 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.71, 139.34, 138.52, 136.21, 135.43, 128.35, 121.49, 119.15, 60.15, 26.62, 21.15, 20.83.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 393 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3222, 2968, 2915, 1601, 1581, 1450, 1360, 1230, 1199, 824, 719 cm<sup>-1</sup>.

2',4',6'-trimethylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 2',4',6'-trimethylbiphenyl-3,5-diyl-bis  
(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 370.53 0.150 g 0.40 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 1.006 g 4.38 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 20 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い赤色の固体を得た。
- hexane で再結晶をして赤色の結晶を得た。

収量 : 0.102 g, 収率 : 69%, 融点 : 96 - 98°C.

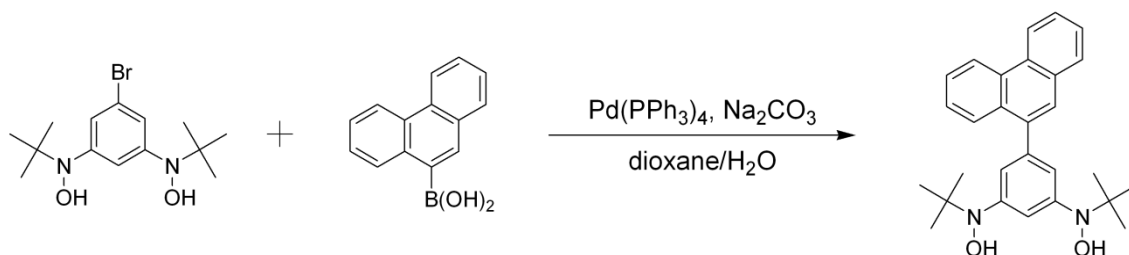
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 391 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2990, 2940, 1575, 1552, 1453, 1397, 1238, 1187, 851, 731 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0065, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.2 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	74.65	9.25	7.94
Calc.	74.96	8.75	7.60



1-(9-phenanthryl)-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.455 g	1.38 mmol
• 9-phenanthreneboronic acid	Fw 222.05	0.352 g	1.59 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.084 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.448 g	4.23 mmol

〈手順〉

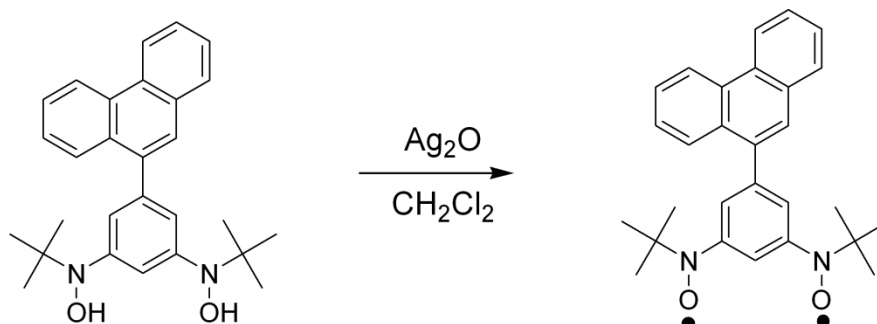
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)、9-phenanthreneboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 32 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.86, 0.50, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.50 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い黄色の固体を得た。

収量 : 0.149 g, 収率 : 25%, 融点 : 216 - 219°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.94 (d, 1H, Ar-H), 8.87 (d, 1H, Ar-H), 8.36 (s, 2H, OH), 8.05 (d, 1H, Ar-H), 7.81 (d, 1H, Ar-H), 7.73-7.66 (m, 4H, Ar-H), 7.60 (t, 1H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.65, 138.94, 138.22, 131.57, 131.03, 130.71, 129.85, 129.21, 127.64, 127.45, 127.33, 127.26, 126.59, 123.95, 123.27, 122.23, 120.25, 60.27, 26.69.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 451 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3078, 2972, 2867, 1595, 1580, 1450, 1426, 1231, 1197, 804, 709 cm<sup>-1</sup>.

1-(9-phenanthryl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(9-phenanthryl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 428.57    0.105 g    0.25 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81    0.558 g    2.43 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 25 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

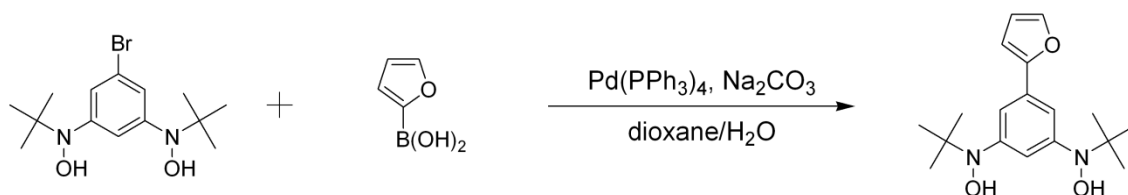
収量 : 0.058 g, 収率 : 54%, 融点 : 139 - 141°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 449 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2983, 2934, 1574, 1553, 1450, 1369, 1237, 1219, 771, 752 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	78.27	6.82	6.83
Calc.	78.84	7.09	6.57

## 1-(2-furyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.451 g	1.37 mmol
• 2-furylboronic acid	Fw 111.89	0.179 g	1.60 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.083 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.454 g	4.28 mmol

〈手順〉

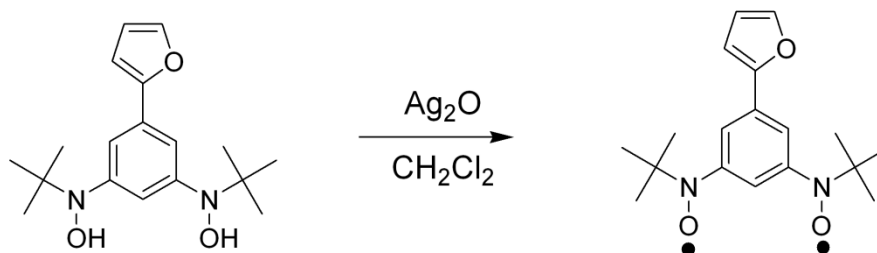
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)、2-furylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 22 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.92, 0.64 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.64 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い黄色の固体を得た。

収量 : 0.253 g, 収率 : 58%, 融点 : 222 - 224°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.32 (s, 2H, OH), 7.71 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (t, 1H, Ar-H), 6.84 (d, 1H, Ar-H), 6.56 (d, 1H, Ar-H), 1.09 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 153.95, 151.10, 143.08, 128.93, 120.38, 115.91, 112.50, 105.82, 60.12, 26.64.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 341 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3111, 2973, 2901, 1594, 1572, 1447, 1361, 1234, 1193, 806, 736 cm<sup>-1</sup>.

1-(2-furyl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(2-furyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)      Fw 318.19    0.101 g    0.32 mmol
- Ag<sub>2</sub>O      Fw 229.81    0.720 g    3.13 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub> を蒸留水に溶かし、そこに NaOH を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 15 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- hexane で再結晶をして赤色の結晶を得た。

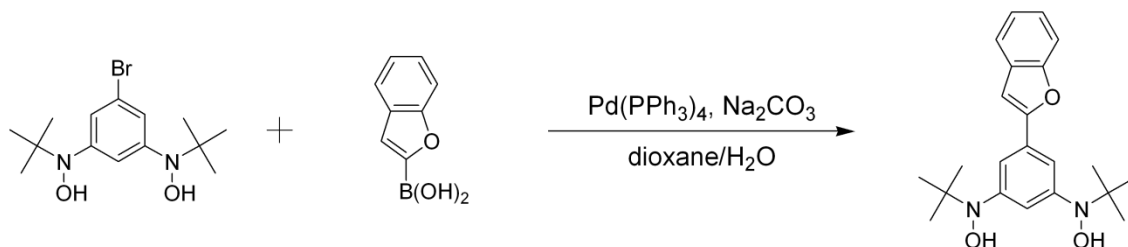
収量 : 0.039 g, 収率 : 39%, 融点 : 103 - 106°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 339 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2984, 1600, 1497, 1470, 1397, 1239, 1224, 809, 749 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.0 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	68.18	7.21	9.05
Calc.	68.33	7.65	8.85

1-(2-benzofuryl)-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.460 g	1.39 mmol
• benzofuran-2-boronic acid	Fw 161.95	0.264 g	1.63 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.086 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.450 g	4.25 mmol

〈手順〉

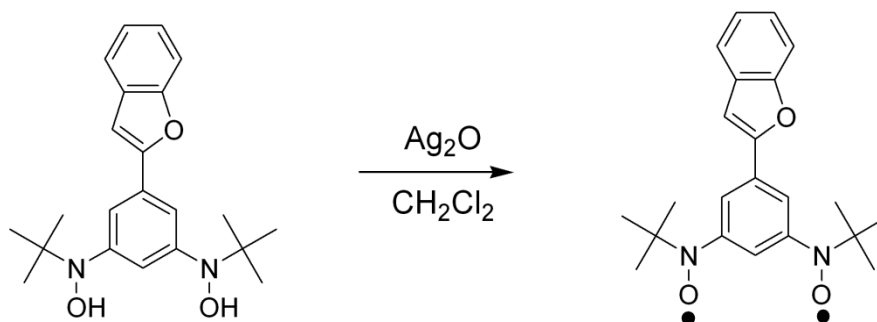
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)、benzofuran-2-boronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 24 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.92, 0.58, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.58 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い橙色の固体を得た。

収量 : 0.225 g, 収率 : 44%, 融点 : 222 - 224°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.39 (s, 2H, OH), 7.64 (t, 2H, Ar-H), 7.47 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (s, 1H, Ar-H), 7.31 (t, 1H, Ar-H), 7.25 (t, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 1.12 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 156.17, 154.66, 151.28, 129.44, 128.41, 124.95, 123.70, 121.66, 121.56, 116.95, 111.64, 102.16, 60.23, 26.66.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 391 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3204, 2970, 2901, 1591, 1479, 1446, 1390, 1231, 1194, 821, 748 cm<sup>-1</sup>.

1-(2-benzofuryl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(2-benzofuryl)-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) Fw 368.21 0.100 g 0.27 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.626 g 2.72 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub> を蒸留水に溶かし、そこに NaOH を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 40 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

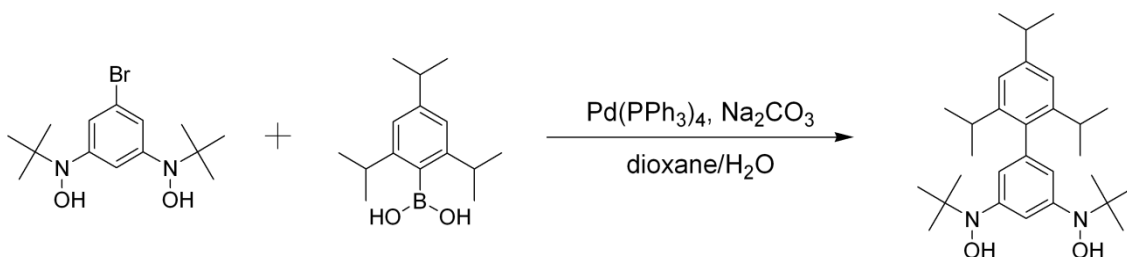
収量 : 0.061 g, 収率 : 62%, 融点 : 142 - 144°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 389 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2989, 2938, 1548, 1474, 1451, 1398, 1257, 1182, 796, 742 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0064, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	71.94	7.51	7.97
Calc.	72.11	7.15	7.64

2',4',6'-triisopropylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.455 g	1.38 mmol
• 2,4,6-triisopropylphenylboronic acid	Fw 248.17	0.384 g	1.55 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.085 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.454 g	4.28 mmol

〈手順〉

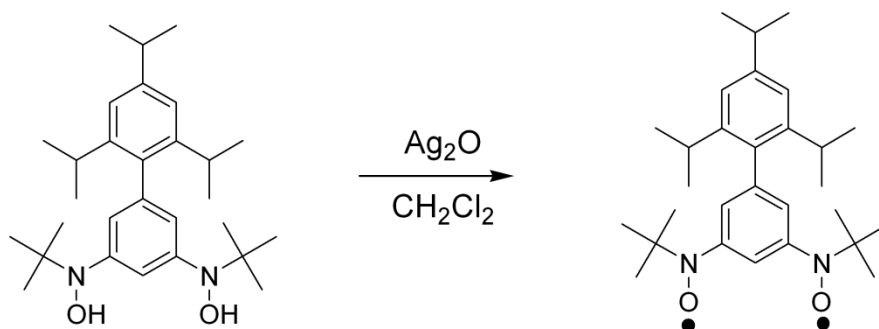
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) 、2,4,6-triisopropylphenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 22.5 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.52, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 1/1) で R<sub>f</sub> = 0.52 のスポットを分取し、濃縮して dichloromethane と hexane で再結晶を行い白色の固体を得た。

収量 : 0.324 g, 収率 : 52%, 融点 : 229 - 232°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.30 (s, 2H, OH), 7.20 (s, 1H, Ar-H), 7.02 (s, 2H, Ar-H), 6.59 (s, 2H, Ar-H), 2.89 (t, 1H, *i*-Pr), 2.60 (t, 2H, *i*-Pr), 1.23 (d, 6H, *i*-Pr), 1.08 (s, 18H, *t*-Bu), 1.02 (d, 12H, *i*-Pr).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.38, 147.84, 146.37, 138.06, 137.37, 122.00, 120.63, 119.07, 60.20, 34.17, 30.27, 26.58, 24.58.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 477 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3213, 2958, 2929, 2868, 1585, 1479, 1458, 1360, 1231, 1199, 823, 720 cm<sup>-1</sup>.

2',4',6'-triisopropylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 2',4',6'-triisopropylbiphenyl-3,5-diyl-bis (*N*-*tert*-butylhydroxylamine) Fw 454.69 0.102 g 0.22 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.527 g 2.29 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub> を蒸留水に溶かし、そこに NaOH を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 60 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して赤色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして赤色の結晶を得た。

収量 : 0.078 g, 収率 : 78%, 融点 : 139 - 140°C.

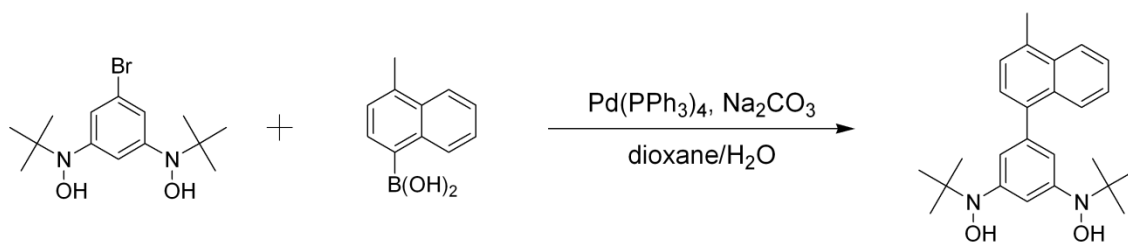
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 475 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2953, 2866, 1605, 1547, 1400, 1383, 1219, 1187, 857, 735 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.2 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	76.97	10.29	6.31
Calc.	76.95	9.80	6.19



1-(4-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.458 g	1.39 mmol
• 4-methyl-1-naphthaleneboronic acid	Fw 186.02	0.291 g	1.56 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.082 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.463 g	4.37 mmol

〈手順〉

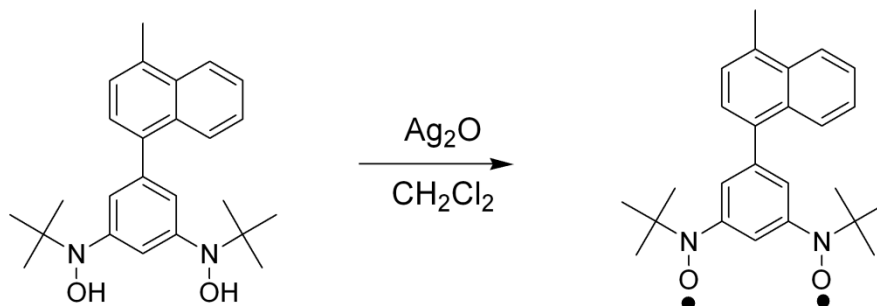
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) 、 4-methyl-1-naphthaleneboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 15 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 23.5 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体を dichloromethane で洗浄して、肌色の固体を得た。

収量 : 0.342 g, 収率 : 63%, 融点 : 210 - 213°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.34 (s, 2H, OH), 8.09 (d, 1H, Ar-H), 7.81 (d, 1H, Ar-H), 7.58 (t, 1H, Ar-H), 7.48 (t, 1H, Ar-H), 7.42 (d, 1H, Ar-H), 7.27 (d, 1H, Ar-H), 7.18 (s, 1H, Ar-H), 6.95 (s, 2H, Ar-H), 2.69 (s, 3H, Me), 1.12 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.52, 138.76, 138.42, 133.95, 132.89, 131.58, 126.76, 126.68, 126.35, 126.30, 125.13, 122.40, 119.98, 60.22, 55.46, 26.66, 19.66.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 415 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3205, 2976, 2900, 1575, 1478, 1456, 1389, 1234, 1199, 806, 785 cm<sup>-1</sup>.

