

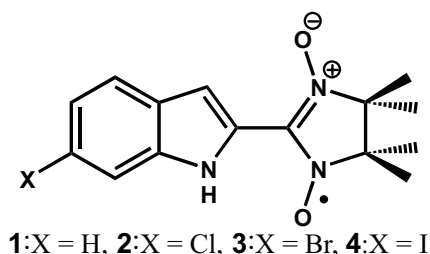
4P053

インドールニトロニトロキシドの固体磁気特性に及ぼす 6位ハロゲン導入効果

(慶應大理工) ○村岡 喬梓、須藤 信浩、吉岡 直樹

【序】

当研究室では水素結合などの分子間力を活用して分子磁性体の構築を目指している。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、分岐型水素結合により積層カラム構造を形成し、SOMO-SOMO 接近の結果 1 次元強磁性鎖的な挙動を示す[1]。さらに、**1** ではインドール環にもスピン密度が分布しているため、隣接カラムのスピン中心と最も接近している複素環の 6 位に化学修飾することで積層カラム間の磁気カップリングが強まることが期待される(Fig. 1)。本研究ではハロゲンとニトロキシド酸素間の引力的な相互作用に着目し[2]、複素環 6 位にハロゲンを導入した誘導体の構造-磁性相関について検討している。6 位に塩素、臭素を導入した類縁体 **2, 3** においても積層カラム内で強い磁気カップリングが存在し、さらに 2 K 付近でメタ磁性的な挙動を観測した[3]。今回は、複素環 6 位にヨウ素を導入した **4** について低温での磁気挙動を各種測定法を用いて、**2, 3** と比較検討し、インドール環 6 位へのハロゲン導入が結晶構造および磁気特性に及ぼす効果を議論した。



Scheme 1

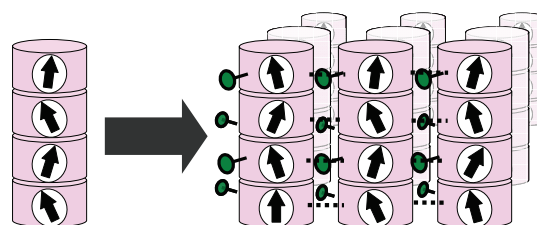


Fig. 1 Field columnar assemblies.

Table 1 Crystallographic parameters of **2-4**.

	2	3	4
Formula	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₈ BrN ₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₈ IN ₃ O ₂
<i>M</i>	306.77	351.22	398.22
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , / Å	16.441(10)	16.714(8)	17.197(7)
<i>b</i> , / Å	21.284(7)	21.451(9)	21.665(6)
<i>c</i> , / Å	8.800(6)	8.7518(6)	8.666(3)
<i>V</i> , / Å ³	3079.5(20)	3137.2(18)	3225.7(28)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D</i> / g cm ⁻³	1.323	1.487	1.638
<i>R</i> (I > 2σ(I))	0.053	0.0465	0.037
<i>R</i> _w (all data)	0.162	0.145	0.123

【結果と考察】

X 線構造解析より **2, 3** と同様に **4** は **1** と同形結晶を与え(Table 1)、一次元積層カラム構造を形成していた(Fig. 2)。カラム内ではニトロニトロキシド部位の炭素-酸素間が 3.19 Å で、カラム間ではヨウ素-ニトロキシド酸素間が 3.23 Å で接近していた (Fig. 3)。

4 の磁化率測定の結果(Fig. 4)、Curie-Weiss 則を適用すると $\theta = +11.1$ K と正の値となり、分子間に

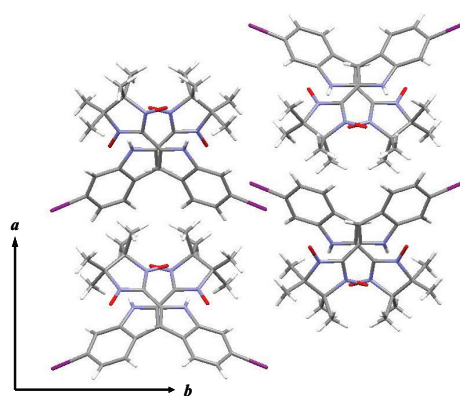


Fig. 2 Crystal packing of **4** along the *c*-axis.

