

構造相転移を目指したビラジカル化合物の研究

(電通大院情報理工) ○吉武徹、石田尚行

Study on biradical compounds showing structural phase transition

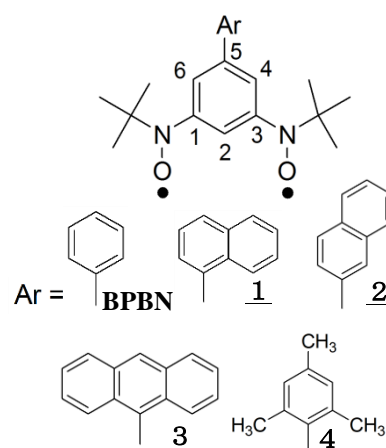
(The University of Electro-Communications) ○Toru Yoshitake, Takayuki Ishida

【序論】

当研究室ではこれまで、安定な有機磁性材料を得るために biphenyl-3,5-diyl bis(*N*-*t*-butyl nitroxide) (**BPBN**, 図 1) をはじめとしたビフェニル骨格を有する *m*-フェニレン型ビラジカル合成を行ってきた^{1,2)}。その中のいくつかは加熱により反磁性相 - 常磁性相の構造相転移を示す化合物であり、スイッチング材料としての応用が期待される。

【分子設計】

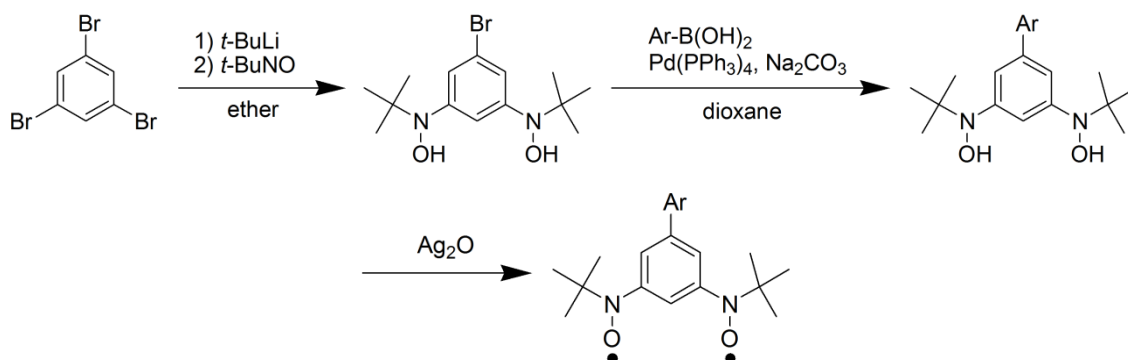
これまでの *m*-フェニレン型ビラジカル (図 1) の場合、不均化分解してキノンイミン - *N*-オキソイド等になることが報告されている¹⁾。その反応活性点は 4,6-位である。そのため、この部分を覆うことができる立体的に大きな置換基を 5-位に導入すると安定性が向上すると考えた。本研究ではフェニル基よりも立体的に大きな置換基として、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アントリル、メシチル等を導入した (それぞれ導入した化合物を 1、2、3、4 と略す、図 1)。

図 1 *m*-フェニレン型ビラジカル

【合成】

目的の化合物を得るために以下のスキームで合成を行った。まず、トリプロモベンゼンにリチウム試薬を経由した常法により、*t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。次に、鈴木カップリングを用いてビフェニル骨格を得て、最後に酸化銀で酸化させることにより目的の化合物を得た。

〈合成スキーム〉



【結果と考察】

得られた目的の化合物に対して、磁化率測定と X 線結晶構造解析を行った。その中で物性上興味のある化合物 1 の測定結果と、比較対象として 2、3、4 の測定結果について報告をする。図 3 は 2、3、4 の磁化率測定の結果であり、全温度領域に対して $S = 1$ の常磁性であることがわかった。Curie-Weiss の式より解析をすると 2 では $\theta = -9.1(2) \text{ K}$, $C = 0.983(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、3 では

$\theta = -3.57(14) \text{ K}$, $C = 1.078(12) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、
4では $\theta = -11.2(3) \text{ K}$, $C = 1.038(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。高温領域では分子内のラジカル同士に強磁性的相互作用が働き、低温領域では分子間のラジカル同士に反強磁性的相互作用が働くためこのような挙動を示す。