1-(4-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(4-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) Fw 392.25    0.107 g    0.27 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81    0.593 g    2.58 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 60 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

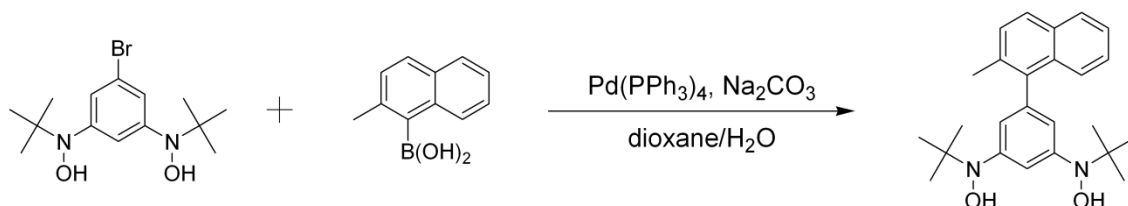
収量 : 0.051 g, 収率 : 49%, 融点 : 107 - 108°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 413 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2978, 2935, 1574, 1549, 1460, 1389, 1238, 1187, 835, 758 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.2 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	76.65	7.91	7.51
Calc.	76.89	7.74	7.17

1-(2-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.453 g	1.37 mmol
• 2-methyl-1-naphthaleneboronic acid	Fw 186.02	0.288 g	1.55 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.085 g	0.07 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.463 g	4.37 mmol

〈手順〉

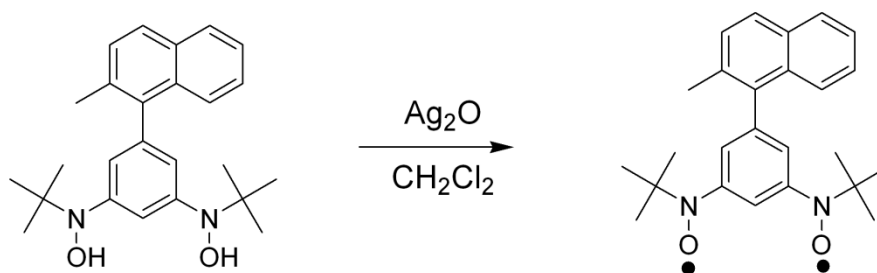
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) 、 2-methyl-1-naphthaleneboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れてN<sub>2</sub>置換した。
- 蒸留水に溶かしたNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とdioxane 15 mLをバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°Cで17.5時間加熱還流した。
- dichloromethaneと蒸留水で分液、有機層をMgSO<sub>4</sub>で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体をdichloromethaneで洗浄して、白色の固体を得た。

収量 : 0.137 g, 収率 : 26%, 融点 : 225 - 228°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.36 (s, 2H, OH), 7.91 (d, 1H, Ar-H), 7.85 (d, 1H, Ar-H), 7.47-7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (t, 1H, Ar-H), 7.29 (d, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, Ar-H), 6.72 (s, 1H, Ar-H), 2.19 (s, 3H, Me), 1.11 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.80, 138.38, 137.09, 133.01, 132.78, 132.10, 129.05, 128.39, 127.55, 126.45, 125.75, 125.35, 122.23, 119.63, 60.22, 26.64, 20.86.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 415 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3054, 2973, 2869, 1586, 1479, 1429, 1359, 1232, 1197, 810, 737 cm<sup>-1</sup>.

1-(2-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 1-(2-methyl-1-naphthyl)-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 392.25 0.103 g 0.27 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.559 g 2.43 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で70分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い赤色の固体を得た。
- hexane で再結晶をして赤色の結晶を得た。

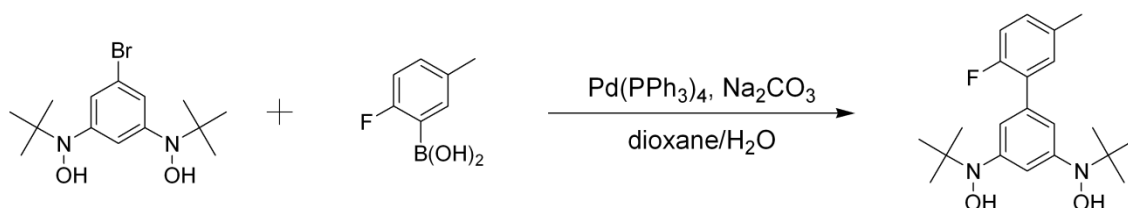
収量 : 0.049 g, 収率 : 48%, 融点 : 138 - 140°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 413 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2978, 2930, 1548, 1508, 1472, 1401, 1216, 1186, 816, 750 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0063, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.3 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	76.71	8.26	7.47
Calc.	76.89	7.74	7.17

2'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.599 g	1.81 mmol
• 2-fluoro-5-methylphenylboronic acid	Fw 153.95	0.311 g	2.02 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.105 g	0.09 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.600 g	5.66 mmol

〈手順〉

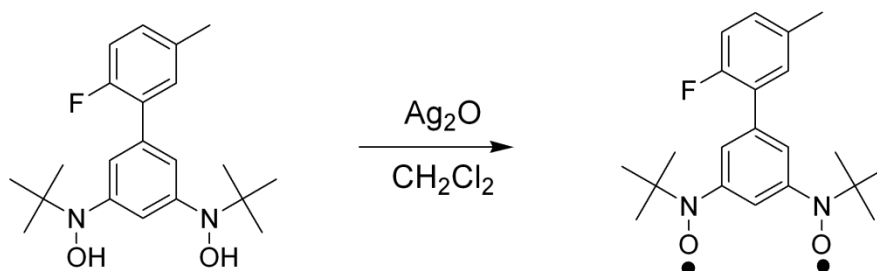
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) 、 2-fluoro-5-methylphenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 25 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 27 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体を dichloromethane で洗浄して、黄色の固体を得た。

収量 : 0.307 g, 収率 : 47%, 融点 : 206 - 209°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.33 (s, 2H, OH), 7.22-7.13 (m, 3H, Ar-H), 7.10 (s, 1H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Ar-H), 2.34 (s, 3H, Me), 1.09 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 156.88, 150.65, 134.42, 133.37, 131.21, 130.04, 121.30, 120.52, 116.44, 116.26, 60.14, 26.60, 20.77.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 383 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3209, 2974, 2902, 1583, 1498, 1478, 1360, 1222, 1199, 818, 726 cm<sup>-1</sup>.

2'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 2'-fluoro-5'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 360.22 0.151 g 0.42 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.776 g 3.38 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、etherで洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で70分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶をして橙色の結晶を得た。

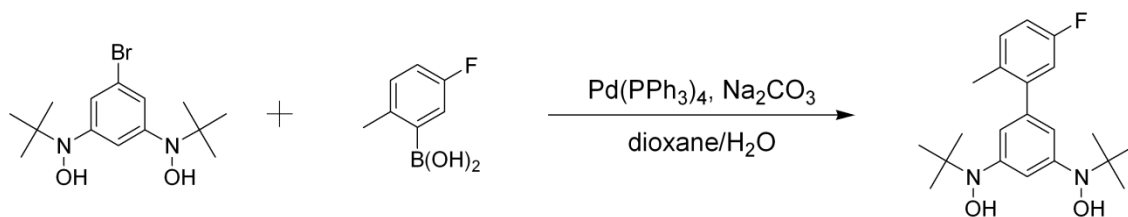
収量 : 0.115 g, 収率 : 77%, 融点 : 71 - 74°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 381 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2988, 2966, 1596, 1497, 1480, 1387, 1233, 1179, 818, 746 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0064, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	70.39	7.92	7.89
Calc.	70.37	7.59	7.82

5'-fluoro-2'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N</i> - <i>tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.604 g	1.83 mmol
• 5-fluoro-2-methylphenylboronic acid	Fw 153.95	0.313 g	2.03 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.106 g	0.09 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.597 g	5.63 mmol

〈手順〉

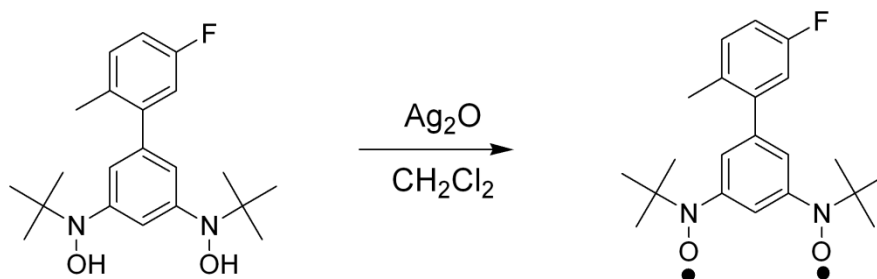
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) 、5-fluoro-2-methylphenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 25 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 27 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。
- 茶色の固体を dichloromethane で洗浄して、黄色の固体を得た。

収量 : 0.135 g, 収率 : 20%, 融点 : 207 - 209°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.31 (s, 2H, OH), 7.30 (t, 1H, Ar-H), 7.12-7.07 (m, 2H, Ar-H), 6.92 (d, 1H, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 2.16 (s, 3H, Me), 1.10 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 150.53, 138.42, 132.44, 131.35, 121.25, 120.03, 116.13, 115.97, 114.37, 114.21, 60.20, 26.62, 19.92.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 383 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3071, 2972, 2870, 1581, 1495, 1479, 1402, 1251, 1200, 821, 730 cm<sup>-1</sup>.

5'-fluoro-2'-methylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 5'-fluoro-2'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) Fw 360.22    0.081 g    0.22 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81    1.045 g    4.55 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub>を蒸留水に溶かし、そこにNaOHを加え1時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 120 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え超音波をかけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。

収量 : 0.070 g, 収率 : 89%, 融点 : 85 - 88°C.

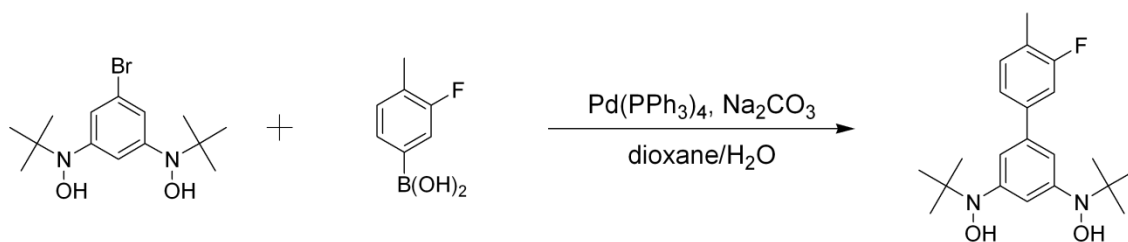
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 381 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2967, 2931, 1595, 1495, 1422, 1400, 1245, 1210, 824, 744 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0061, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.2 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	70.04	7.90	7.83
Calc.	70.37	7.59	7.82



3'-fluoro-4'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-phenylene-bis( <i>N-tert</i> -butylhydroxylamine)	Fw 330.09	0.602 g	1.82 mmol
• 3-fluoro-4-methylphenylboronic acid	Fw 153.95	0.310 g	2.01 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.103 g	0.09 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	0.601 g	5.67 mmol

〈手順〉

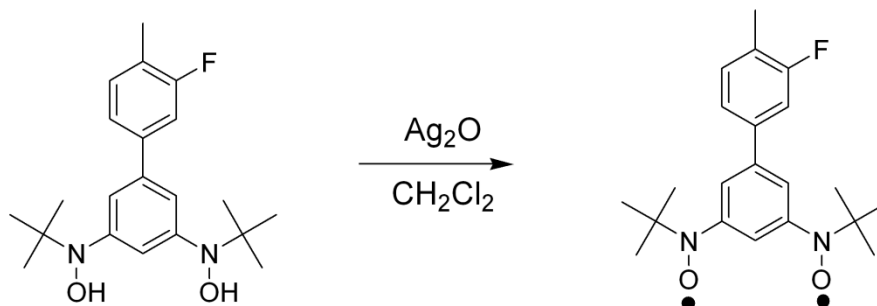
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) 、 3-fluoro-4-methylphenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と dioxane 25 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 100°C で 26 時間加熱還流した。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して茶色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.82, 0.64, 0.52, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 2/1) で R<sub>f</sub> = 0.64 のスポットを分取し、濃縮して茶色の固体を得た。

収量 : 0.153 g, 収率 : 23%, 融点 : 200 - 205°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) : δ 7.55 (s, 1H, OH), 7.33 (d, 2H, Ar-H), 7.28-7.25 (m, 3H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 2.85 (s, 3H, Me), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu).
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 383 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3204, 2970, 2902, 1589, 1569, 1450, 1359, 1194, 814, 733 cm<sup>-1</sup>.

3'-fluoro-4'-methylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 3'-fluoro-4'-methylbiphenyl-3,5-diyl-bis  
(*N*-*tert*-butylhydroxylamine) Fw 360.22 0.081 g 0.22 mmol
- Ag<sub>2</sub>O Fw 229.81 0.410 g 1.78 mmol

〈手順〉

- AgNO<sub>3</sub> を蒸留水に溶かし、そこに NaOH を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 (Ag<sub>2</sub>O) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合した。溶けきらなかったが Ag<sub>2</sub>O と MgSO<sub>4</sub> を加えて室温で 25 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして Ag<sub>2</sub>O を取り除き、濃縮して赤色のオイルを得た。
- 赤色のオイルに hexane を加え液体 N<sub>2</sub> につけた後、濃縮を行い赤色の固体を得た。

収量 : 0.062 g, 収率 : 78%, 融点 : 94 - 97°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 381 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2985, 2934, 1551, 1508, 1464, 1404, 1238, 1183, 819, 753 cm<sup>-1</sup>.
- ESR (9.84 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0060, Δ*B*<sub>pp</sub> = 2.1 mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	70.32	8.16	7.70
Calc.	70.37	7.59	7.82

## 1.6 参考文献

- 1) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 746.
- 2) J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8256.
- 3) C. P. Constantinides, A. A. Berezin, G. A. Zissimou, M. Manoli, G. M. Leitus, M. Bendikov, M. R. Probert, J. M. Rawson, P. A. Koutentis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11906.
- 4) Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *626*, 11.
- 5) P. Ravat, M. Baumgarten, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 13649.
- 6) K. Mukai, H. Nagai, K. Ishizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2381.
- 7) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4238.
- 8) H. Nishimaki, S. Mashiyama, M. Yasui, T. Nogami, T. Ishida, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3602.
- 9) H. Nishimaki, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9598.
- 10) T. Konno, H. Kudo, T. Ishida, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7813.
- 11) 工藤大希, 卒業論文, 電気通信大学 (2008).
- 12) A. Calder, A. R. Forrester, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3724.
- 13) 黒川源太郎, 修士論文, 電気通信大学 (2004).
- 14) 西巻裕和, 修士論文, 電気通信大学 (2007).
- 15) 廣瀬智史, 修士論文, 電気通信大学 (2010).
- 16) 金野拓也, 修士論文, 電気通信大学 (2013).
- 17) A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859.
- 18) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- 19) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagano, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.