強い強磁性的相互作用が存在した。 $\chi_m T$ 値は 300 K で 0.378 $\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$ と常磁性モノラジカルにおける理論値とほぼ一致した。温度低下に伴い、 $\chi_m T$ 値は徐々に増大した。10 K 以下では急激な増大を見せ 2.2 K において極大値 1.66 $\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$ に達するが、それ以下では $\chi_m T$ 値は急激に減少した。300 ~ 2.4 K における $\chi_m T$ - T プロットは、分子場を考慮した 1 次元鎖モデルによって $J/k = +12.6$ K, $zJ'/k = +0.03$ K で再現された。

FC 測定の結果(Fig. 5)、印加磁場 100 ~ 3000 Oe における測定では、磁化は温度低下とともに増大し、2.1 K 付近で極大値を示すがそれ以下では減少した。また、その極大値は印加磁場の増加に伴い低温域にシフトした。一方、印加磁場が 3500 Oe 以上の測定において磁化は温度低下とともに増大し続けた。**4** で見られる外部磁場依存性はメタ磁性体に典型的な挙動であり、**4** の交流磁化率測定の結果、 χ_m' は 2.09 K に極大値を示し、これを T_N とした。

Table 2 Magneto-structural correlation for **2-4**.

	2	3	4
T_N	1.96	2.08	2.09
d_{O-X} (Δ)	3.22(-0.05)	3.21(-0.16)	3.23(-0.32)
J/k / K	13.2	12.5	12.6
zJ'/k / K	0.56	0.42	0.03

$\Delta = \text{Sum of vdw radii} - d$

2, 3 および **4** についてその構造および磁気特性について比較すると(Table 2)、重元素になるに従い、転移温度 T_N が上昇した。これは塩素、臭素、ヨウ素の順にハロゲン - ニトロキシド酸素間の Δ が大きくなり、この方向での反強磁性的な相互作用が強まったためと推察した。

4 の低温での磁気挙動の詳細、また **2, 3** および **4** の相関については当日報告する。

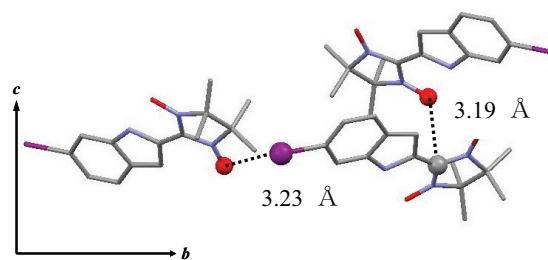


Fig. 3 Crystal packing of **4** parallel to the ab -plane.

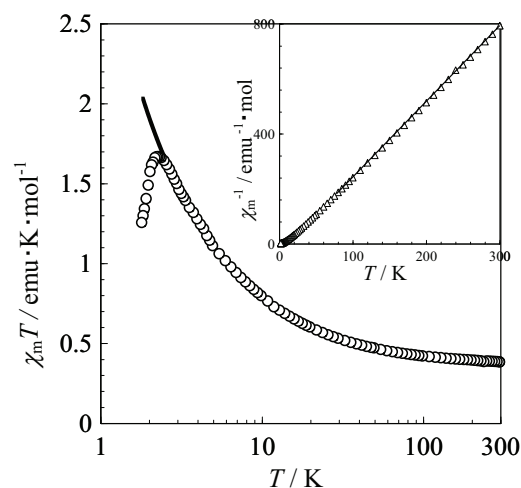


Fig. 4 Temperature dependence for $\chi_m T$ of **4**. The inset shows temperature dependence for χ_m^{-1} of **4**. Solid line corresponds to the calculated curve.

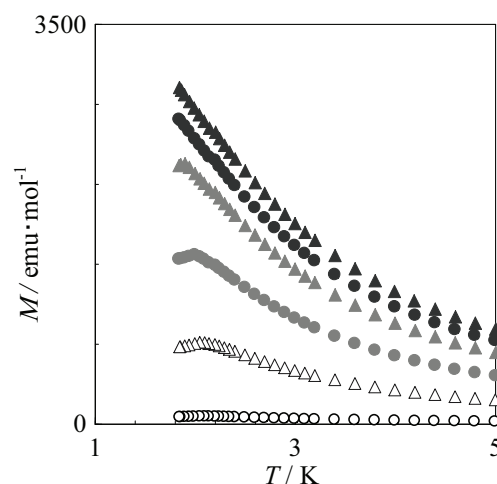


Fig. 5 Field-cooled magnetization for **4** with 100 Oe (\circ), 1000 Oe (\triangle), 2000 Oe (\bullet), 3000 Oe (\blacktriangle), 3500 Oe (\bullet), 4000 Oe (\blacktriangle).

[1]H. Nagashima et al, *New J. Chem.*, **27**, 805-810 (2003)

[2]P. Metrangolo, F. et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6114-6127 (2008)

[3]須藤 他, 第 19 回基礎有機化学討論会 **2P072** (2008 年 10 月, 大阪)