

ベンゾ縮環したインドールニトロニルニトロキシド誘導体の合成及び磁気特性
(慶應大理工) 山口裕太, 前田千尋, 吉岡直樹

Effect of Ring Extension on Magnetic Properties of Indole Nitronyl Nitroxide Derivatives.

(Faculty of Science and Tecknology, Keio University)

Yuta Yamaguchi, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

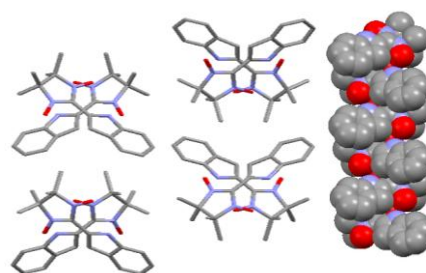
[緒言]

分子磁性体では分子の集積形態に依存して固体磁気特性が大きく変化する。当研究室では、ニトロニルニトロキシド近傍に NH 部位を有する複素環を導入した誘導体でスピン整列を伴う自己組織化現象について検討してきた。インドールニトロニルニトロキシド **1** は、水素結合を介した積層カラム構造を形成し、一次元強磁性鎖を形成する。**1** ではインドール環にもスピン密度が 5%ほど分極しているため、複素環に化学修飾を施すことで積層カラム間の磁気カップリングも制御できる可能性がある(Scheme 1)。

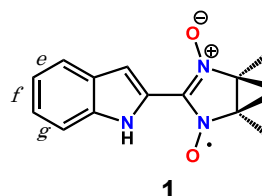
本研究では **1** の複素環にベンゾ縮環することでカラム内の磁気カップリングに及ぼす影響、さらにはカラム間の磁気カップリングに及ぼす効果を明らかにすることを目的としている。具体的には、*g* 辺にベンゾ環拡張した **2** および *e, g* 辺にベンゾ環を二つ拡張した **3** を対象とした。また、**2** においては結晶構造を解析し、カラム内およびカラム間のスピン整列挙動について構造と磁性の相関を議論する(Scheme 2)。

[合成]

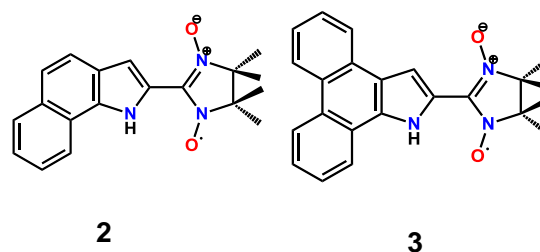
Scheme 3 に従って **2** を合成し、methyl *tert*-butyl ether にて溶媒蒸発法による結晶化を行い、濃緑色結晶を得た。また、**3** についても **2** と同様に合成した。



Scheme 1



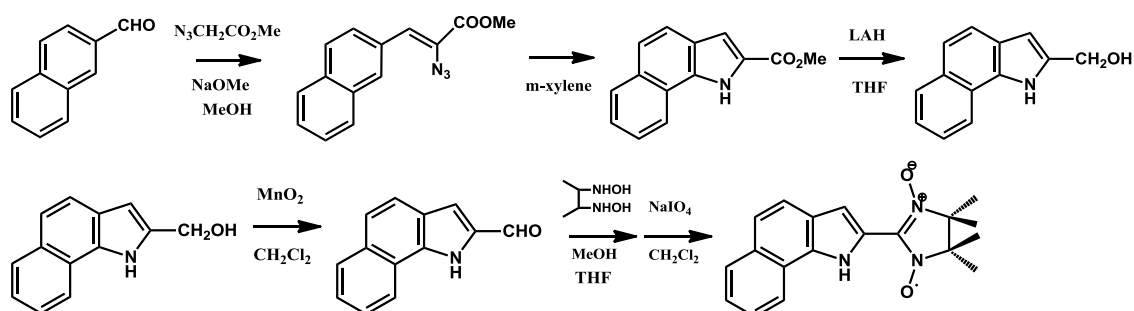
1



2

3

Scheme 2



Scheme 3

[結果]

X線構造解析

得られた針状結晶を用いて**2**のX線構造解析を行った。拡張したベンゾ環部位が水素結合に関与した一次元鎖を形成した。そのため**1**に比べ水素結合が弱まり、カラム内の接近にも変化が生じた。また、カラム間にも van del Waals 半径の和に近い接近が見られ二次元シート状に分子が集積していることがわかった(Fig. 1)。

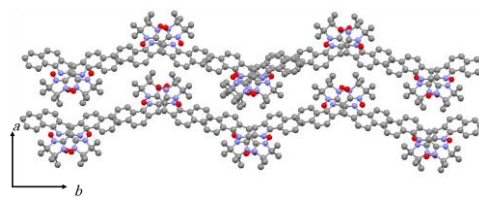


Figure 1 Projection along *c* axis of **2**.

磁化率測定

針状結晶を用いて磁化率測定を行った結果 **2** は Weiss 温度 $\theta = +4.9$ K であり、純一次元強磁性鎖モデルに従い、 $J/k_B = +7.6$ K と強い強磁性的な相互作用が存在した。また、10 K 以下においては分子場を考慮したモデル式に従い、 $zJ/k_B = +0.3$ K と求められた。これより、カラム間にも強磁性的な相互作用が存在していることが示唆された(Fig. 2)。

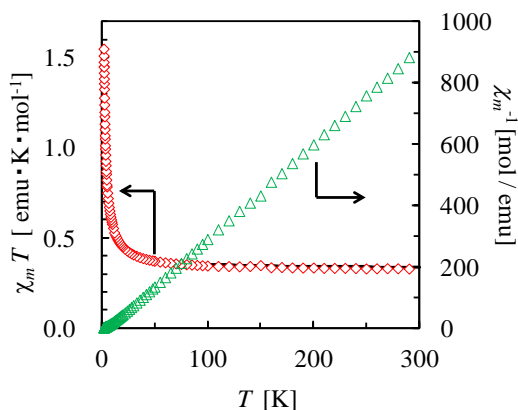


Figure 2 Temperature dependence of $\chi_m T$ (\diamond) and χ_m^{-1} (\triangle) for **2** under the applied field 500 Oe (1.8 K-5 K) and 5000 Oe (5 K-300 K).

[考察]

構造と磁性の相関

カラム内において拡張したベンゾ環も水素結合に関与したため、SOMO の接近に変化が生じた。そのため、**1** と比べてカラム内の相互作用が弱まったと考えられる。分子の接近が磁気伝達に寄与している可能性があると考え、隣接するカラム内・カラム間において J 値を DFT 計算(UB3LYP/6-31G*レベル)により見積もり、カラム内においては $J/k_B = +8.8$ K に相当する強磁性的なカップリングが示された。一方カラム間では、 $J/k_B = -0.3$ K と弱い反強磁性的な相互作用が見積もられ、磁化率測定とは異なる結果を得た。低温において分子の接近に変化が生じ磁気特性に影響を与えたと考えられる。

当日は、**3** の磁気特性と、集積形態についても合わせて報告する。

[結論]

- **1** をベンゾ縮環した **2, 3** を新規に合成した。
- **2** は縮環により水素結合様式に変化が生じ、カラム内の強磁性的な連鎖が維持された。
- **2** ではカラム間にも弱いながら強磁性的な相互作用の存在が示唆された。