## 第二章

芳香族置換基を導入しないジニトロキシドラジカルの研究

## 2.1 研究目的

第一章で述べたように当研究室ではこれまで、**BPBN** をはじめとしたビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成を行ってきた。われわれが *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の中でもビフェニル骨格を有する化合物で研究を行ってきた理由としては第一章 1.2 の合成部分で述べたように鈴木カップリングを用いた合成により比較的容易に化合物を合成することができるためである。そのため、これまでの研究では芳香族置換基を導入した場合のみの磁氣的性質しか見ることができなかった。

そこで本研究では芳香族置換基以外の置換基を導入することでどのような磁氣的性質が現れるか調べることを目的とし、2種類の化合物 (図 2.1a) の合成を試みた。

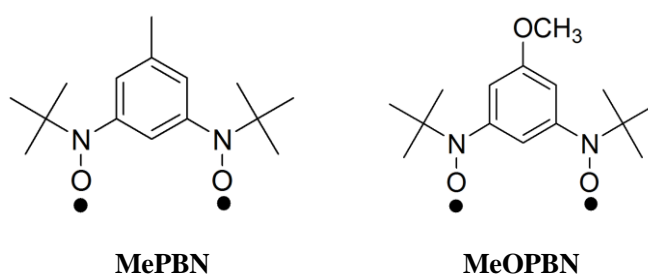
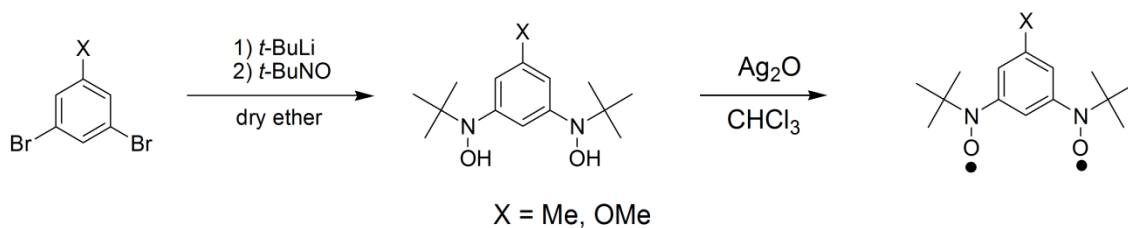


図 2.1a 本研究で目指す化合物

## 2.2 合成経路

目的とする *m*-フェニレン型ビラジカル化合物は以下のスキーム 2.2a で合成を行った。

まず、ジブロモベンゼンにリチウム試薬を経由した常法により、*t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。次に、酸化銀で酸化させることにより目的の化合物を得た。



スキーム 2.2a 芳香族置換基以外の置換基を導入した *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成スキーム

### 2.3 結果と考察

はじめに、本研究で合成を試みた化合物の種類とその結果を表 2.3a に示す。

表 2.3a 合成を試みた化合物の種類と結果

化合物	前駆体の合成	ラジカルの合成	結晶構造解析	磁気測定	相転移
<b>MePBN</b>	○	×	×	×	×
<b>MeOPBN</b>	○	○	○	○	×

**MePBN** に関しては前駆体の合成には成功したが、ラジカル化を試みると固体化せずオイル状のままであった。そのため、以下ではラジカル化の合成で固体化に成功した **MeOPBN** について詳細な結果の説明と考察を行う。本系では固相における構造相転移は見られなかったが、比較的珍しい分子間強磁性的カップリングが働いていることがわかった。そのため分子間接触を明らかにして、置換基に用いたメトキシ基がどのような役割を示したか検討することはバルクの磁性材料の開発においては重要な意味をもつであろうと考えられる。

### 2.3.1 結果

#### MeOPBN

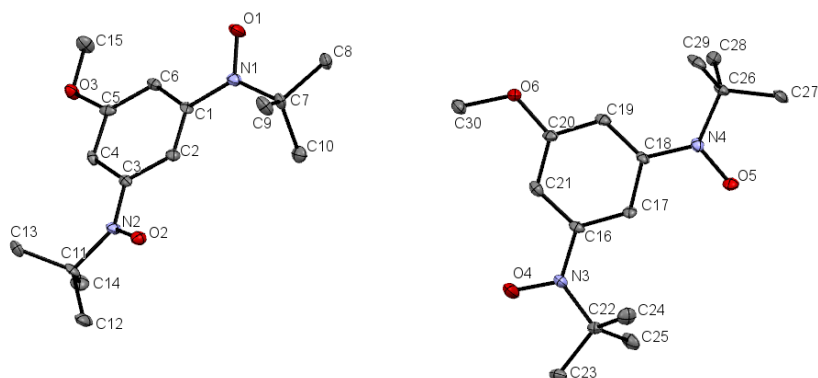


図 2.3.1a MeOPBN の ORTEP 図

熱振動楕円体は確率 50% で表している。H 原子は省略した。

表 2.3.1a MeOPBN のセルパラメータ

Formula	$C_{15}H_{24}N_2O_3$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pca2_1$
$a / \text{\AA}$	11.255(3)
$b / \text{\AA}$	9.812(3)
$c / \text{\AA}$	28.723(7)
$V / \text{\AA}^3$	3172(2)
$Z$	8
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0684
$T / K$	100

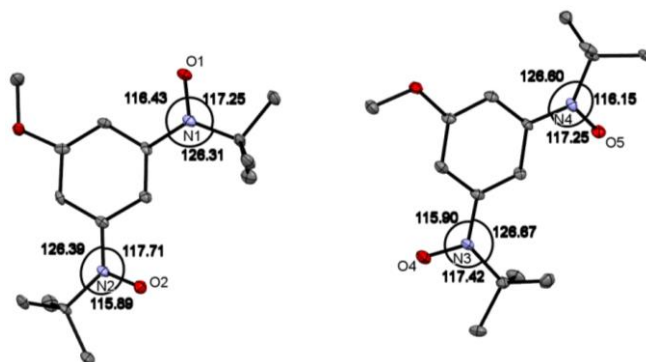


図 2.3.1b N 原子周りの角度

MeOPBN の ORTEP 図を図 2.3.1a、セルパラメータを表 2.3.1a、N 原子周りの角度を図 2.3.1b に示す。単位包中に結晶学的に異なる独立な 2 分子が存在することがわかった。N-O の結合長を調べると N1-O1 : 1.294 (4) Å, N2-O2 : 1.291 (4) Å, N3-O4 : 1.289 (4) Å, N4-O5 : 1.298 (4) Å であり、典型的なニトロキシドラジカルの N-O 結合長<sup>1)</sup>であることがわかった。また、ベンゼン環とニトロキシドラジカルの二面角を調べると、O1-N1-C1-C6 : 15.0 (4)° , O2-N2-C3-C2 : 17.0 (4)° , O4-N3-C16-C21 : 14.0 (4)° , O5-N4-C18-C17 : 12.6 (4)° であり  $\pi$  共役は平面的であるといえる。さらに、ニトロキシドラジカルの N 原子周りの角度 (図 2.3.1b) を調べると、N1 : 360.0, N2 : 360.0, N3 : 360.0, N4 : 360.0 であり概ね平面的であることから N 原子は  $sp^2$  軌道であることがわかる。ニトロキシドラジカルの向きを見るとメトキシ基に対して片方のラジカルは *syn* であり、もう片方は *anti* とそれぞれのラジカルは逆を向いている。

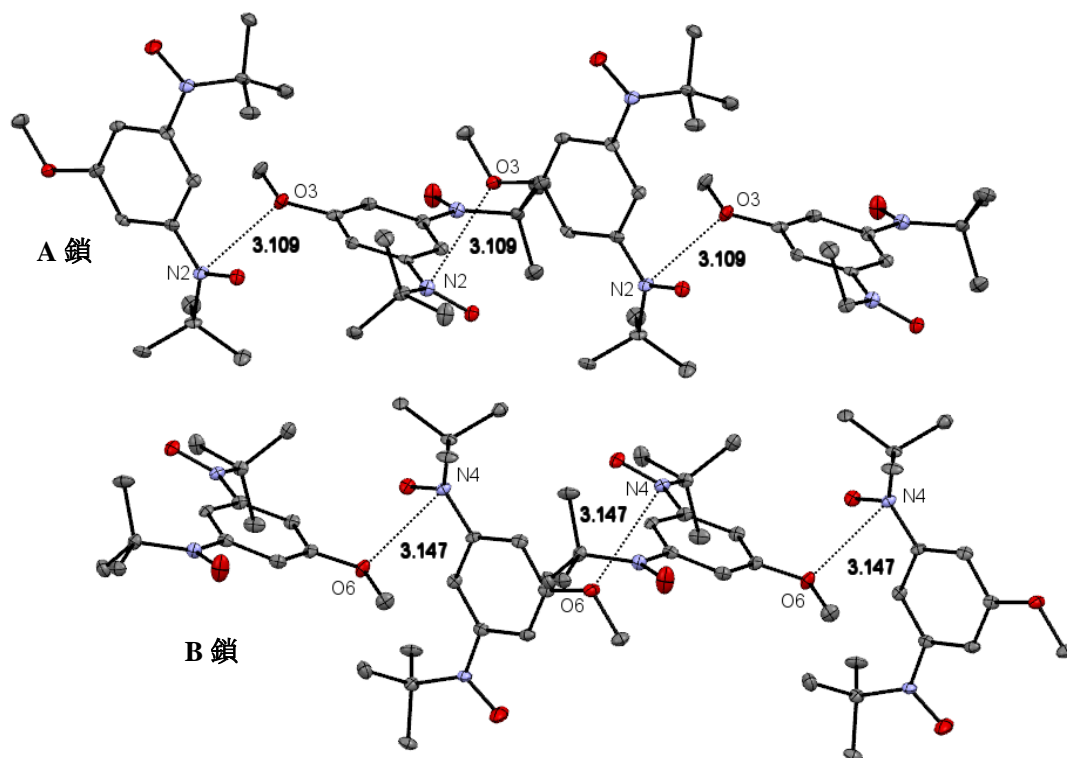


図 2.3.1c MeOPBN のパッキング

MeOPBN のパッキングを図 2.3.1c に示す。ORTEP 図より、単位包中に結晶学的に異なる独立な 2 分子が存在することがわかったが、それぞれの分子が *a* 軸に沿って A 鎖、B 鎖というように一次元鎖を形成していることがわかった。分子間の最近接距離はメトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子間であり、その距離は O3...N2 間が 3.109 (4) Å、O6...N4 間が 3.147 (4) Å であった。この距離は N と O の van der Waals 半径和<sup>2)</sup> (3.07 Å) と比べてわずかに長い。



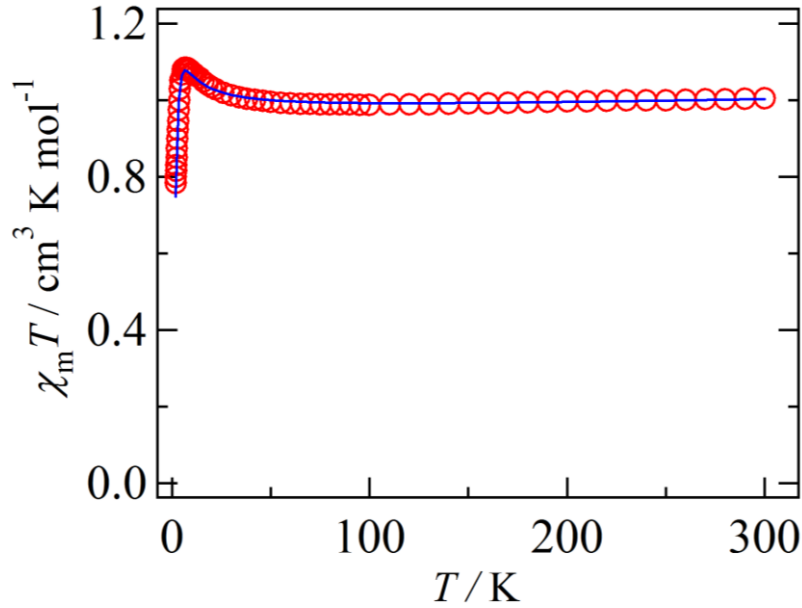


図 2.3.1d MeOPBN の磁化率測定の結果。実線は計算曲線

MeOPBN の磁化率測定の結果を図 2.3.1d に示す。300 K での磁化率は  $\chi_m T = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり高温領域では  $S = 1$  の常磁性であったが、低温に従い磁化率が上昇し 6.5 K で  $\chi_m T = 1.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  となった。これは分子間で強磁性的相互作用が働くためである。さらに低温に従い  $\chi_m T$  が減少するがこれは A 鎖、B 鎖の鎖間に反強磁性的相互作用が働くためである。

$2J/k_B$  は以下の Fisher 式<sup>3)4)</sup> (eq.1, 2) より求めた。

$$\chi_{\text{chain}} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{1+u}{1-u} \quad (1) \quad u = \coth \left[ \frac{2JS(S+1)}{kT} \right] - \left[ \frac{kT}{2JS(S+1)} \right] \quad (2)$$

ただし分子間の強磁性的相互作用のみでは  $\chi_m T$  値が低温で上昇し続けるのに対して、実験を再現するための  $\chi_m T$  の低下を持たらす要因としてワイスの分子場を導入することとした。Curie-Weiss 式は  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$  であるが磁化率が温度変化することを考慮して  $\theta$  を  $2zjf(J, T)$  の型に代入する方法<sup>5)</sup>を参考にした。

$$\chi_{\text{chain}} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} f(J, T) \quad (3) \quad \chi = \chi_{\text{chain}} \frac{k_B T}{k_B T - 2zjf(J, T)} \quad (4)$$

のとき eq. 5 となる。eq. 5 を用いて  $2J/k_B$ 、 $2zj/k_B$ 、 $g$  を同時に求めた。

$$\chi = \chi_{\text{chain}} \frac{k_B T}{k_B T - 2zj(1+u)/(1-u)} \quad (5)$$

その結果、最適化させたパラメーター  $2J/k_B = +2.52$  (5) K,  $2zj/k_B = -1.94$  (2) K,  $g = 1.969$  (4) であることがわかった。また、計算曲線を図 2.3.1d に重ね書きすると実験値をよく再現していることがわかる。

