

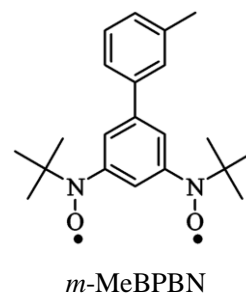
熱誘起磁性を伴う結晶多形ビラジカルの研究

(電通大院先進理工) 金野拓也 石田尚行

Study on Polymorphic Biradicals Showing Thermally Induced Paramagnetism.

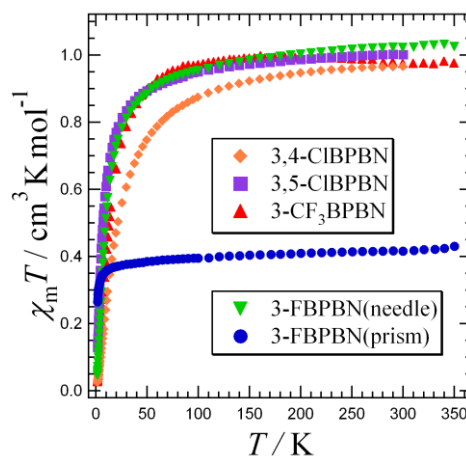
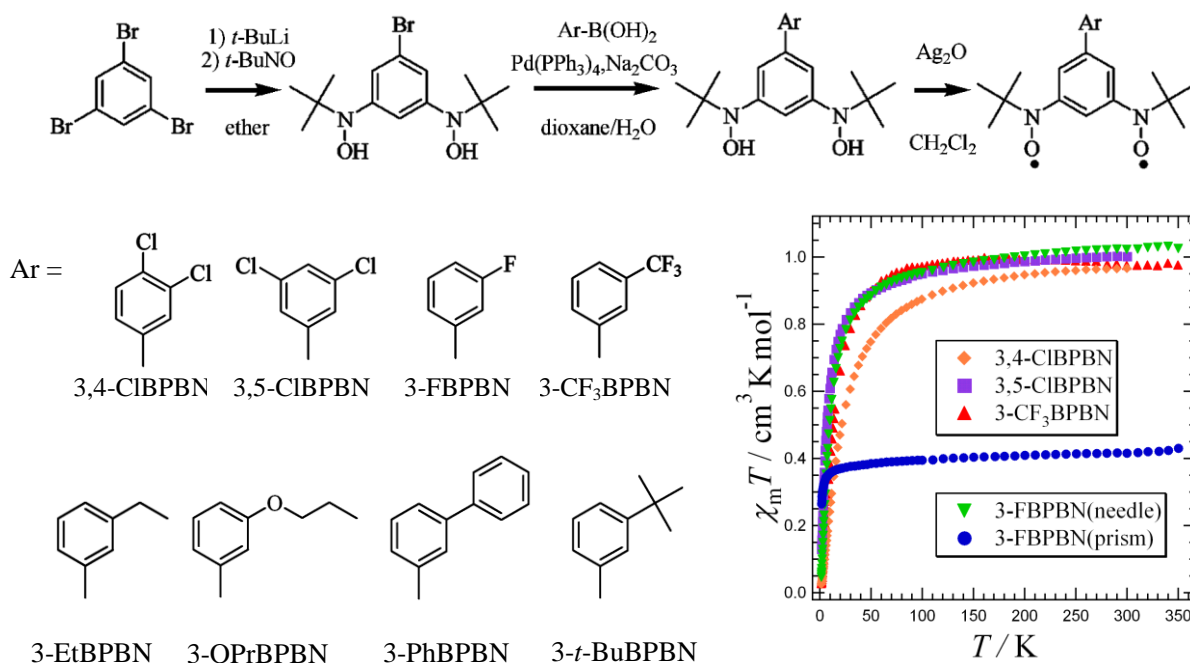
(The University of Electro-Communications) Takuya Konno, Takayuki Ishida

【導入】 室温双安定物質は情報記録材料や表示材料への応用が期待されている。当研究室では、*m*-フェニレン架橋ビラジカル誘導体の構造と磁性を報告してきた。特に *m*-MeBPBN が示す熱誘起磁性 (反磁性—常磁性相転移) は非常に興味深いものである¹。本研究では低温にて反磁性相、高温にて常磁性相を持ち、転移温度が室温付近となるような新たな熱誘起磁性を示す BPBN 誘導体を開発すべく、様々な置換基を導入したビラジカルを合成し評価した。また置換基の性質により、BPBN 誘導体の結晶構造がどのように変化するのかについても調査した。



【結果と考察】 各種のビラジカルは以下のスキームにて合成した。トリブロモベンゼンのリチオ化によりビスヒドロキシルアミンを合成し、これに鈴木カップリングを用いてベンゼン誘導体を導入した。これを酸化銀で酸化し、ビラジカルを得た。ビラジカルは $\chi_m T$ の温度変化の例を Fig.1 に示す。ほとんどのビラジカルにおいて全温度領域にて $S = 1$ の常磁性を示した。3-FBPBN は結晶多形が見つかり、一方は通常の $S = 1$ の常磁性を示す相であったが、他方は全温度領域において $S = 1/2$ の常磁性を示す相であった。

