

4P-037

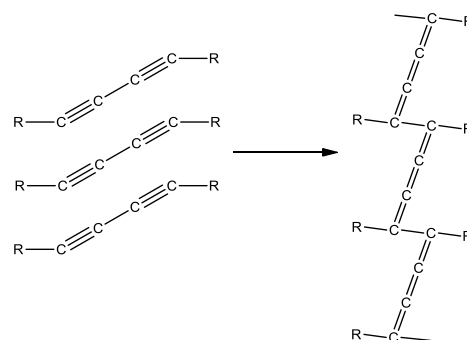
安定有機ラジカルを有するジアセチレン誘導体の合成と磁氣的性質  
(慶應大理工) 大島愛加、前田千尋、吉岡直樹

Synthesis and Magnetic Properties of DiacetyleneDerivative Carrying Stable Radical Group  
(Faculty of Science and Technology, Keio University)

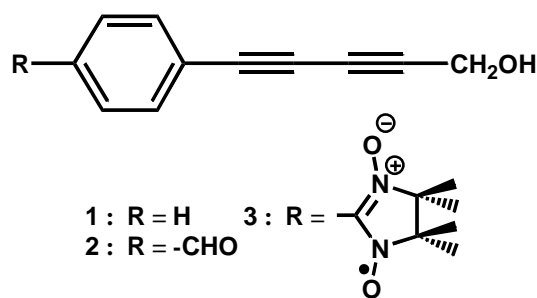
Aika Oshima, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

[緒言]

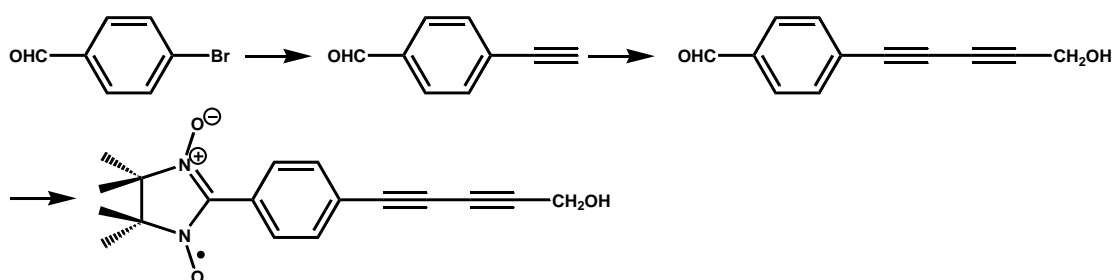
当研究室では、安定有機ラジカル誘導体に水素結合、配位結合、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングなど自己集積能を担持させ、スピン整列を伴った自己組織化挙動を示す物質の探索を行ってきた。ジアセチレン骨格は、分子配向を促すとともに、特定の分子配向の条件下では、熱または光により固相重合することが知られている。本研究では、ジアセチレン骨格の配向能に着目して、安定有機ラジカルとしてニトロニルニトロキッドを導入した **3** (Scheme 2)の合成を行い、結晶構造と固体磁気特性を検討した。



Scheme 1



Scheme 2

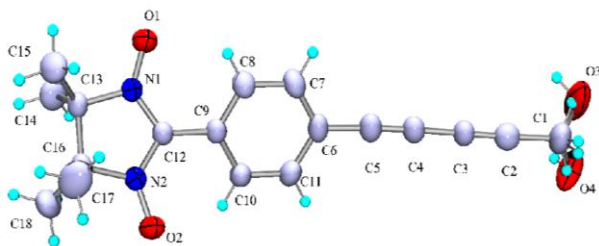


Scheme 3 Synthetic routes to **2** and **3**.

[実験および結果]

合成

4-ブロモベンズアルデヒドを出発原料とし、**2**を経て**3**を合成した。固相重合の可能性を検討するために、基本骨格**1**も合成した (Scheme 3)。**3**は、アセトニトリルにて溶媒蒸発法による再結晶を行い、濃青色針状結晶を得た。融点測定より**1**は融点が40℃付近であることから重合に適していないことが確認された。一方、**2, 3**は融点が140℃以上であるため重合することが期待された。



Space group:  $P2_1/a$ ,  $a = 8.842(4)$  Å,  $b = 18.92(2)$  Å,  $c = 10.036(9)$  Å,  $\beta = 103.42(5)^\circ$ ,  $V = 1633(3)$  Å<sup>3</sup>,  $R(I > 2.00 \sigma(I)) = 0.0635$

**Fig. 1** ORTEP diagram and crystallographic parameters of **1**

### 結晶構造

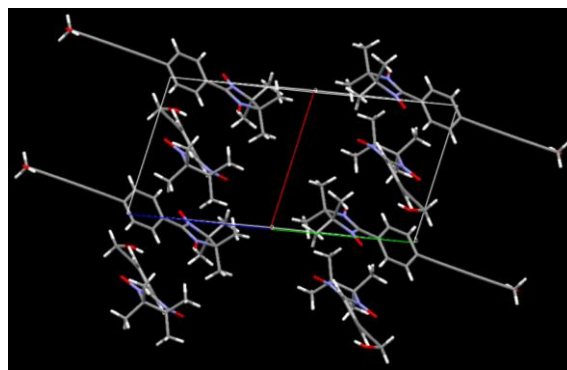
X線結晶構造解析の結果、ニトロニルトロキシド部位とフェニル環のねじれは  $25.82^\circ$ であった(**Fig. 1**)。結晶座標から主鎖近傍にもスピン密度の広がりが見られ、 $a$ 軸方向に一次元鎖を形成した。しかし、ニトロニルトロキシド部位に分子間接近が見られ、重合条件を満たす配列で集積していないことが確認された(**Fig. 2**)。**3**におけるジアセチレン主鎖の接近距離は  $8.842$  Åとなり重合条件を満たさなかった。これは結晶化において分子配列を促す  $-\text{CH}_2\text{OH}$  部位に乱れが生じたためだと考えられる。

### 磁気特性

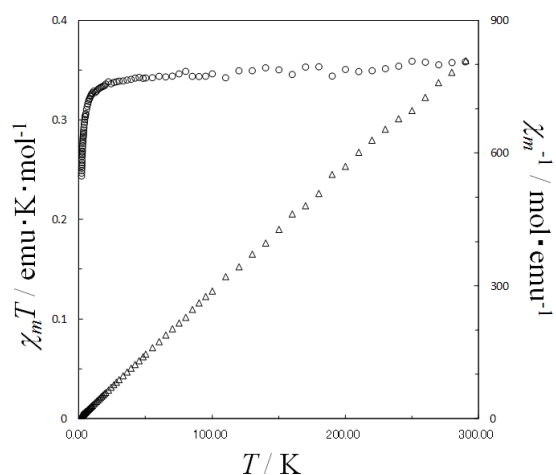
**3**の針状結晶を用いて磁化率測定を行った。Weiss 温度  $\theta = -2.9$  K となり分子間に反強磁性的な相互作用がはたらいている。反強磁性一次元鎖モデルによるフィッティングを行うと、 $J/k_B = -1.2$  K と分子間に弱い反強磁性的相互作用が確認された(**Fig. 3**)。

### [結論]

- **3**では固体磁気測定より分子間に弱い反強磁性的相互作用を確認した。
- **3**の単結晶はX線構造解析より重合に適した配列で結晶化していなかった。



**Fig. 2** Molecular packing of **3**



**Fig. 3** Temperature dependence of  $\chi_m T$  (○) and  $\chi_m^{-1}$  (△) for **3** under the applied field of 5000 Oe (5 K – 300 K).