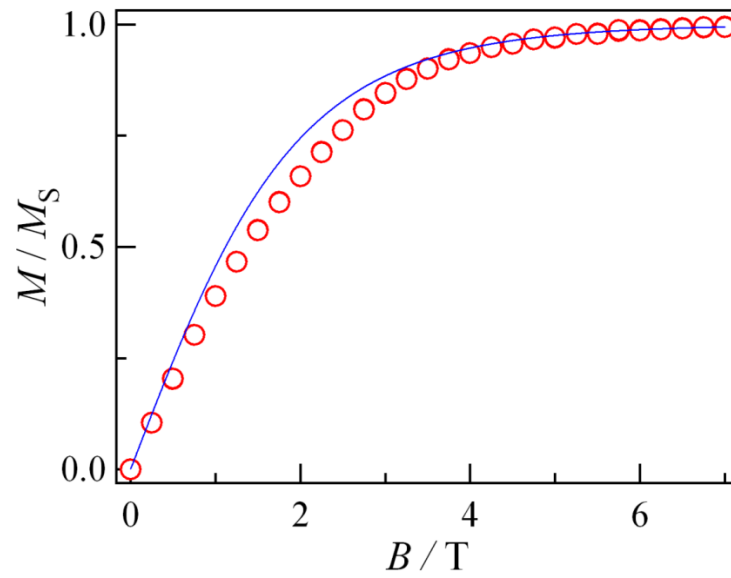


図 2.3.1e 1.8 K における **MeOPBN** の磁化測定の結果。実線は  $S = 1$  の Brillouin 関数

1.8 K で測定を行った、**MeOPBN** の磁化測定の結果を図 2.3.1e に示す。実測の値は概ね  $2 \mu_B$  で飽和しており、理論値の値とも一致していることがわかる。 $S = 1$  の Brillouin 曲線と比較するとわずかに実測の値が下回っているが、これは低温領域において鎖間で反強磁性的相互作用が働いていることを意味している。これは磁化率測定でも低温領域において磁化率の減少が見られているのでその結果とも矛盾がない。

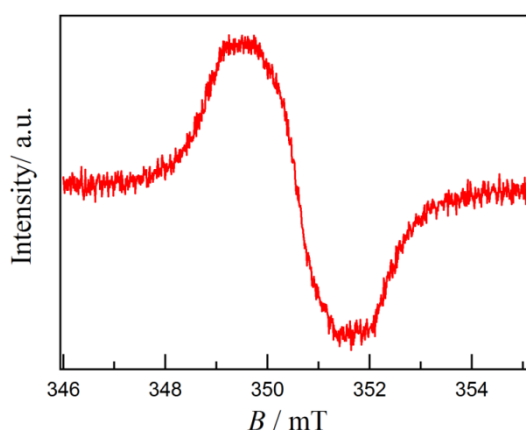


図 2.3.1f MeOPBN の 300 K での溶液 ESR 測定の結果 (9.85 GHz, toluene, 室温)

トルエンを使った 300 K での溶液 ESR 測定の結果を図 2.3.1f に示す。その結果、*m*-フェニレン型ビラジカル化合物で一般的なブロードの一本線が観測された。ブロードになる原因としては分子内のラジカル間に双極子-双極子相互作用が働くためである。この結果より、 $g = 2.0059$ ,  $\Delta B_{pp} = 2.2$  mT と求めることができた。

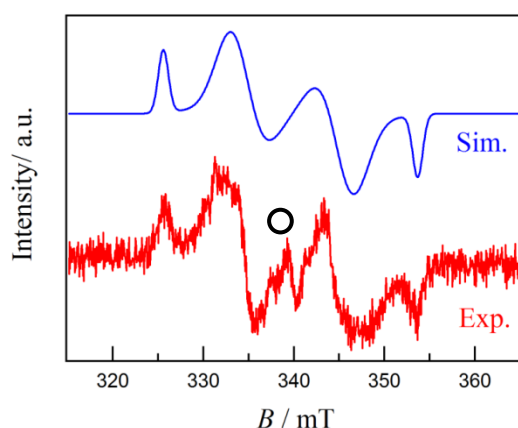


図 2.3.1g MeOPBN の 100K での凍結 ESR 測定の結果 (9.54 GHz, toluene, 100 K)

MeOPBN の微細構造を調べるために 100 K において凍結トルエン溶媒中で無配向 ESR スペクトルを測定し、シミュレーション結果と比較を行った。その結果を図 2.3.1g に示す。実測のスペクトルとシミュレーション結果は概ね一致し、その結果より、零磁場分裂パラメーター  $|D'| = 14$  mT,  $|E'| = 0.8$  mT,  $g_x = 2.0050$ ,  $g_y = 2.0055$ ,  $g_z = 2.0065$  と求めることができた。また、実測のスペクトルの中心部分に現れる小さなシグナル (図中の○で示したシグナル) はモノラジカル化合物由来のシグナルであり、わずかにモノラジカルが含まれていることがわかる。

本研究で合成した **MeOPBN** は分子間で強磁性的相互作用が働いていることがわかった。しかしながら、第一章でも述べたこれまでの芳香族置換基を導入したビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物においてはそのように分子間で強磁性的相互作用が働いたという報告はなかった。そこで **MeOPBN** の分子間で強磁性的相互作用が働いていることが妥当であるか調べるため DFT 計算を行った。

計算の負担を減らすため、分子間相互作用に関わらない他方の *t*-ブチルニトロキッド基を H 原子に置換することで分子モデルを簡略化し (図 2.3.1h)、Gaussian03 (Rev. C. 02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2004) で計算を行った。基底セットは 6-311+G(2d,p) を、ハミルトニアンには UB3LYP を用いた。

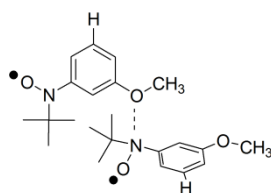


図 2.3.1h 簡略化した分子モデル

スピン密度マップおよび結果を図 2.3.1i に示す。

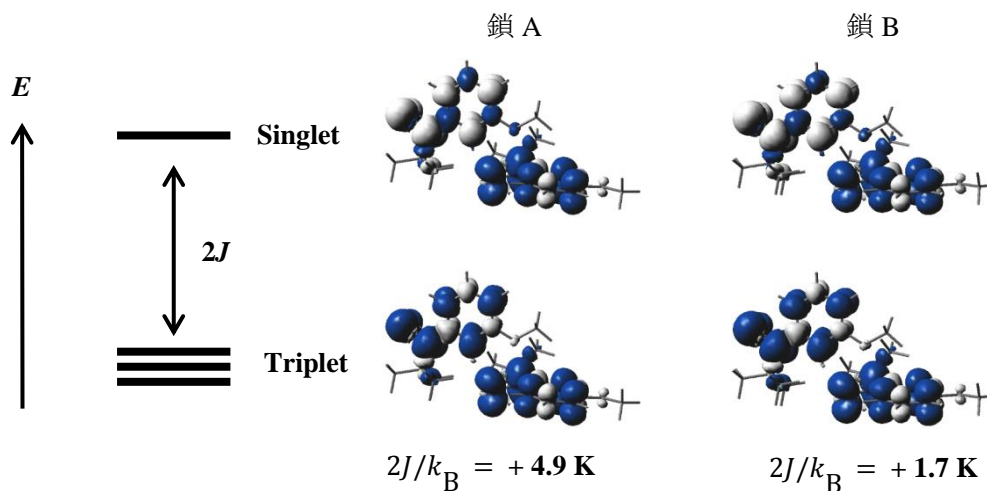


図 2.3.1i DFT 計算を用いた **MeOPBN** のスピン密度マップおよび結果

分子間相互作用の大きさは以下の式<sup>6)</sup>を用いて算出した。

$$J = \frac{(E_{BS} - E_T)}{(\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS})}$$

DFT 計算を行った結果、A 鎖の分子間には  $2J/k_B = +4.9$  K、B 鎖の分子間には  $2J/k_B = +1.7$  K の分子間相互作用が働いていると求められ、どちらの鎖の分子間にも強磁性的相互作用が働いていることが明らかになった。

### 2.3.2 考察

本研究では **MeOPBN** を合成し、磁気測定と結晶構造解析を行った。磁気測定の結果、これまでの芳香族置換基を導入したビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物とは異なる挙動を示した。高温領域における  $S=1$  の常磁性の挙動は同様であるが、低温領域において磁化率の上昇が現れた。フィッティングにより、分子間に  $2J/k_B = +2.52(5)$  K の大きさの強磁性的相互作用が働いていることが明らかになったが、その原因について結晶構造解析の結果を用いて説明を行う。

分子間の最近接距離を見るとメトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子間が最近接距離であり、その距離は A 鎖で  $3.109(4)$  Å ( $O3 \cdots N2$ )、B 鎖で  $3.147(4)$  Å ( $O6 \cdots N4$ ) である。これらは N と O の van der Waals 半径和 ( $3.07$  Å) と比べるとわずかに長くはあるが相互作用が働く距離であると考えられる。そのため、このメトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子間に強磁性的相互作用が働き低温領域において磁化率の上昇が現れたと考えられる。その結果が妥当であることは DFT 計算からも証明されており、DFT 計算では A 鎖の分子間では  $2J/k_B = +4.9$  K、B 鎖の分子間では  $2J/k_B = +1.7$  K と求められた。

どのようなメカニズムでメトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子間に強磁性的相互作用が働くのか DFT 計算を用いて詳細を調べた。本来ニトロキシドラジカル部分のスピンを正のスピンのとした場合、スピン分極則に基づく分子内のメトキシ基の O 原子には正のスピンの分極する。その場合、分子間でスピン分極則が成り立たなくなってしまう (図 2.3.2a)。しかしながら DFT 計算を行った結果、メトキシ基の O 原子には負のスピンの存在することがわかった (図 2.3.2b, 図 2.3.2c, 表 2.3.2a)。このことは、本来スピン分極則が炭化水素共役系で成り立つべきものであり、ローンペアを有する O 原子は  $2Pz$  の 2 電子を提供するため、単純なスピン分極則を適用すべきではないということの意味している。

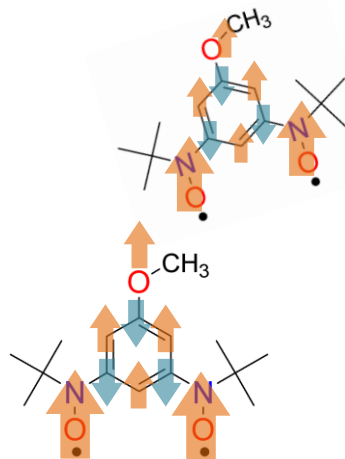


図 2.3.2a スピン分極則によるスピン状態

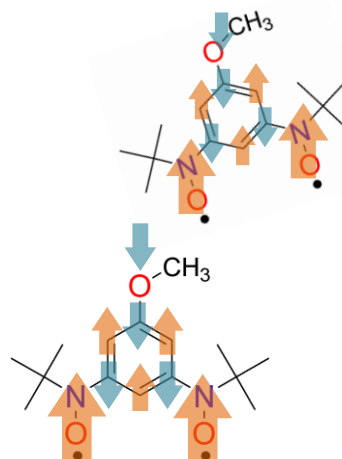


図 2.3.2b DFT 計算によるスピン状態

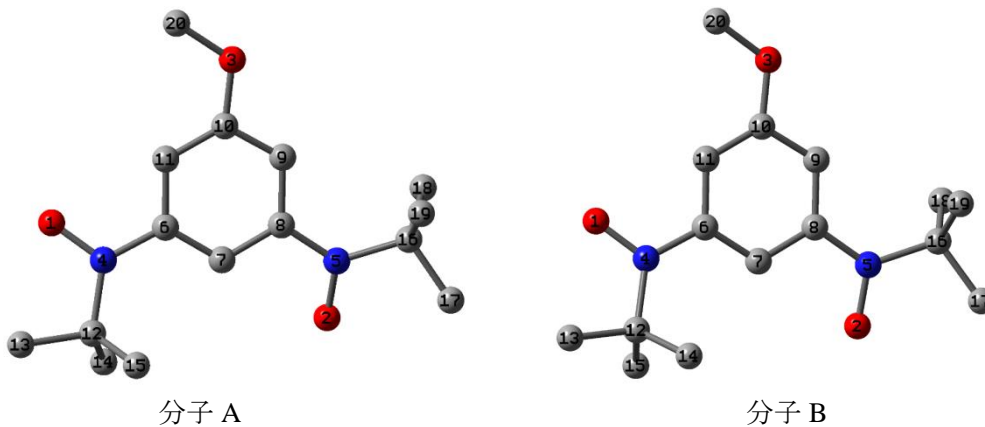


図 2.3.2c MeOPBN の分子 A と分子 B

表 2.3.2a 分子 A と分子 B についての Mulliken のスピン密度

分子 A		分子 B	
原子	スピン密度	原子	スピン密度
1 O	0.494459	1 O	0.496323
2 O	0.488582	2 O	0.490081
3 O	-0.006204	3 O	-0.006245
4 N	0.399556	4 N	0.396515
5 N	0.391010	5 N	0.395937
6 C	-0.140611	6 C	-0.129689
7 C	0.217528	7 C	0.222424
8 C	-0.145969	8 C	-0.134023
9 C	0.241135	9 C	0.217692
10 C	-0.075051	10 C	-0.078136
11 C	0.195148	11 C	0.187225
12 C	-0.047816	12 C	-0.048747
13 C	0.000213	13 C	0.001986
14 C	0.025222	14 C	0.015303
15 C	0.015423	15 C	0.025879
16 C	-0.046695	16 C	-0.050706
17 C	-0.001042	17 C	0.002625
18 C	0.023354	18 C	0.023480
19 C	0.016419	19 C	0.016665
20 C	0.000906	20 C	0.000882

そこで、DFT 計算でメトキシ基の O 原子の各原子軌道のスピン密度を求めた。その結果が表 2.3.2b である。

表 2.3.2b メトキシ基の O 原子の各軌道のスピン密度

	Total	Alpha	Beta	Spin
<b>1S</b>	1.08654	0.54327	0.54327	0.00000
<b>2S</b>	0.89616	0.44808	0.44808	0.00000
<b>2Px</b>	0.34940	0.17456	0.17484	-0.00027
<b>2Py</b>	0.36975	0.18440	0.18536	-0.00096
<b>2Pz</b>	0.25914	0.12961	0.12953	0.00008
<b>3S</b>	0.99735	0.49859	0.49876	-0.00017
<b>3Px</b>	0.71887	0.35923	0.35963	-0.00040
<b>3Py</b>	0.74948	0.37400	0.37549	-0.00149
<b>3Pz</b>	0.58883	0.29451	0.29432	0.00020
<b>4S</b>	0.75585	0.37808	0.37777	0.00031
<b>4Px</b>	0.56087	0.28048	0.28039	0.00009
<b>4Py</b>	0.60390	0.30189	0.30200	-0.00011
<b>4Pz</b>	0.37814	0.18911	0.18903	0.00007
<b>5S</b>	-0.01642	-0.00770	-0.00872	0.00102
<b>5Px</b>	-0.07771	-0.03846	-0.03926	0.00080
<b>5Py</b>	-0.03875	-0.01893	-0.01981	0.00088
<b>5Pz</b>	-0.07412	-0.03769	-0.03642	-0.00127

この表で注目する部分は **3Py**, **5S**, **5Pz** 軌道である。**5S** 軌道には正に大きなスピンの存在しており、**3Py**, **5Pz** 軌道には負に大きなスピンの存在していることがわかる。つまりメトキシ基の O 原子は 1 つの原子ではあるが図 2.3.2c のように見かけ上、正のスピンの存在と負のスピンの存在がそれぞれ存在することになる。このメカニズムにより分子内、分子間でもスピン分極則が成り立ち、今回のように分子間で強磁性的相互作用が働いたと考えられる。

