

4P014

6-クロロおよびブロモインドールニトロニトロキシドの低温磁気挙動

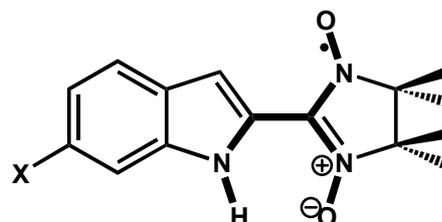
(慶應大理工) ○須藤 信浩、山本 圭祐、吉岡 直樹

【序】

当研究室では水素結合や π - π スタッキングなどの分子間力を利用して有機ラジカルを集積させ、磁性分子集合体の構築法を開発している。ベンズイミダゾールニトロニトロキシド (**BIm-NN**) およびインドールニトロニトロキシド (**1**) を基本骨格とした化合物では、分岐水素結合により積層カラム構造を形成し、ONCNO 部位同士がカラム内の隣接分子間で C \cdots O 間で積層カラム方向に接近する。この SOMO 接近に基づいて 1 次元強磁性鎖的な挙動を示す。我々はこれらの類縁体を系統的に合成し、その磁気特性を検討することで HNCC(NO)NO 部位が分子間の磁気的カップリングの伝達に有効な“超分子シント”になりうることを提案している[1]。**1** のインドール環 6 位に塩素および臭素を導入した **2** および **3** は、**1** と同形結晶 (Fig. 1) を与えるため、導入置換基が磁性に及ぼす効果を検討することができる[2]。ここでは、**2** および **3** の低温領域での磁気的挙動を明らかにし、**1** と比較することで積層カラム間の磁気的カップリングを議論する。

【結果と考察】

1 および **2** の $\chi_m T$ - T プロット (Fig. 2) を比較すると、**1**、**2** とともに高温領域では強磁性 1 次元鎖モデルに従った。**2** の J 値が **1** より大きくなっているが、これは積層カラム内の C \cdots O 間距離が 3.20 Å (**1**) から 3.14 Å (**2**) へ縮まったことが影響している。



1: X = H, 2: X = Cl, 3: X = Br

Scheme 1

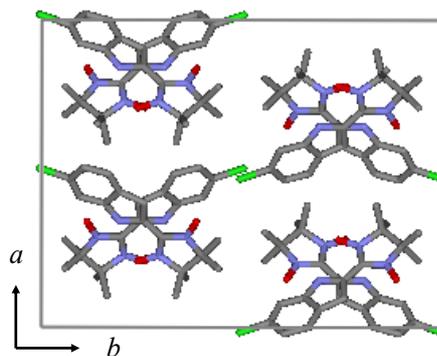


Fig. 1 Crystal packing of **2** along the c -axis.

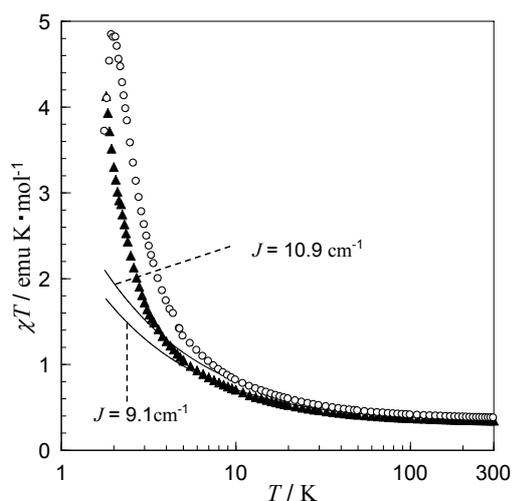


Fig. 2 Temperature dependence of $\chi_m T$ of **1**(\blacktriangle), **2**(\circ). Solid line corresponds to the calculated curve of 1D ferromagnetic chain model.

