

ピロール-2-ニトロニルニトロキシドラジカル及び
類縁体の集積形態と低温磁気特性

(慶應大理工) ○鹿島 直樹、吉岡 直樹

【序】

当研究室ではこれまで、NHプロトンドナーサイトを有するニトロニルニトロキシド(NN)誘導体を系統的に合成し、その構造-磁性相関を明らかにしてきた。インドールニトロニルニトロキシド(**1**)を基本骨格とした化合物では、分岐型の水素結合により積層カラム構造を形成する。カラム内では SOMO の広がりを持つ NN 部位が C···O 原子間で接近を繰り返し、一次元強磁性鎖的な挙動を示す(Fig. 1)。一方 **1** のインドール環 5 位に窒素原子を導入した **2** およびピロール環 2 位に NN を導入した **3** は、分岐型水素結合により結晶中で edge-to-edge の一次元鎖を形成し、鎖間では分子同士が平行に配列することで、特異な二次元シート構造を形成する(Fig. 2)[1, 2]。今回は、**2** および **3** の低温における磁気特性と結晶構造の相関について議論する。

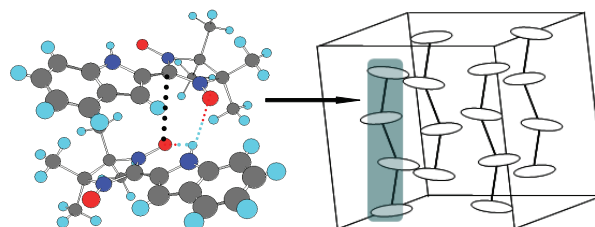
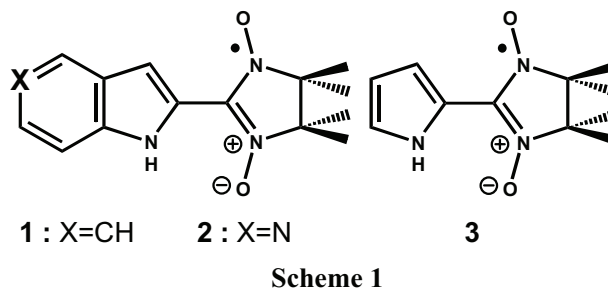


Figure 1. Piled columnar assemblies.

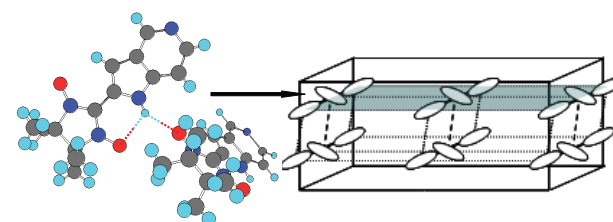


Figure 2. Two-dimensional sheet structure.

【結果および考察】

2 および **3** の 300 K における $\chi_m T$ 値は、常磁性モノラジカルの理論値とほぼ一致した。**2** の $\chi_m T$ 値は温度低下に伴い緩やかに増加しているが、20 K 以下では急激に減少している。 χ_m 値に対する逆 Curie プロットより、20 K までは強磁性的な相互作用が支配的であり ($\theta = +0.5$ K)、それ以下では反強磁性的な相互作用が支配的であった ($\theta = -1.0$ K)。また **3** の $\chi_m T$ 値は温度低下に伴い徐々に減少し、10 K 以下で急激に減少している。**3** は低温域まで Curie-Weiss 則に従い、逆 Curie プロットより分子間には反強磁性的相互作用が存在した ($\theta = -3.2$ K) (Fig. 3)。

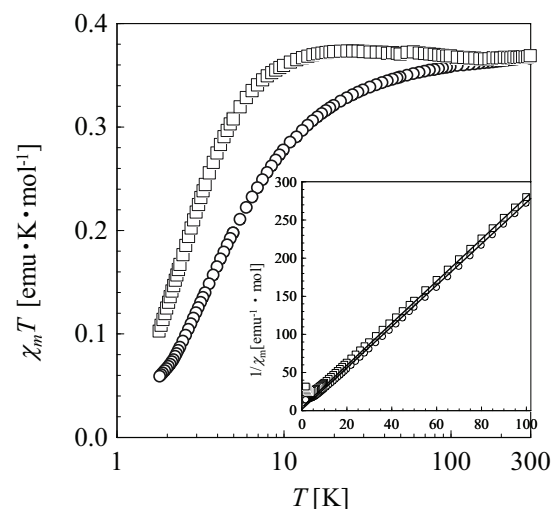


Figure 3. Temperature dependence of $\chi_m T$ and $1/\chi_m$ for **2**(□), **3**(○).