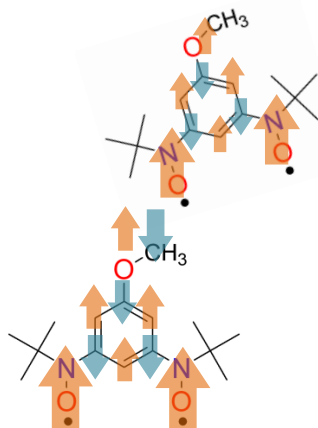


図 2.3.2c 今回のメカニズムに基づいたスピン状態

## 2.4 まとめ

本研究では芳香族置換基以外の置換基を導入した *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の合成を目的とし、**MeOPBN** の合成に成功した。磁化率測定の結果、低温領域において分子間で強磁性的相互作用が働くというこれまでのビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル化合物では現れなかった挙動を観測することができた。その原因がメトキシ基を導入したことにより、メトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子が分子間で相互作用するためであることがわかった。

なお、**MeOPBN** で見られた機構が一般的なものであるかどうかは興味深い内容である。そこで、置換基を変えた類似物質の構造と磁性について以下の物質 (図 2.4a) を検討した。

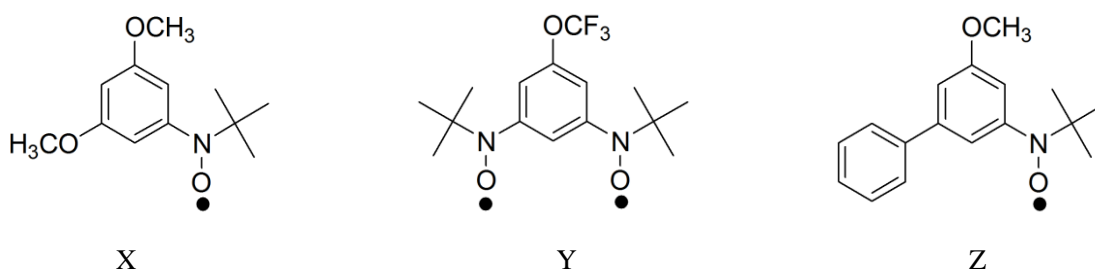


図 2.4a 類似物質の構造

これらの検討した類似物質について、X は前駆体までの合成には成功したがラジカル化で固体化せずオイル状のままであった。Y についても同様で前駆体までの合成には成功したがラジカル化で固体化せずオイル状のままであった。Z についてはラジカル化の合成に成功し結晶構造解析を行ったが、目的としているメトキシ基の O 原子とニトロキシドラジカルの N 原子間の相互作用を確認することはできなかった。結果、置換基を変えることにより良質の結晶固体が得られなかったり、分子間接触の方法が変わることとなり一般性の議論はさらに別の分子で検討を行わなければならない。

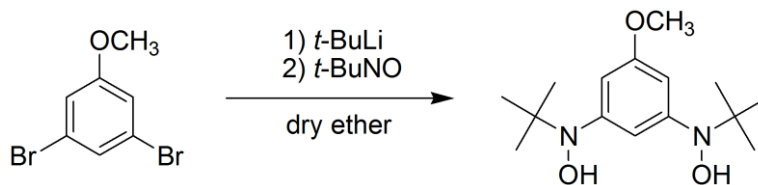
しかしながら、これまで行ってきた芳香族置換基のような比較的大きな置換基ではなく、本研究のメトキシ基のような比較的小きな置換基を導入することでこれまでとは異なる分子間の接触が起こることがわかった。そのため、**MeOPBN** を基にして新たな分子設計をすることで興味深い挙動を示す可能性がある。しかしながら、**MePBN** のように分子量を小さくしすぎたことが原因で融点が下がり、固体化しないと考えられる化合物もあるため分子量も考慮した分子設計を行う必要があると考えられる。



## 2.5 合成

### 5-methoxy-1,3-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 3,5-dibromoanisole	Fw 265.93	1.199 g	4.51 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	0.861 g	9.89 mmol
• <i>t</i> -BuLi (1.61 mol/L)		12.3 mL	19.80 mmol

〈手順〉

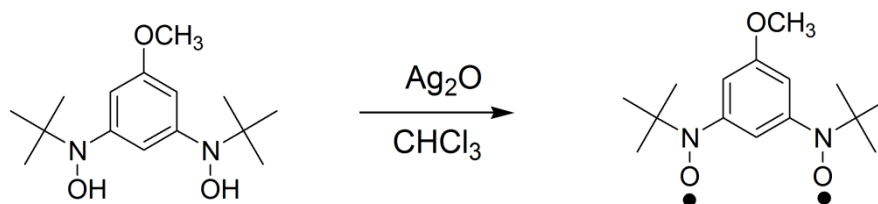
- 三口フラスコに 3,5-dibromoanisole、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 25 mL 加えた。
- -80°C に冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
- -80°C で 1.5 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び -80°C に冷却した。滴下ロートに dry ether を 20 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°C で 30 分間攪拌した後、氷浴に変えて 1.5 時間攪拌し、さらに水浴で 1 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 40 mL 加えてクエンチした。
- Ether と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して黄色のオイルを得た。
- 黄色のオイルにヘキサンを加えて超音波をかけ、肌色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.64, 0.54 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether/hexane = 3/1) で R<sub>f</sub> = 0.64 のスポットを分取し、濃縮して橙色の固体を得た。

収量 : 0.567 g, 収率 : 45%, 融点 : 144 - 147°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) : δ 7.45 (s, 1H, OH), 6.74 (s, 1H, Ar-H), 6.61 (s, 2H, Ar-H), 3.74 (s, 3H, MeO), 1.13 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) : δ 159.01, 151.69, 114.93, 107.46, 60.71, 55.40, 26.64.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 305 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3216, 2976, 2933, 1589, 1480, 1454, 1391, 1189, 843, 729 cm<sup>-1</sup>.

5-methoxy-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- 5-methoxy-1,3-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) Fw 282.19 0.052 g 0.18 mmol
- $\text{Ag}_2\text{O}$  Fw 229.81 0.209 g 0.91 mmol

〈手順〉

- $\text{AgNO}_3$  を蒸留水に溶かし、そこに  $\text{NaOH}$  を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- 二口フラスコに 5-methoxy-1,3-phenylene bis(*tert*-butylhydroxylamine)、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を入れて  $\text{N}_2$  置換した。
- dichloromethane 10 mL を二口フラスコに加えて室温で 10 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして  $\text{Ag}_2\text{O}$  を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体  $\text{N}_2$  につけた後、濃縮を行い赤色の結晶を得た。

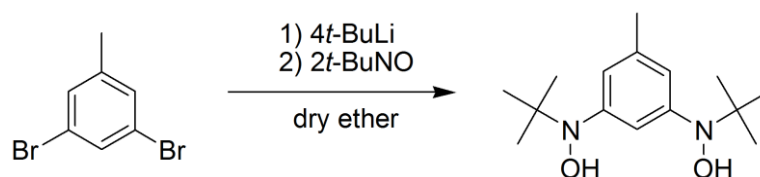
収量 : 0.036 g, 収率 : 72%, 融点 : 71 - 73°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH)  $m/z$  : 303 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2988, 1578, 1457, 1369, 1235, 835  $\text{cm}^{-1}$ .
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) :  $g = 2.0059$ ,  $\Delta B_{pp} = 2.2$  mT; (9.54 GHz, toluene, 100 K) :  $g_x = 2.0050$ ,  $g_y = 2.0055$ ,  $g_z = 2.0065$ ,  $|D'| = 14$  mT,  $|E'| = 0.8$  mT.
- 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	63.94	8.87	9.58
Calc.	64.26	8.63	9.99

5-methyl-1,3-phenylene-bis(*N*-*tert*-butylhydroxylamine)の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 3,5-dibromotoluene	Fw 249.93	1.495 g	5.98 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	1.155 g	13.27 mmol
• <i>t</i> -BuLi (1.61 mol/L)		16.4 mL	26.40 mmol

〈手順〉

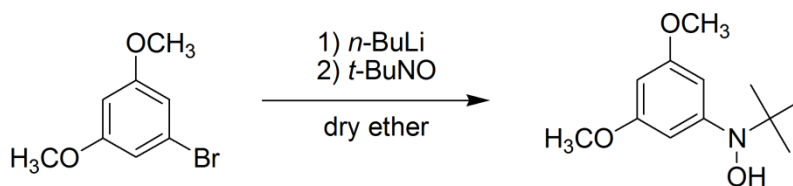
- 三口フラスコに 3,5-dibromotoluene、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 20 mL 加えた。
- 80°Cに冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
- 80°Cで 30 分間攪拌した後、氷浴に変えて 30 分間攪拌した。
- 再び-80°Cに冷却した。滴下ロートに dry ether を 25 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°Cで 30 分攪拌した後、徐々に 0°Cまで温度を上げ 0°Cで 1 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 30 mL 加えてクエンチした。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して黄色のオイルを得た。
- ジクロロメタンを加えると白色の固体が析出したのでろ過した。

収量 : 0.192 g, 収率 : 12 %, 融点 : 168 - 171°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 8.17 (s, 1H, OH), 6.83 (s, 1H, Ar-H), 6.73 (s, 2H, Ar-H), 2.24 (s, 3H, Me), 1.05 (s, 18H, *t*-Bu).
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 289 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3216, 2972, 2913, 1594, 1450, 1390, 1359, 1229, 1200, 856 cm<sup>-1</sup>.

## *N*-(3,5-methoxyphenyl)-*N*-*tert*-butylhydroxylamine の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene	Fw 217.06	2.001 g	9.22 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	0.922 g	10.59 mmol
• <i>n</i> -BuLi (1.63 mol/L)		6.9 mL	11.25 mmol

〈手順〉

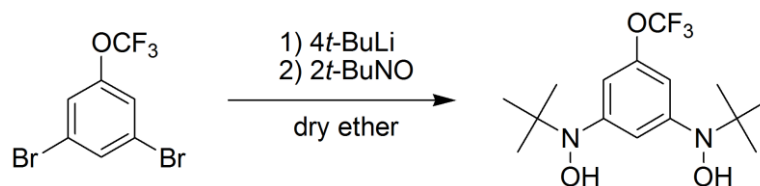
- 三口フラスコに 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 20 mL 加えた。
- -80°C に冷却し、三口フラスコに *n*-BuLi を加えた。
- -80°C で 1 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び -80°C に冷却した。滴下ロートに dry ether を 30 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°C で 15 分攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌し、さらに室温で 1.5 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 30 mL 加えてクエンチした。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して黄色のオイルを得た。
- 冷凍庫に静置しておくで固体が析出した。ヘキサンで洗浄して白色の固体を得た。

収量 : 0.429 g, 収率 : 21%, 融点 : 100 - 103°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.43 (s, 2H, Ar-H), 6.25 (s, 1H, Ar-H), 5.90 (s, 1H, OH), 3.76 (s, 3H, MeO), 1.14 (s, 9H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 159.71, 151.51, 103.12, 97.41, 60.77, 55.31, 26.13.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 248 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3201, 2967, 2934, 2837, 1604, 1474, 1455, 1364, 1198, 807, 738 cm<sup>-1</sup>.

5-trifluoromethoxy-1,3-phenylene-bis(*N-tert*-butylhydroxylamine) の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1,3-dibromo-5-(trifluoromethoxy)benzene	Fw 319.90	1.600 g	5.00 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	0.963 g	11.06 mmol
• <i>t</i> -BuLi (1.60 mol/L)		13.8 mL	22.00 mmol

〈手順〉

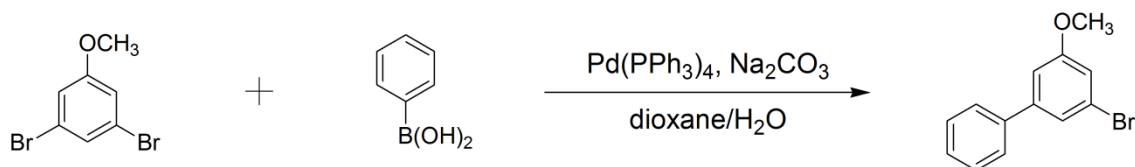
- 三口フラスコに 1,3-dibromo-5-(trifluoromethoxy)benzene、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 20 mL 加えた。
- 80°Cに冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
- 80°Cで 30 分攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び-80°Cに冷却した。滴下ロートに dry ether を 60 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°Cで 30 分攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌し、さらに室温で 1 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 40 mL 加えてクエンチした。
- ether と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して黄色のオイルを得た。
- ヘキサンを加えると白色の固体が析出したのでろ過した。

収量 : 0.325 g, 収率 : 19%, 融点 : 151 - 154°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.04 (s, 2H, OH), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 6.61 (s, 2H, Ar-H), 1.16 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 148.32, 147.34, 121.35, 119.38, 113.53, 60.96, 25.82.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 359 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 3225, 2980, 2877, 1607, 1439, 1363, 1256, 1215, 868, 843 cm<sup>-1</sup>.

### 3-bromo-5-methoxybiphenyl の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 3,5-dibromoanisole	Fw 265.93	2.701 g	10.16 mmol
• phenylboronic acid	Fw 121.93	1.243 g	10.19 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.232 g	0.20 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	2.157 g	20.35 mmol

〈手順〉

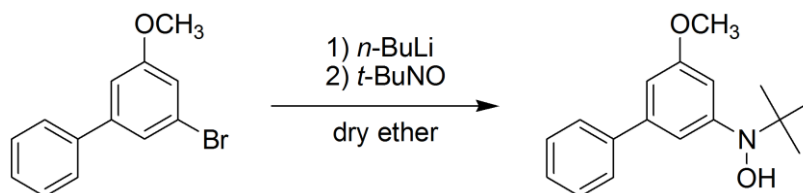
- ⑤ 三口フラスコに 3,5-dibromoanisole、phenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- ⑥ 蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と THF 50 mL をバブリングして三口フラスコに加えた。
- ⑦ 82°C で 18 時間加熱還流した。
- ⑧ ether で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して透明のオイルを得た。TLC で Rf = 0.76, 0.66, 0.54, 0.42, 0 にスポットがあることを確認した。
- ⑨ シリカゲルカラム (展開溶媒 : dichloromethane /hexane = 1/2) で Rf = 0.66 のスポットを分取し、濃縮して透明のオイルを得た。

収量 : 1.618 g, 収率 : 61%.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.43 (t, 2H, Ar-H, ), 7.37 (t, 1H, Ar-H), 7.33 (s, 1H, Ar-H), 7.04 (s, 2H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, MeO).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 160.56, 144.16, 139.72, 128.84, 127.99, 127.13, 123.11, 122.76, 115.71, 112.18, 55.60.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 263 (M).
- IR (neat; ATR) : 3002, 2931, 2835, 1593, 1558, 1460, 1413, 783, 758 cm<sup>-1</sup>.

*N*-(5-methoxybiphenyl-5-yl)-*N*-*tert*-butylhydroxylamine の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 3-bromo-5-methoxybiphenyl	Fw 263.13	1.399 g	5.32 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	0.536 g	6.16 mmol
• <i>n</i> -BuLi (1.63 mol/L)		3.9 mL	6.36 mmol

〈手順〉

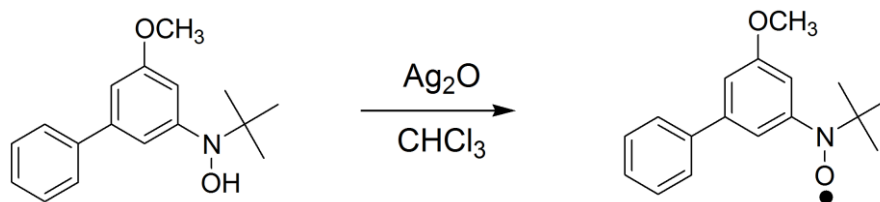
- 三口フラスコに 3-bromo-5-methoxybiphenyl、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 20 mL 加えた。
- -80°C に冷却し、三口フラスコに *n*-BuLi を加えた。
- -80°C で 1 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び -80°C に冷却した。滴下ロートに dry ether を 30 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°C で 30 分攪拌した後、0°C に変えて 1 時間攪拌し、さらに室温で 1 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 30 mL 加えてクエンチした。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して橙色のオイルを得た。
- hexane を加えて超音波をかけると固体が析出したので、ろ過して肌色の固体を得た。

収量 : 0.863 g, 収率 : 60%, 融点 : 133 - 136°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (t, 2H, Ar-H, ), 7.33 (t, 1H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, Ar-H), 6.86 (d, 2H, Ar-H), 3.83 (s, 3H, MeO), 1.19 (s, 18H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 159.31, 151.05, 141.36, 141.09, 128.64, 127.34, 127.17, 116.31, 109.74, 109.22, 60.73, 55.36, 26.10.
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 294 (M + Na<sup>+</sup>).
- IR (neat; ATR) : 2971, 2896, 1593, 1572, 1455, 1389, 1234, 1212, 763, 741 cm<sup>-1</sup>.

