

## 1D11

# メタ位にメチル基を有するフェニルニトロニトロキシドラジカルの合成と磁氣的性質

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広大キラル物性研究拠点<sup>2</sup>, 広大 IAMR<sup>3</sup>)

○森田 那月<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,2</sup>, 西原 禎文<sup>1,2,3</sup>, 井上 克也<sup>1,2,3</sup>

## Synthesis and Magnetic Properties of Complex with Methylphenyl Nitronyl nitroxide radical

(Department of Chemistry, Hiroshima Univ. <sup>1</sup>, Center for Chiral Science, Hiroshima Univ. <sup>2</sup>, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ. <sup>3</sup>)

○Natsuki Morita<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,2</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>

### 【序】

分子磁性体において、不斉誘導を用いればキラル構造を持つ磁性体の合成は比較的容易であるが、自然分割を用いるアキラルな分子を用いたキラル結晶の育成は設計が確立されておらず現在でも極めて困難である。安定な有機ラジカルであるニトロニトロキシドラジカル(NIT)と M(hfac)<sub>2</sub> (M = Transition Metal, hfac = hexafluoroacetylacetonate) の錯体は構造設計性の高さと低次元磁性体を構築しやすいことから幅広く研究されている。

我々はメタ位にメトキシ基を有するアキラルなフェニルニトロニトロキシドラジカル(NITPh)と Mn(hfac)<sub>2</sub> から得られる結晶が高確率でキラルな空間群を有する一次元鎖状構造の錯体となることを見出した。今回は NITPh のメタ位の置換基をより立体反発の少ないメチル基に変えて合成を行い、構造や磁性の検討を行った。本発表では NITPh-3-MeMn と NITPh-3,5-MeMn について報告する。

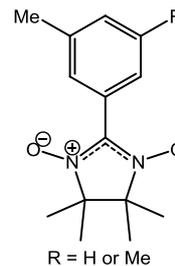


Fig.1 NITPh-Me

### 【実験】

#### [NITPh-3-Me 及び NITPh-3,5-Me の合成]

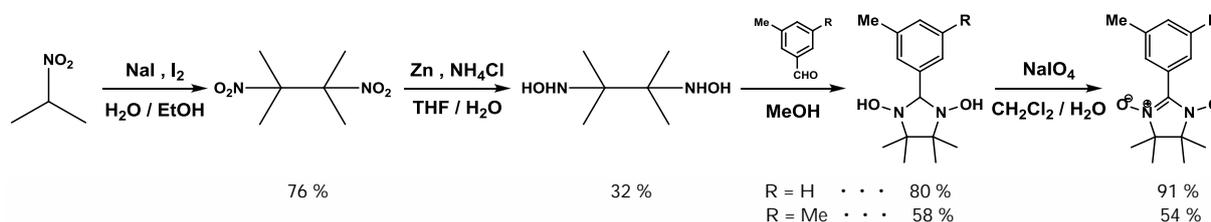


Fig.2 合成スキーム

NITPh-3-Me 及び NITPh-3,5-diMe は上記のスキームに従って合成を行った。

#### [Mn 錯体]

NITPh-3-Me と Mn(hfac)<sub>2</sub> を n-hexane : Et<sub>2</sub>O = 30 mL : 1 mL の溶液に当量溶かし、室温で静置することによって暗緑色針状結晶を得た。

NITPh-3,5-diMeMn も同様の方法で合成し暗緑色針状結晶を得た。こちらの錯体は多形で、n-hexane : CHCl<sub>3</sub> = 30 mL : 1 mL 溶液の場合はブロック状の結晶が得られる。