一方、物性上興味のある化合物**1**の磁化率測定の結果を図4、X線結晶構造解析の結果を図5に示す。まず磁化率測定の結果より、赤色のプロットを見ると0–340 K付近の領域では磁化率と温度の積がほとんど $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ の値を示しており、実質的な反磁性となっていることがわかる。この理由を調べるため、100 Kで測定

したX線結晶構造解析の結果を見てみると、低温領域において分子間ラジカルの最近接距離がN---Oの van der Waals 半径和 3.07 \AA よりも短い 2.3 \AA であることがわかった。つまり、この結晶構造においては分子間に化学結合並みの強力な反強磁性的相互作用が働くことで二量化に近い状態を形成したと考えられ、反磁性挙動を示したと思われる。

さらに、温度を上げていくと 350 K 付近で急激な磁化率の上昇が見られ、 $S = 1$ の常磁性へと転移した。Curie-Weiss の式より解析をすると、 $\theta = -3.9(4) \text{ K}$, $C = 0.937(2) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった。常磁性転移した理由としてはN---O間の距離が昇温によって長くなり、分子間の反強磁性的相互作用よりも分子内の強磁性的相互作用が大きくなったためであると考えられる。しかし、転移温度である 350 K 付近は**1**の融点と近いので、この転移が融点をむかえる前の固相 - 固相間で起きたものか融点をむかえた後の固相 - 液相間で起きたものであるかどうかの詳細は現在調査中である。

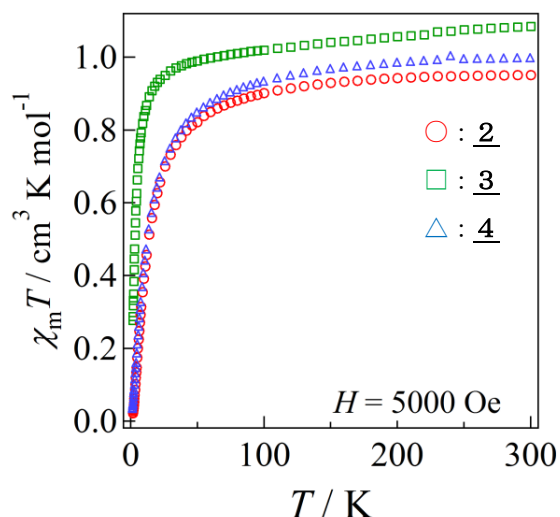


図3 **2**、**3**、**4**の磁化率の温度依存性

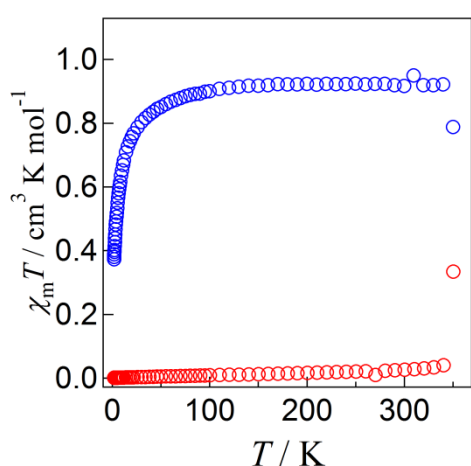


図4 **1**の磁化率の温度依存性

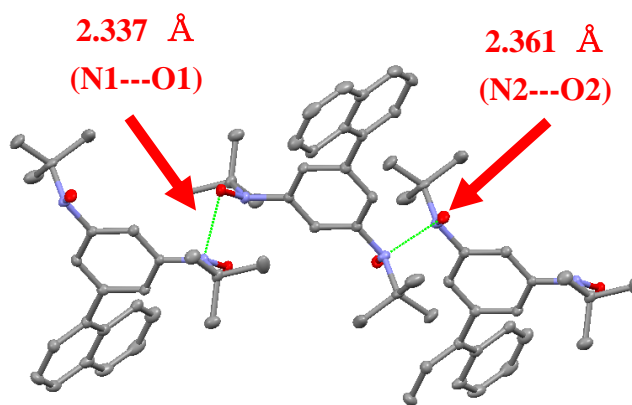


図5 **1**のX線結晶構造解析 (100 K)
(矢印は分子間近接の距離を示している)

【引用文献】

- 1) H. Nishimaki, S. Mashiyama, M. Yasui, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3602.
- 2) H. Nishimaki and T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9598.