## 5-methoxybiphenyl-5-yl *tert*-butyl nitroxide の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- *N*-(5-methoxybiphenyl-5-yl)-*N*-*tert*-butylhydroxylamine    Fw 271.35    0.099 g    0.36 mmol
- $\text{Ag}_2\text{O}$     Fw 229.81    0.215 g    0.94 mmol

〈手順〉

- $\text{AgNO}_3$  を蒸留水に溶かし、そこに  $\text{NaOH}$  を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に前駆体と dichloromethane を混合し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  と  $\text{MgSO}_4$  を加えて室温で 10 分間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして  $\text{Ag}_2\text{O}$  を取り除き、濃縮して橙色のオイルを得た。
- 橙色のオイルに hexane を加え液体  $\text{N}_2$  につけた後、濃縮を行い橙色の固体を得た。

収量 : 0.075 g, 収率 : 77%, 融点 : 42 - 45°C.

- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH)  $m/z$  : 293 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ).
- IR (neat; ATR) : 2966, 1591, 1566, 1461, 1418, 1210, 1182, 775, 759  $\text{cm}^{-1}$ .
- ESR (9.85 GHz, toluene, 室温) :  $g = 2.0065$ ,  $a_{\text{N}} = 1.2 \text{ mT}$ .



## 2.6 参考文献

- 1) A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859.
- 2) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- 3) O. Kahn, "Molecular Magnetism," VCH Publishers, Inc., New York, Weinheim, and Cambridge (1993), Chap. 11.2, pp. 257-261.
- 4) M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343.
- 5) A. P. Ginsberg, M. E. Lines, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2289.
- 6) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagano, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.

## 第三章

### 高スピン分子を目指したトリニトロキシドラジカルの研究

### 3.1 研究目的

第一章、第二章では *m*-フェニレン型ビラジカル化合物の研究を述べたが、本研究はさらなる高スピン分子を目指し *m*-フェニレン型トリラジカル化合物を合成することが目的である。先行研究として、当研究室で bis[3-*tert*-butyl-5-(*N*-oxy-*tert*-butylamino)phenyl] nitroxide<sup>1)</sup> (図 3.1a) の立体保護基である *t*-ブチル基をフェニル基に置換する研究が行われた<sup>2)</sup> (図 3.1b)。フェニル基に置換し、分子間相互作用を高めることを目的としていたが保護基のかさ高さを失ったため化合物は分解し、不安定であることが報告されている<sup>2)</sup>。そこで本研究ではフェニル基よりもかさ高く、かつ分子間相互作用を失わないメシチル基を導入することで安定な *m*-フェニレン型トリラジカル化合物 (図 3.1c) の合成を試みた。

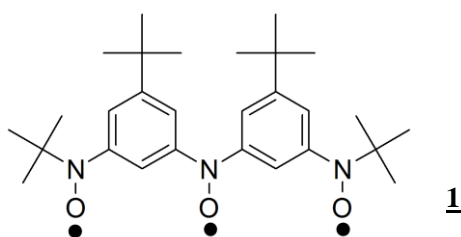


図 3.1a bis[3-*tert*-butyl-5-(*N*-oxy-*tert*-butylamino)phenyl] nitroxide

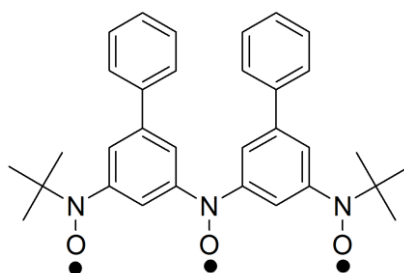


図 3.1b フェニル基に置換した *m*-フェニレン型トリラジカル化合物

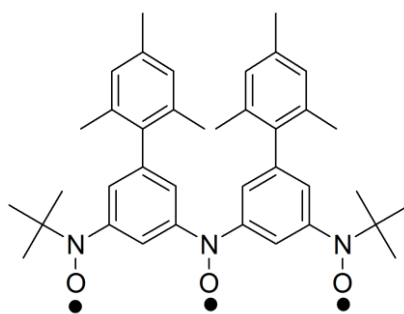
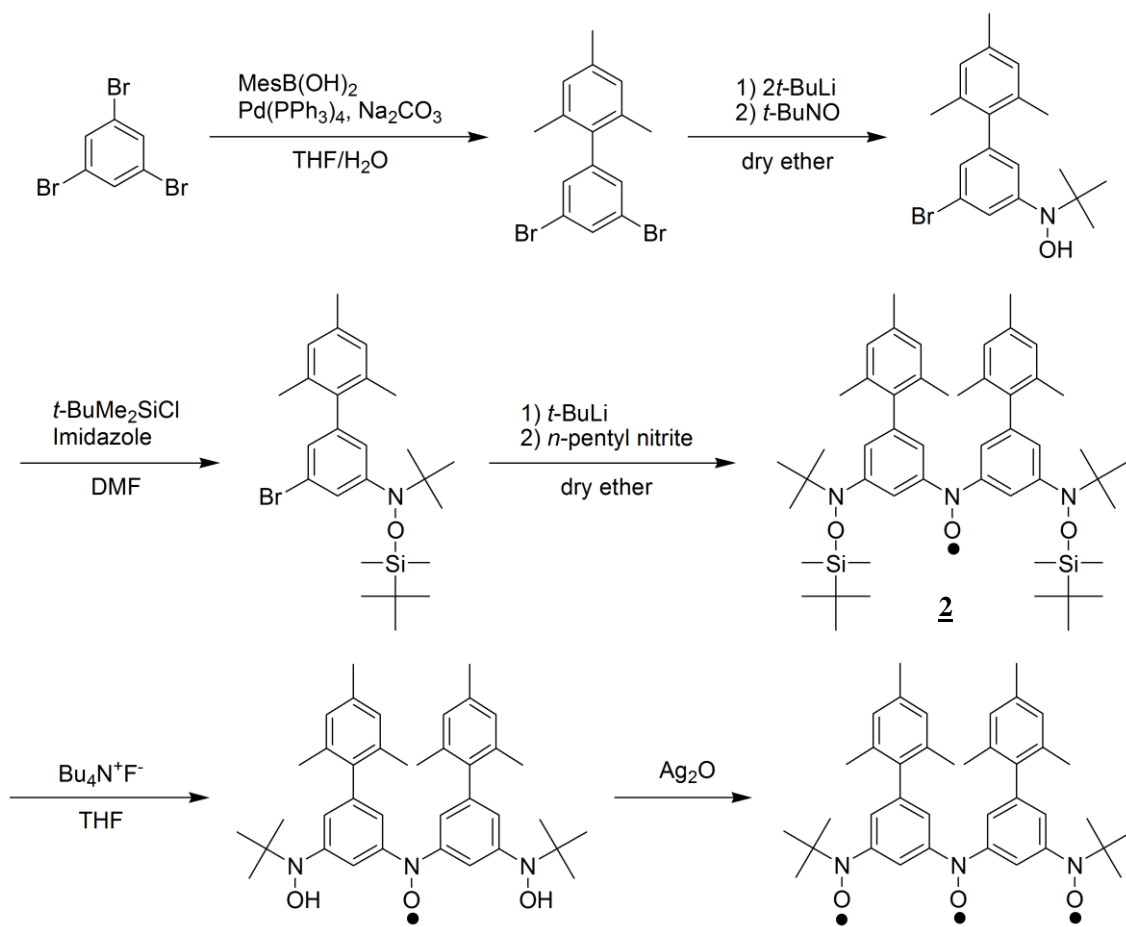


図 3.1c 本研究で目指す化合物

### 3.2 合成経路

目的とする *m*-フェニレン型トリラジカル化合物は以下のスキーム 3.2a での合成を検討した。まず、鈴木カップリングを用いてビフェニル骨格を合成し、リチウム試薬を経由した方法により *t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。次に、ヒドロキシルアミンに *t*-ブチルジメチルシリル保護基<sup>3)</sup>を導入し、対称ニトロキシドを得る手法<sup>4)</sup>によりモノラジカル **(2)** を合成した。この物質は重要な中間体であり ESR を含めた各種スペクトルにより十分な同定が必要である。最後に *t*-ブチルジメチルシリル保護基を外し<sup>3)</sup>、ヒドロキシルアミンを酸化銀で酸化させることにより目的の化合物を得るといふ合成経路を検討した。



スキーム 3.2a *m*-フェニレン型トリラジカル化合物の合成スキーム

### 3.3 結果

現段階では対称ニトロキシドを得る手法によりモノラジカル (図3.3a) を得る合成までの経路を確立した。

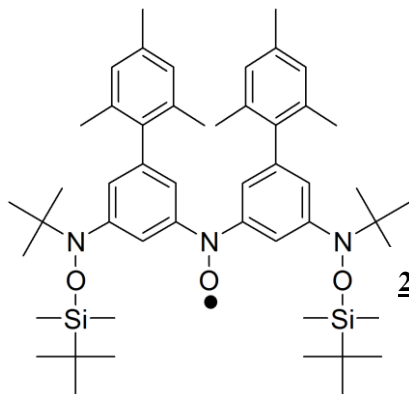


図 3.3a

bis[5-*N*-(*t*-butyldimethylsiloxy)-*N*-*t*-butylhydroxylamino-2',4',6'-trimethylbiphenyl-3-yl] nitroxide

スペクトル解析のために十分に精製した **2** は日本分析工業液体クロマトグラフィー1H + 1H (流動相 : chloroform, 流速 : 3.5 mL/min, 装置名 : 分取液体クロマトグラフ, 型式 : LC-908) にかけて得ることができた (3.3b)。2 周目、71 分の分画が **2** である。

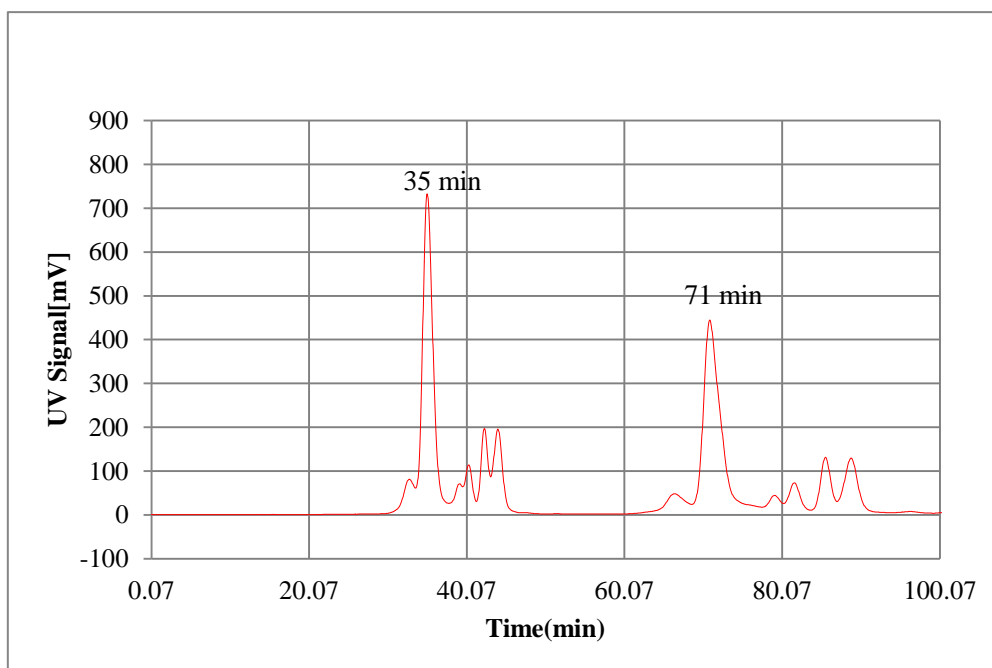


図 3.3b **2** の液体クロマトグラフィーの結果

### 3.3.1 2の ESR

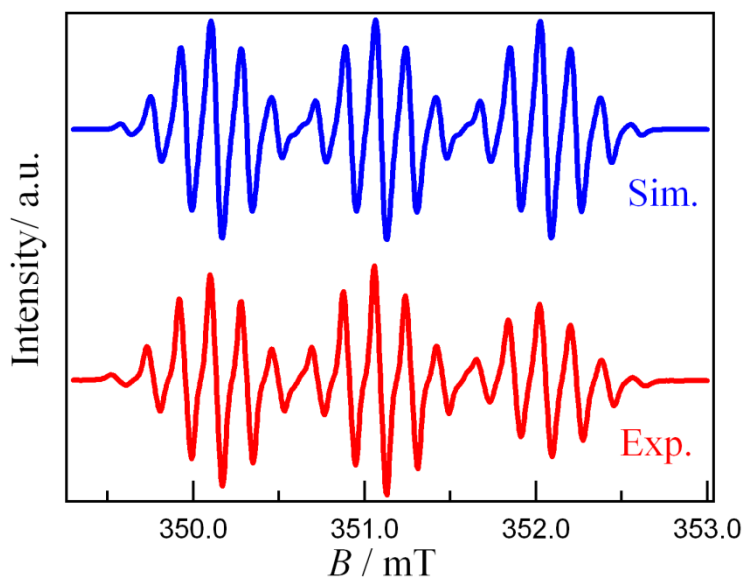


図 3.3.1a 2の ESR 測定の結果 (9.86 GHz, toluene, 室温)  
(上 : シミュレーション結果, 下 : 実測の結果)

トルエンを使った 300 K での溶液 ESR 測定を行い、シミュレーション結果と比較を行った。シミュレーションはラジカル部位の窒素 1 個とラジカル部位についているベンゼン環の水素 6 個が電子スピンの相互作用していると仮定した。その結果を図 3.3.1a に示す。実測のスペクトルとシミュレーション結果は概ね一致したため、2は合成できていると判断した。この結果より、 $g = 2.0061$ ,  $a_N = 0.96 \text{ mT}$ ,  $a_H = 0.18 \text{ mT}$ と求めることができた。

ESI<sup>+</sup>MS スペクトルによれば、 $m/z : 878$  でありこの値は  $M + K^+ + O$  の値と一致する。

### 3.4 考察

**2**のESRの結果を先行研究**1**の前駆体モノラジカル**1'**(図3.4a)の結果<sup>1)</sup>と比較すると、**1'**:  $g = 2.0053$ ,  $a_N = 10.4 \text{ G}$ ,  $a_H = 1.8 \text{ G}$ , **2**:  $g = 2.0061$ ,  $a_N = 9.61 \text{ G}$ ,  $a_H = 1.76 \text{ G}$ と概ね一致した値をとることがわかった。