それぞれ得られた結晶について SQUID 磁束計による磁気測定を行った。

### 【磁化率測定】

#### [NITPh-3-MeMn]

多結晶サンプルを用いて SQUID 磁束計による磁気測定の結果を示す。2 K における MH プロットは 20 Oe 以上でヒステリシスが観測された。また、飽和磁化は  $3.94 \mu_B$  と見積もられ、 $Mn^{II}(S = 5/2)$  と  $NITPh-3-Me(S = 1/2)$  のスピンの反強磁性的に相互作用していた場合の  $4 \mu_B$  と良い一致を示した。

1000 Oe での  $\chi_M T - T$  プロットを 30 K から 300 K の範囲において Heisenberg quantum-classical approximation を用いて Fitting を行った結果、 $J = -553 \text{ K}, J' = 0.067$  と見積もられた。このことから分子内で強い反強磁性的相互作用が働いていることが示唆され、分子間の相互作用は極めて弱いことが考えられる。

10 Oe での FC-ZFC(Field-cooled Zero—field-cooled)測定より磁化率は 10 K から急激に上昇し 3.5 K で極大を持ち、その後急激に減少した。10 Oe での FC-ZFC 測定では 5 K 以下の磁化率に差はないが、50 Oe の場合では 5 K 以下の挙動に違いが見られた。この結果は MH プロットの結果と一致している。

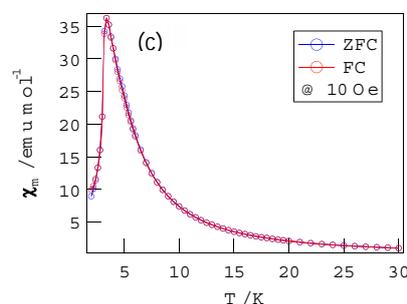
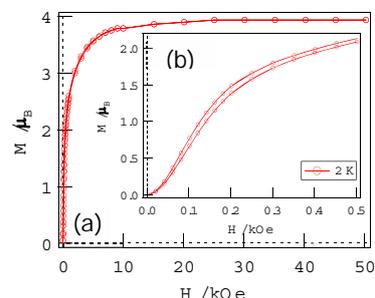


Fig.3 NITPh-3-MeMn の(a)MH プロット (b) 低磁場側の拡大図(c) FC-ZFC プロット

#### [NITPh-3-MeMn]

針状結晶について多結晶サンプルの磁気測定を行った。2 K における MH プロットは飽和磁化  $3.76 \mu_B$  と見積もられ、3-Me と同様に  $Mn^{II}(S = 5/2)$  と  $NITPh-3,5-diMe(S = 1/2)$  のスピンの反強磁性的に相互作用していると考えられる。

10 Oe での FC-ZFC 測定では 3 K 以下で異なる磁気挙動を示した。この結果より弱強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。以上より NIT-3,5-MeMn はフェリ磁性体であると推測される。

当日は各化合物のより詳細な時期構造を説明するとともに置換基による影響も述べる。

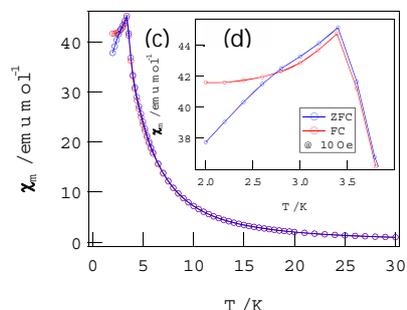
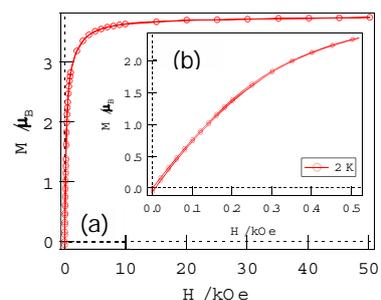


Fig.4 NITPh-3,5-MeMn の(a) MH プロット (b) 低磁場側の拡大図(c) FC-ZFC プロット(d)低温側の拡大図

- 1) A. Caneschi, D Gatteschi, P. Rey and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3936-3941.
- 2) A. Caneschi, D Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio and R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3907-3912