3 K 以下において **2** の χ_m 値には外部磁場依存性が見られた。30 kOe 以下では温度低下に伴って χ_m 値は減少するが、それ以上印加すると増加している(Fig. 4)。また等温磁化測定では 30 kOe 付近に変曲点が見られ、温度増加に伴って磁化が S 字を描くメタ磁性的な挙動が確認された。DFT 計算では、*a* 軸方向に edge-to-edge で接近(N(H)⋯ON : 2.87 Å)している二分子間において、弱い強磁性的な磁気カップリングが示唆された。また *b* 軸方向でアザインドール環同士が π - π スタッキングして接近(3.53 Å)している二分子間では、強く反強磁性的に磁気カップリングしていた(Fig. 6)。

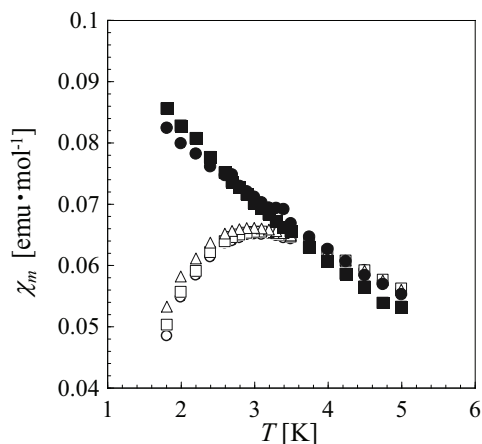


Figure 4. χ_m -*T* plots of **2** measured under the applied field of 0.5 kOe(○) 5 kOe(□), 10 kOe(△), 30 kOe(●), and 50 kOe (■).

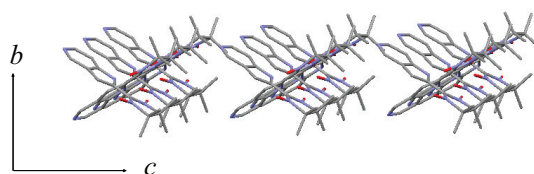


Figure 5. Crystal packing of **2** along the *a*-axis.

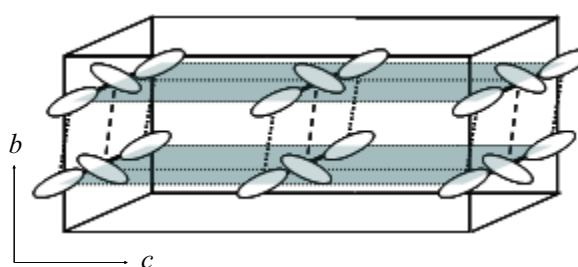


Figure 6. Supramolecular layered assembly of **2**.

3 の χ_m 値は外部磁場 300 Oe および 1000 Oe では、温度低下に伴い 3.8 K 付近に緩やかなピークを示し減少するが、100 Oe では 2.2 K 以下で χ_m 値が緩やかに増加している。また外部磁場の低下に伴い、 χ_m 値が急激に増加している(Fig. 7)。これより **3** は 2.2 K 以下において、分子間に反強磁性的な相互作用と異なる磁気カップリングが存在することが示唆された。DFT 計算では、**3** も **2** と同様に edge-to-edge の接近(N(H)⋯ON : 2.87 Å)では、弱く強磁性的に磁気カップリングしていた(Fig. 9)。**2** と **3** の構造および磁性相関の詳細については当日報告する。

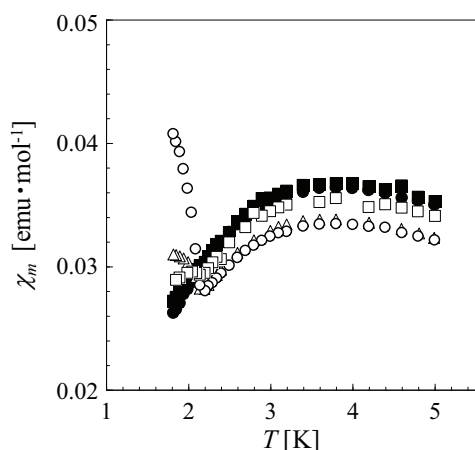


Figure 7. χ_m -*T* plots of **3** measured under the applied field of 20 Oe(○), 50 Oe(△), 100 Oe(□) 300 Oe(■), and 1000 Oe (●).

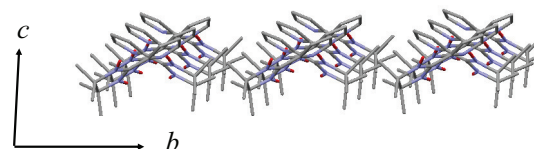


Figure 8. Crystal packing of **3** along the *a*-axis.

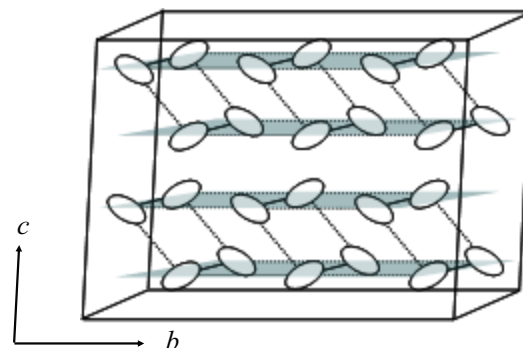


Figure 9. Supramolecular layered assembly of **3**.

[1] H. Nagashima, N. Yoshioka, *et al*, *Cryst. Grow. Des.*, **4**, 19-21(2004).

[2] 長島 他、日本化学会 1C7-54(東京、2003 年 3 月)