**2**はメシチルという芳香族を有し、**1'**は*t*-ブチル基という脂肪族を有している点が大きな違いであるが $a_N$ ,  $a_H$ の大きさに差がないことから考えるとスピンのジフェニルニトロキシド部分への密度分布はおおよそ等しいことがわかる。つまりメシチル基はスピン非局在化に寄与せず立体保護効果だけが機能している。メシチル基とフェニル基の間が大きくねじれて、ここを介した共役は実際には起こらないことが想定される。

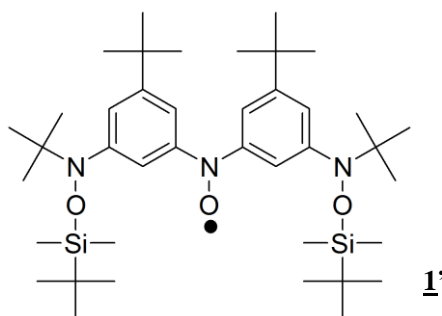


図 3.4a 先行研究**1**の前駆体モノラジカル

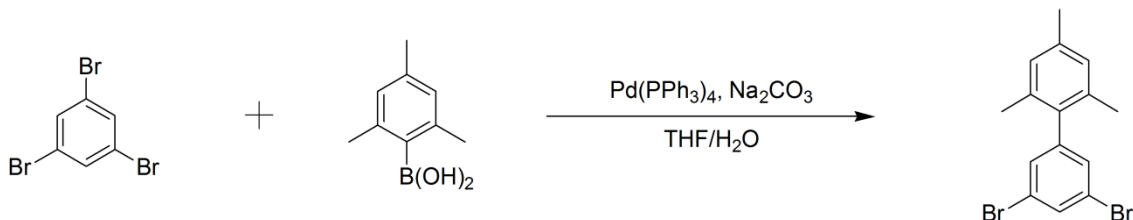
### 3.5 まとめ

立体的にかさ高く、かつ分子間相互作用を失わないメシチル基を導入し *m*-フェニレン型トリラジカル化合物を合成することを検討し、現段階で対称ニトロキシドを得る手法によりモノラジカル化合物まで合成することができた。ESR 結果も先行研究の結果と概ね一致している。フェニル基よりもかさ高い置換基を導入しているため目的の *m*-フェニレン型トリラジカル化合物の安定性は向上していると見込まれる。今後は *t*-ブチルジメチルシリル保護基を外し、酸化銀でヒドロキシルアミンを酸化させることにより目的の化合物を得る予定である。

### 3.6 合成

#### 3,5-dibromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 1,3,5-tribromobenzene	Fw 314.80	7.857 g	24.96 mmol
• 2,4,6-trimethylphenylboronic acid	Fw 164.01	4.517 g	27.54 mmol
• Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Fw 1155.56	0.578 g	0.50 mmol
• Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fw 105.99	5.805 g	54.77 mmol

〈手順〉

- 三口フラスコに 1,3,5-tribromobenzene、2,4,6-trimethylphenylboronic acid、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- dry THF 80 mL と蒸留水に溶かした Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をバブリングして三口フラスコに加えた。
- 82°C で 21 時間加熱還流した。
- ether と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して緑色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.74, 0.48, 0.20, 0.06, 0 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : hexane) で R<sub>f</sub> = 0.48 のスポットを分取し、濃縮して透明な結晶を得た。

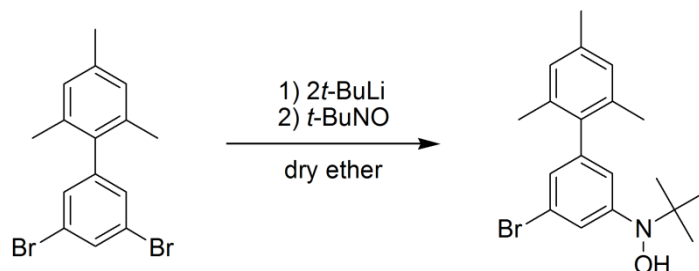
収量 : 2.432 g, 収率 : 28%, 融点 : 89 - 91°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 7.84 (t, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 2H, Ar-H), 6.94 (s, 2H, Ar-H), 2.26 (s, 3H, Me), 1.94 (s, 6H, Me).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 144.8, 137.5, 136.1, 135.6, 132.3, 131.2, 128.2, 122.9, 21.03, 20.67.



*N*-[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]-*N*-*t*-butylhydroxylamine の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• 3,5-dibromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl	Fw 351.95	2.009 g	5.71 mmol
• 2-methyl-2-nitrosopropane	Fw 87.07	0.590 g	6.78 mmol
• <i>tert</i> -BuLi in pentane (1.63 mol/L)		7.7 mL	12.50 mmol

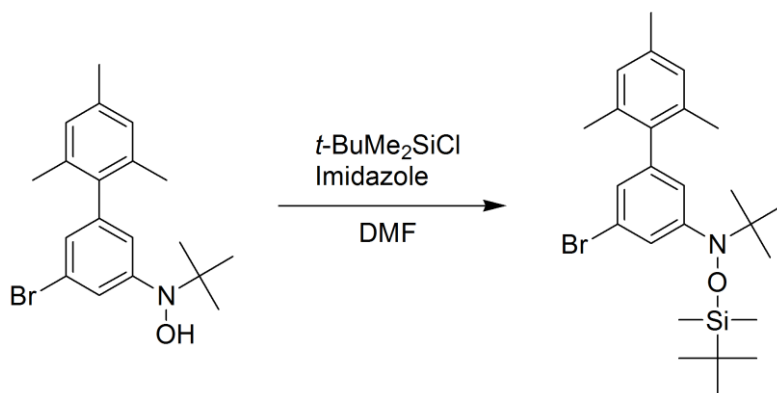
〈手順〉

- 三口フラスコに 3,5-dibromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl を、滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコに dry ether を 30 mL 加えた。
- 80°Cに冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
- 80°Cで 1 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び-80°Cに冷却した。滴下ロートに dry ether を 20 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°Cで 30 分間攪拌した後、氷浴に変えて 1.5 時間攪拌し、さらに水浴で 1.5 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を 30 mL 加えてクエンチした。
- ether と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して橙色の固体を得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.86, 0.66, 0.24, 0.12 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : ether / hexane = 1 / 2) で R<sub>f</sub> = 0.66 のスポットを分取し、濃縮して橙色の固体を得た。
- dichloromethane と hexane で再結晶を行い白色の固体を得た。

収量 : 1.214 g, 収率 : 58%, 融点 : 166 - 169°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (s, 1H, Ar-H), 6.92 (s, 2H, Ar-H), 6.88 (s, 1H, Ar-H), 6.35 (s, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, Me), 1.98 (s, 6H, Me), 1.12 (s, 9H, *t*-Bu).
- <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.08, 142.07, 137.51, 137.14, 135.88, 128.96, 128.18, 125.57, 124.51, 121.53, 61.22, 26.04, 21.11, 20.77.

*N*-[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]-*N*-*t*-butyl-*O*-*t*-butyldimethylsilylhydroxylamine の合成  
 〈反応〉



〈試薬〉

• <i>N</i> -[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]- <i>N</i> - <i>t</i> -butylhydroxylamine	Fw 361.10	1.999 g	5.54 mmol
• Imidazole	Fw 68.08	0.944 g	13.87 mmol
• <i>t</i> -butyldimethylchlorosilane	Fw 150.72	2.348 g	15.58 mmol

〈手順〉

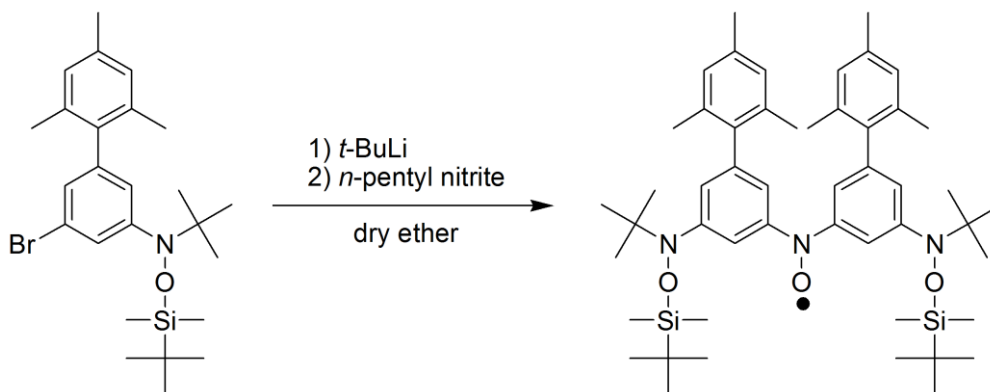
- *N*-[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]-*N*-*t*-butylhydroxylamine、imidazole、*t*-butyldimethylchlorosilane を二ロフラスコに入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- DMF 5mL を二ロフラスコに加えた。
- 60°C で 28 時間加熱還流した。
- hexane で分液、有機層を蒸留水で洗浄して MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮、真空引きして黄色のオイルを得た。TLC で R<sub>f</sub> = 0.92 にスポットがあることを確認した。
- シリカゲルカラム (展開溶媒 : dichloromethane / hexane = 1 / 1) で R<sub>f</sub> = 0.92 のスポットを分取し、濃縮して黄色のオイルを得た。

粗収量 : 2.933 g.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : δ 7.37 (s, 1H, Ar-H), 7.07 (s, 1H, Ar-H), 6.93 (s, 3H, Ar-H), 2.26 (s, 3H, Me), 1.92 (s, 6H, Me), 1.08 (s, 9H, *t*-Bu), 0.85 (s, 9H, *t*-Bu), -0.01 (br.s, 6H, Me).

bis[5-*N*-(*t*-butyldimethylsiloxy)-*N*-*t*-butylhydroxylamino-2',4',6'-trimethylbiphenyl-3-yl] nitroxide の合成

〈反応〉



〈試薬〉

- *N*-[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]-*N*-*t*-butyl-*O*-*t*-butyldimethylsilylhydroxylamine      Fw 476.56      0.995 g      2.09 mmol
- *n*-amyl nitrite      Fw 117.15      0.14 mL      1.05 mmol
- *tert*-BuLi (1.60 mol/L)      2.9 mL      4.64 mmol

〈手順〉

- *N*-[3-bromo-2',4',6'-trimethylbiphenyl]-*N*-*t*-butyl-*O*-*t*-butyldimethylsilylhydroxylamine を三口フラスコに入れて N<sub>2</sub> 置換した。
  - 三口フラスコに dry ether を 10 mL 加えた。
  - -80°C に冷却し、三口フラスコに *tert*-BuLi を加えた。
  - -80°C で 1 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
  - 再び -80°C に冷却した。三口フラスコに *n*-Amyl nitrite を加えた。
  - -80°C で 30 分間攪拌した後、-40°C で 1 時間攪拌し、さらに 0°C で 1 時間攪拌した。
  - 飽和塩化アンモニウム水溶液を 15 mL 加えてクエンチした。
  - dichloromethane で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して赤色のオイルを得た。
  - 赤色のオイルを液体クロマトグラフィー (カラム : 1H + 1H; 流動相 : chloroform; 流量 : 3.5 mL/s, 装置名 : 分取液体クロマトグラフ, 型式 : LC-908) にかけて、RT = 35 min のスポットを分取し、濃縮して赤色のオイルを得た。
- MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH) *m/z* : 878 (M + K<sup>+</sup> + O).
- ESR (9.86 GHz, toluene, 室温) : *g* = 2.0061, *a*<sub>N</sub> = 0.96 mT, *a*<sub>H</sub> = 0.18 mT.

### 3.7 参考文献

- 1) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4238.
- 2) 野澤明, 修士論文, 電気通信大学 (2014).
- 3) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- 4) C. Berti, *Synthesis* **1983**, 793.

## 第四章

*t*-ブチルニトロキシド-Gd 間で

強磁性的相互作用を目指した研究

## 4.1 序論

### 4.1.1 研究背景

第一章から第三章では *t*-ブチルニトロキシドを利用した純有機磁性体の研究を行ってきた。本章ではラジカルの 2p スピン系を配位子に利用することにより強い相互作用を得やすいという利点を活かした Gd 錯体の研究を行った。

今回用いた Gd をはじめとした希土類金属の 4f スピン系は大きな磁気モーメントを持っているため、1 分子あたりのスピン数を高めることができる利点がある。しかしながら、相互作用が弱いという問題点が存在する。そこで、強い相互作用を持つ 2p スピン系のラジカルを配位子として組み合わせた 2p-4f スピン系の研究が行われている。当研究室でもこれまで、2pyNO<sup>1)</sup>, 6bpyNO<sup>2)</sup> (図 4.1.1a) などニトロキシドを配位子とした Gd 錯体の研究が行われている。

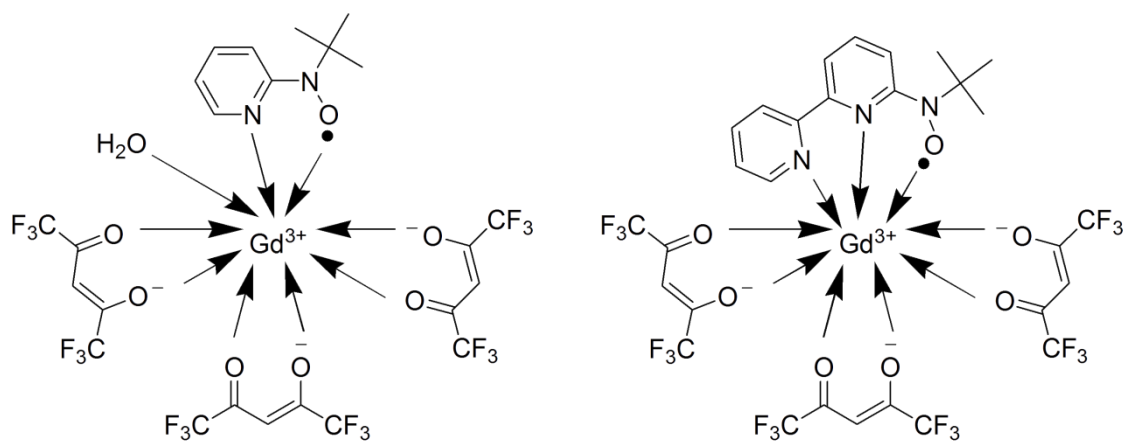


図 4.1.1a Gd-2pyNO (左) と Gd-6bpyNO (右)

### 4.1.2 研究目的

当研究室により、これまで報告されてきたニトロキシドを配位子とした Gd 錯体について、構造と磁性の相関が明らかにされている (図 4.1.2a)<sup>2)</sup>。図 4.1.2a では、*t*-ブチルニトロキシドを用いた Gd 錯体はラジカル-Gd 間に反強磁性的相互作用が働くと報告されており、強磁性的相互作用が働く化合物はこれまでに報告されていない。そこで本研究では戦略的に *t*-ブチルニトロキシド-Gd 間に強磁性的相互作用が働く化合物を合成することを目的として研究を行った。