Scheme 1

Fig.1 $\chi_m T$ vs T プロット

先行研究から反磁性相と常磁性相はそれぞれ構造に共通点がみられることがわかっている。つまり、反磁性相を示した化合物の結晶では、分子間最近接ラジカル間 N---O 距離が van der Waals 半径和 (3.07 Å) よりも短い。

3,4-CIBPBN、3,5-CIBPBN、3-CF₃BPBN は全温度領域にて $S = 1$ の常磁性を示した。置換基が塩素の場合は塩素同士が向かい合うように配列しており、フッ素を含む場合ではラジカルを向かい合わせるように配列していた。

3-FBPBN は柱状結晶と針状結晶の二種類を得た。針状結晶では顕著なラジカル間の接近は確認されなかった。柱状結晶のパッキングを Fig.2 に示す。図からわかるように片側のラジカル間が 2.349(2) Å (N1---O1) と N-O の van der Waals 半径和より短かった。したがって、一方が反磁性的、他方が常磁性的となり、全温度領域において $S = 1/2$ の常磁性を示したと考えられる。柱状結晶相の試料を溶液および凍結溶媒中で ESR 測定したところ、三重項シグナルを示したので、ビラジカルであることを確認できた。

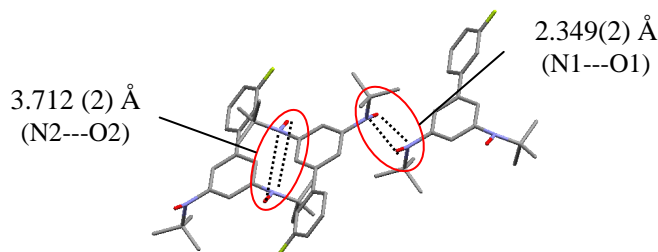


Fig.2 柱状結晶相 3-FBPBN のパッキング

結晶工学的見地から考察する。熱誘起磁性の発現のためには NO 基同士の十分な接近が必要である。そこでは $N^{\delta+}-O^{\delta-}$ の双極子相互作用が利用されている。3-FBPBN (柱状晶) においては片側だけ NO 基の近接がみられた。二段階熱誘起磁性の発現にとっては好ましい分子配置とみることができ、段階的転移の可能性を示したフッ素置換基のように、分子間力に与える影響の小さい置換基の利用に絞って進めていくのが良いのではないかと考えられるという知見を得た。

そこで、分子間力に与える影響の小さいアルキル、アルコキシ系置換基を用いていくつかのビラジカルを設計、合成した。

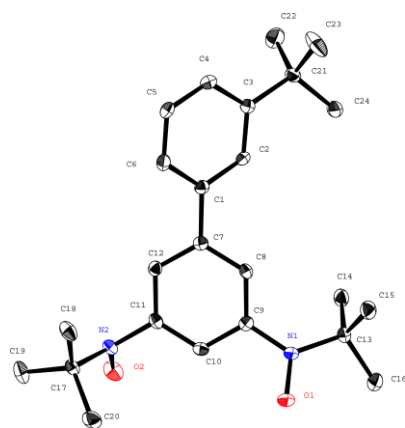


Fig.3 3-*t*-BuBPBN の Ortep 図

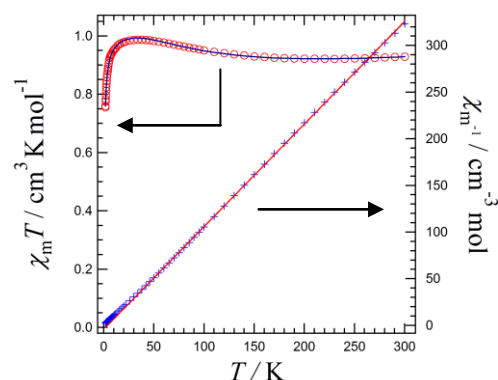


Fig.4 3-*t*-BuBPBN の磁化率測定
 χ_m^{-1} の実線はキュリーワイス則、
 $\chi_m T$ の実線は ST モデルによる計算値

3-*t*-BuBPBN の結晶構造解析の結果を Fig.3 に、磁化率測定の結果を Fig.4 に示す。キュリーワイス則 (50 K~300 K) による解析では、Weiss 定数 $\theta = +3.9(4)$ K、Curie 定数 $C = 0.910(2)$ cm³ K mol⁻¹ となった。38 K で最大値 $\chi_m T = 0.987$ cm³ K mol⁻¹ であった。この結果から分子内強磁性的相互作用はそれほど大きくないと予想され、一重項-三重項モデルを適用すると $2J/k_B = 63.2(8)$ K と求められた。かさ高い置換基が分子構造を非平面にしていることが結晶構造解析の結果より示唆される。ラジカルとベンゼン環の捻れ角は、O1-N1-C9-C10 で $-29.50(19)^\circ$ 、O2-N2-C11-C10 で $-53.71(18)^\circ$ であった。

異なる置換基についても調査を進める予定である。