しかし、5 K (**1**) および 10 K (**2**) 以下の挙動についてはこのモデルから逸脱した。そのため、分子場を考慮したモデルを用いてフィッティングすると、 $\chi_m T$ 値が低温領域まで従った。これより、積層カラム間に強磁性的なカップリングがはたらいていることが示唆された。また、**2** では 1.95 K 付近で $\chi_m T$ 値が極大値となり、その後温度の低下とともに急激に減少した。**2** の等温磁化曲線 (Fig. 3) では、1.9 K 以下では S 字を描くメタ磁性体特有の挙動が観測されたが、**1** においては見られなかった。

1 および **2** の交流磁化率の温度依存性 (Fig. 4) より、**1** では周波数依存性のないピークは存在しなかった。一方、**2** では χ_m' 、 χ_m'' とともに 1.96 K に周波数依存性のないピークを持ったため、この点を **2** の転移点であると判断した。この値は Fig. 2 における $\chi_m T$ 値の極大温度および等温磁化曲線が S 字を描き始める温度とも一致している。

2 では *b* 軸方向に積層カラム間で Cl...O が 3.22 Å で接近する。この接近が積層カラム間の磁気的なカップリングに寄与していると考察された。**3** についての詳細は当日報告する。

- [1] H. Nagashima et al, *New J. Chem.*, **27**, 805-810 (2003)
 [2] 吉岡 他, 第 35 回構造有機化学討論会 **1D07** p.70 (2005 年 9 月, 大阪)

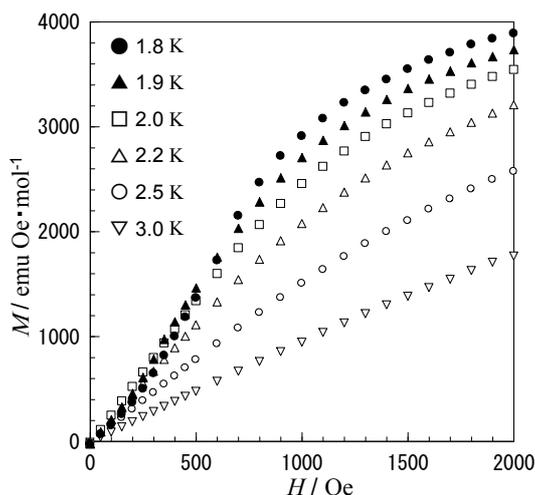


Fig.3 Magnetization isotherms of **2**.

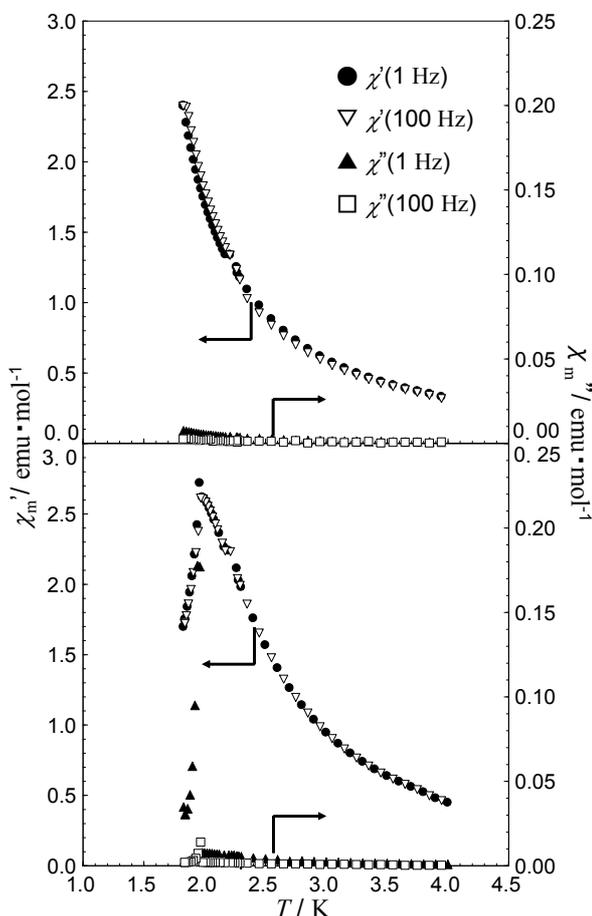


Fig. 4 Real χ_m' and imaginary χ_m'' parts of ac susceptibilities vs temperature at a dc field of ~ 0 Oe and an ac field of 4.0 Oe for **1**(top) and **2**(bottom).