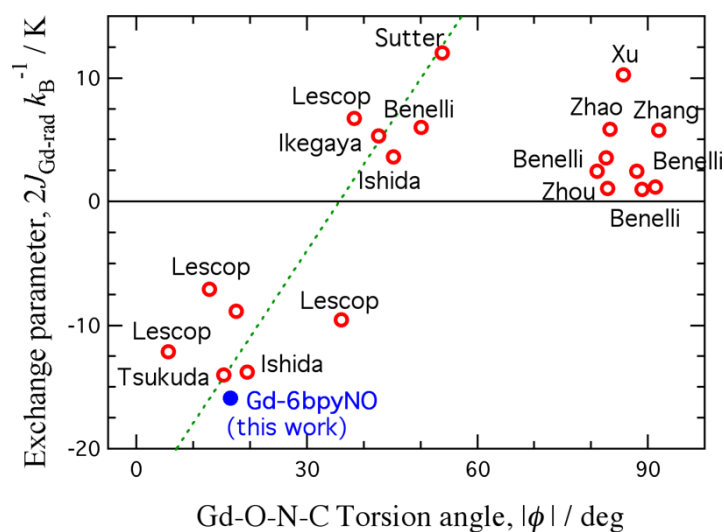


図 4.1.2a Gd-O-N-C 間のねじれ角の磁気相関図

分子設計として本研究では  $\text{phNO}^3$  (図 4.1.2b) を配位子として用いることにした。 $t$ -ブチルニトロキシド-Gd 間に強磁性的相互作用を働かせるためには Gd-O-N-C 間のねじれ角を大きくすることが必要であるが、先行研究の  $2\text{pyNO}$  や  $6\text{bpyNO}$  では Gd に対して配位子がキレートしてしまうため平面的になる (図 4.1.2c)。そこで  $\text{phNO}$  を配位子とすることで単座で配位させ、さらにフェニル基の  $-o$  位にある水素原子が Gd と立体反発をすることでねじれ角が大きくなるのではないかと考え研究を行った (図 4.1.2c)。

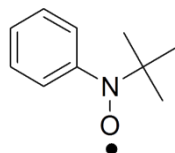


図 4.1.2b  $\text{phNO}$  の構造

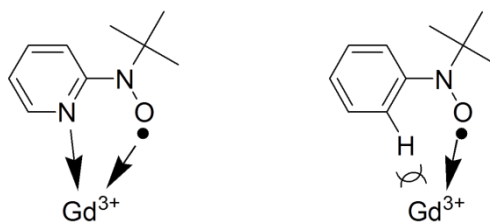


図 4.1.2c  $2\text{pyNO}$  (左) と  $\text{phNO}$  (右) の Gd に対する配位のメカニズム

## 4.2 結果と考察

### 4.2.1 Gd-phNO の結晶構造解析

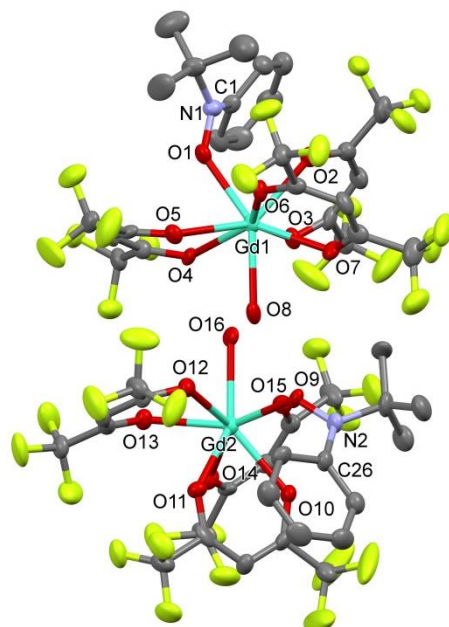


図 4.2.1a Gd-phNO の ORTEP 図

熱振動楕円体は確率 50% で表している。H 原子は省略した。

表 4.2.1a Gd-phNO のセルパラメータ

Formula	$C_{25}H_{19}F_{18}GdNO_8$
Crystal system	triclinic
Space group	$P-1$
$a / \text{\AA}$	12.600(4)
$b / \text{\AA}$	16.415(5)
$c / \text{\AA}$	17.768(5)
$\alpha / ^\circ$	67.16(1)
$\beta / ^\circ$	78.94(1)
$\gamma / ^\circ$	80.12(1)
$V / \text{\AA}^3$	3305(2)
$Z$	4
$R(F)(I > 2\sigma(I))$	0.0696
$T / K$	100



表 4.2.1b Gd-O-N-C のねじれ角

Gd1-O1-N1-C1/°	70.3(9)
Gd2-O9-N2-C26/°	-69.2(8)

Gd-phNO の ORTEP 図を図 4.2.1a、セルパラメータを表 4.2.1a、Gd-O-N-C のねじれ角を表 4.2.1b に示す。ORTEP 図より、単位胞中に結晶学的に異なる独立な 2 分子が存在することがわかった。また、中心金属に対して *t*-ブチルニトロキシドと水分子が 1 分子ずつと、3 つの hfac が配位する 9 配位の構造をしていることがわかった。

Gd-O-N-C のねじれ角を調べると、Gd1-O1-N1-C1 : 70.3(9)°, Gd2-O9-N2-C26 : -69.2(8)°であり本研究で目的としている、ねじれ角を大きくすることに成功した。その原因として、2pyNO や 6bpyNO で導入していたピリジンをフェニル基に置換することで単座で配位し、フェニル基の-*o* 位にある水素原子が Gd と立体反発を生じたことで Gd-O-N-C のねじれ角が大きくなったと考えられる。

#### 4.2.2 Gd-phNO の磁気特性

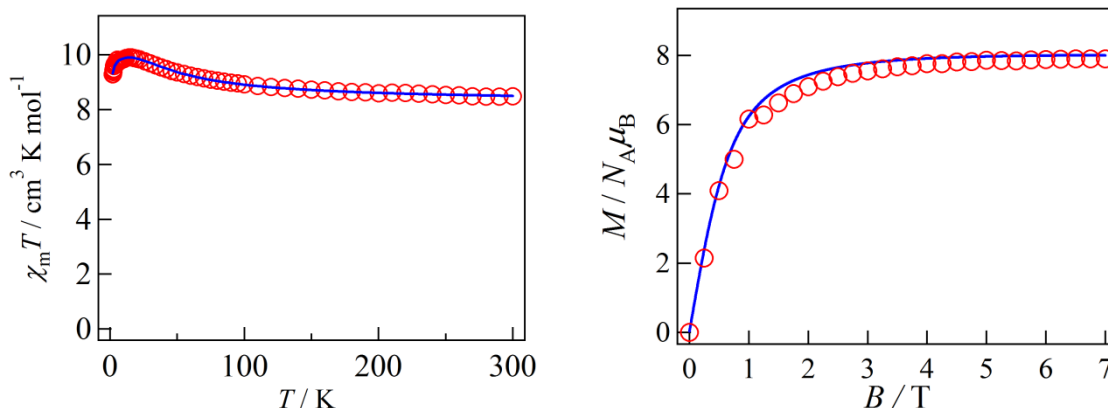


図 4.2.2a Gd-phNO の磁化率測定：左 (実線は計算曲線) と  
磁化測定：右 (実線は  $S=4$  の Brillouin 関数) の結果

図 4.2.2a は Gd-phNO の磁化率測定と磁化測定の結果を示している。磁化率測定の結果より、300 K での磁化率は  $\chi_m T = 8.48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であった。この値は  $S = 7/2$  の Gd と  $S = 1/2$  の *t*-ブチルニトロキシドがそれぞれ独立に存在するときの理論値  $\chi_m T = 8.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  の値と概ね一致している。低温に従い磁化率は上昇し、14 K で  $\chi_m T = 9.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  の値となった。*t*-ブチルニトロキシド-Gd 間に強磁性的相互作用が働く場合  $S_{\text{total}} = 4$  となり、 $\chi_m T = 10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  となる。一方、反強磁性的相互作用が働く場合  $S_{\text{total}} = 3$  となり、 $\chi_m T = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  となる。つまり、今回の結果から Gd-phNO は *t*-ブチルニトロキシド-Gd 間で強磁性的相互作用が働くことが明らかになった。eq.1 より  $2J_{\text{Gd-rad}}/k_B = +18.0(4) \text{ K}$  と求めることができ、ニトロキシド-Gd 間で最大の強磁性的相互作用の値となることが明らかになった。また計算曲線と実測のプロットを重ね書きするとよく再現していることがわかる。さらに低温に従うと磁化率が減少するが、これは分子間で弱い反強磁性的相互作用が働いているためであると考えられる。

$$\chi_m T = \frac{4N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{7 + 15 \exp(-8J_{\text{Gd-rad}}/k_B T)}{7 + 9 \exp(-8J_{\text{Gd-rad}}/k_B T)} \frac{T}{T - \theta} \quad (1)$$

磁化測定において、 $S_{\text{total}} = 4$  の場合  $8N_A \mu_B$  となり、 $S_{\text{total}} = 3$  の場合  $6N_A \mu_B$  となる。今回の結果では概ね  $8N_A \mu_B$  で飽和していることから *t*-ブチルニトロキシド-Gd 間で強磁性的相互作用が働いていることがわかる。 $S = 4$  の Brillouin 関数と比較しても概ね一致していることが明らかである。

図 4.1.2a の磁気相関図より Gd-O-N-C 間のねじれ角を大きくすることで強磁性的相互作用が働くと予測されるが、結晶構造解析と磁気特性の結果より矛盾がないことが明らかになった。

### 4.3 まとめ

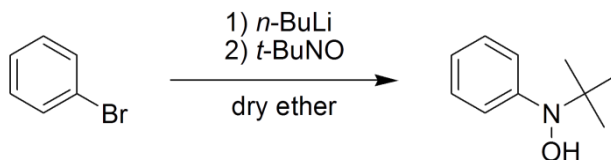
本研究では、*t*-ブチルニトロキシド-Gd 間に強磁性的相互作用を働かせることを目的に Gd-phNO の合成を行った。フェニル基を導入したことにより中心金属に対して単座で配位し、*-o* 位にある水素原子が Gd と立体反発を生じた。その結果、Gd1-O1-N1-C1 : 70.3(9)°, Gd2-O9-N2-C26 : -69.2(8)° と Gd-O-N-C 間のねじれ角が大きくなり、 $2J_{\text{Gd-rad}}/k_{\text{B}} = +18.0(4)$  K と *t*-ブチルニトロキシド-Gd 間に強磁性的相互作用を働かせることに成功した。

今後は phNO の誘導体で研究を行い、本研究と同様の機構を示すかどうか調べる必要がある。

#### 4.4 合成

##### *N*-*tert*-butyl-*N*-phenylhydroxylamine の合成<sup>3)</sup>

〈反応〉



〈試薬〉

• bromobenzene	Fw 157.01	4.8 mL	45.70 mmol
• <i>t</i> -BuNO	Fw 87.07	4.461 g	51.23 mmol
• <i>n</i> -BuLi (2.6 mol/L)		21 mL	54.60 mmol

〈手順〉

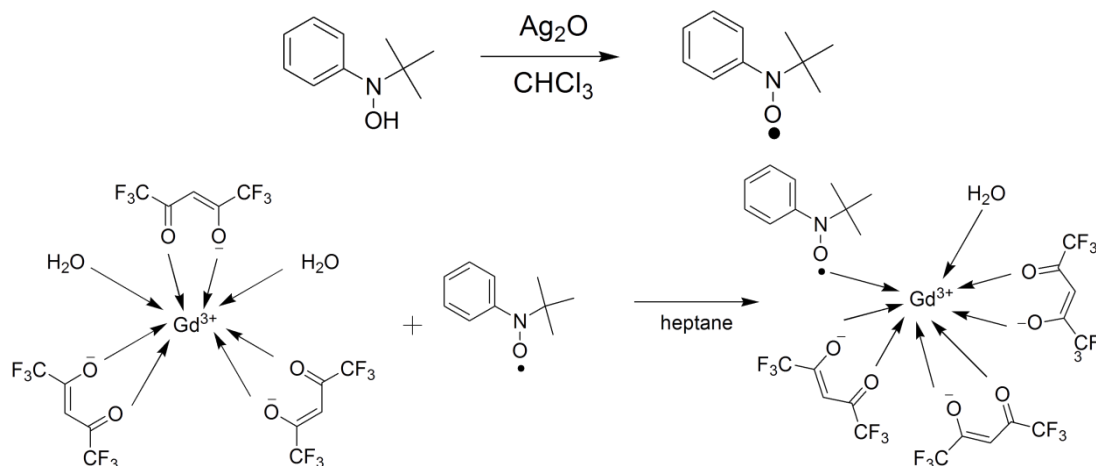
- 滴下ロートに 2-methyl-2-nitrosopropane を入れて N<sub>2</sub> 置換した。
- 三口フラスコにバブリングした bromobenzene と dry ether を 45 mL 加えた。
- -80°C に冷却し、三口フラスコに *n*-BuLi を加えた。
- -80°C で 2 時間攪拌した後、氷浴に変えて 1 時間攪拌した。
- 再び -80°C に冷却した。滴下ロートに dry ether を 85 mL 加えて溶かし、ゆっくりと滴下した。
- 滴下終了後、-80°C で 30 分攪拌した後、氷浴に変えて 1.5 時間攪拌し、さらに水浴で 1.5 時間攪拌した。
- 飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした。
- dichloromethane と蒸留水で分液、有機層を MgSO<sub>4</sub> で脱水、ろ過、濃縮して固体とオイルの混合物を得た。
- 混合物をろ過して得たろ物を熱ヘキサンで再結晶した。

収量 : 4.227 g, 収率 : 56%, 融点 : 114 - 117°C.

- <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.32 (s, 1H, OH), 7.23 (d, 4H, Ar-H, ), 7.11-7.08 (m, 1H, Ar-H), 1.08 (s, 18H, *t*-Bu).

## Gd-phNO の合成

〈反応〉



〈試薬〉

• $\text{Ag}_2\text{O}$	Fw 229.81 g	0.095 g	0.41 mmol
• <i>N-tert-butyl-N-phenylhydroxylamine</i>	Fw 165.1 g	0.018 g	0.11 mmol
• $\text{Gd}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fw 814.4 g	0.082 g	0.10 mmol

〈手順〉

- $\text{AgNO}_3$  を蒸留水に溶かし、そこに  $\text{NaOH}$  を加え 1 時間攪拌した。
- 黒色固体 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) が析出したので濾過して、蒸留水、methanol、ether で洗浄した。
- サンプル管に *N-tert-butyl-N-phenylhydroxylamine* と dichloromethane を 4 mL 混合し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を加えて室温で 1 時間攪拌を行った。
- 濾過、綿濾過をして  $\text{Ag}_2\text{O}$  を取り除き、phNO 溶液を得た。
- 50 mL 程度の heptane に  $\text{Gd}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加え、熱攪拌により完全に溶解させ、溶液を 8 mL 程度まで濃縮した後に加熱を止めた。
- 熱い間に phNO 溶液をゆっくり滴下した。
- 30 秒程度攪拌した後冷蔵庫に静置し、黄色の結晶を得た。

収量 : 0.032 g, 収率 : 33%, 融点 : 83 - 85°C.

➤ IR (neat; ATR) : 1647, 1560, 1532, 1464, 1250, 1193, 1138, 1098, 802, 767, 742, 659, 584  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ 元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)
Found	31.18	1.71	1.53
Calc.	31.26	1.99	1.46

#### 4.5 参考文献

- 1) T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, H. Nojiri, *Polyhedron* **2013**, *66*, 183.
- 2) T. Kanetomo, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10794.
- 3) A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Celblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 646.

## 謝辞

本研究を行うにあたり興味ある研究テーマと十分な研究設備を与えてくださり、またさまざまなご指導をしていただいた石田尚行教授には厚く御礼申し上げます。

研究に携わる者として知らなければならない常識や基礎のご指導、的確なアドバイスを頂いた当研究室の先輩である井田由美氏、金友拓哉氏、北田昇雄氏、野澤明氏、室山洋紀氏、餅田直剛氏、山崎優氏に大変感謝いたします。

苦楽を共にした同輩である川上日向子氏、利根川朝人氏、中村健志氏に感謝申し上げます。助けられることも多かった後輩である大場翔平氏、押野新氏、亀山響介氏、桑原潤一氏、音頭暁洋氏、木村陽文氏、小泉直樹氏、牧村佳代子氏に感謝申し上げます。

最後に、いつでも味方でいてくれた家族に感謝します。