

(阪市大院理¹・科技団さがけ²)○兼田千佳¹・伊瀬智章^{1,2}・塩見大輔^{1,2}・
佐藤和信¹・工位武治¹

【序論】結晶中で大きさの異なるスピンの反並行に整列するフェリ磁性体は、有機物ではいまだに発見されていない。純有機物によるフェリ磁性体を構築するために、我々は $S=1$ を示すビラジカル部位と $S=1/2$ を示すモノラジカル部位を化学結合で連結した単成分有機フェリ磁性モデル^[1]を提案した(図 1(a))。このモデルでは、 σ 結合が π 共役系を切断するために、ビラジカル部位内の π 共役系を介した交換相互作用 $J(\pi)$ に比べて、ビラジカルーモノラジカル部位間の交換相互作用 $J(\sigma)$ と $J'(\sigma)$ は非常に小さくなると考えられる(図 1(b))。 π 共役系を切断することにより、一つのトリラジカル分子内に $S=1$ と $S=1/2$ の自由度をもたせることができる。このトリラジカルが結晶中で head-to-tail 型の 1 次元鎖を形成すれば、分子間に働く反強磁性的な相互作用 J_{AF} により 1 次元フェリ磁性鎖が構築される可能性がある(図 1(c))。このアプローチのモデル分子として、1,3,5-置換ベンゼン骨格を基本とする新規物質であるニトロニルニトロキシドトリラジカル(1)を設計・合成した。また、ビラジカル部位の前駆体であるフェノールビラジカル(2)の分子内強磁性相互作用は $2J(\pi)/k_B \sim 25$ K であり、基底 3 重項であることが分かっている^[2]。

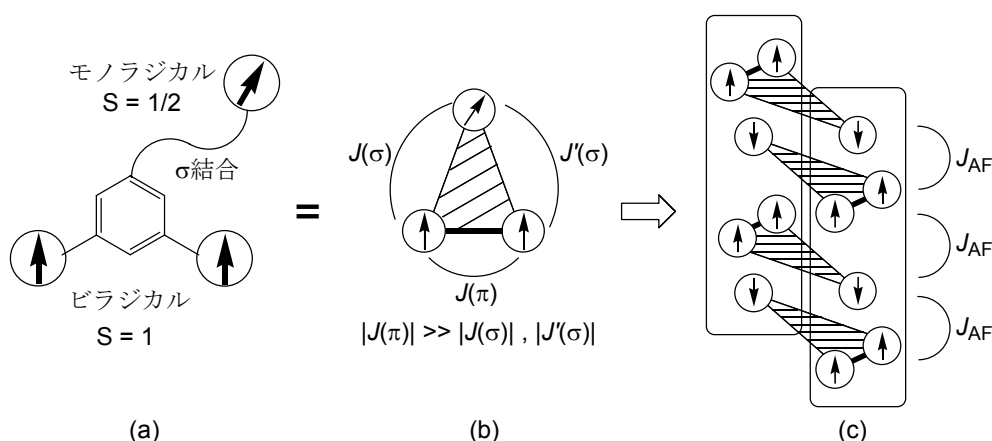


図 1. 単成分有機フェリ磁性モデル. (a) σ 結合によるモノラジカルービラジカル弱結合系モデル. (b) 分子内交換相互作用の関係. (c) 分子間の反強磁性相互作用 J_{AF} による 1 次元フェリ磁性鎖.

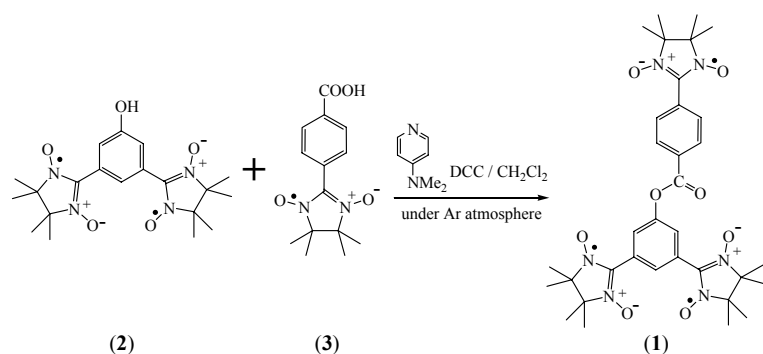


図 2. トリラジカル 1 の合成.

【実験】トリラジカル(1)はフェノールビラジカル(2)とカルボン酸モノラジカル(3)のエステル化によって合成した(図 2)。磁化率は、Quantum Design 社製 SQUID 磁束計を用い、静磁場 0.1 T、温度範囲 1.9 ~ 298 K で測定した。ESR スペクトルは JEOL 社製

JES-FE2XG を用い, X-band(9 GHz 帯), 温度範囲 200 ~ 316 K で測定した. サンプルは濃度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ のトルエン溶液とし, 脱気したものを用いた.

【結果と考察】トリラジカル **1** の ESR スペクトル (トルエン溶液) を図 3 に示す. 窒素 ^{14}N 核による超微細分裂は, ほぼ等間隔 ($|A_N| \sim 0.25 \text{ mT}$) の 13 本線であり, 強結合極限 ($J(\pi)$, $|J(\sigma)|$, $|J'(\sigma)| \gg |A_N|$) のトリラジカルで予想される分裂パターンと一致する. しかし, シグナルの強度比とその温度変化は, 過去に我々が調べた 1,3,4-置換ベンゼン骨格を有するトリラジカル^[3] に比べて複雑である. ^{14}N 超微細遷移の強度比は, トリラジカル分子の溶液中での動的な性質 (分子骨格の熱揺らぎによる $J(\pi)$ と $J(\sigma)$ のゆらぎ) を反映する^[3]. $J(\pi) \gg |J(\sigma)|$, $|J'(\sigma)|$ の場合には, ある特定の ^{14}N 超微細遷移に, 水素核による超微細分裂が重畳するはずであるが^[4], そのような分裂は現れていない. $J(\pi)$ と $J(\sigma)$ の大小関係を明らかにするために, 現在, 極性と粘度の異なる溶媒を用いた実験を進めている.

トリラジカル **1** の粉末試料 (ジクロロメタン/ヘキサンから析出させたもの) で測定した磁化率の温度変化を図 4 に示す. $\chi_p T$ の値は, 室温での 1 モルあたり $S = 1/2$ スピン 3 つ分の値 ($1.13 \text{ emu K mol}^{-1}$) から, 単調に増加した. 1.9 K では 1 モルあたり $S = 3/2$ スピン 1 つ分の値を上回り, さらに増加し続けている. このことから, 強い強磁性相互作用が分子間に働いていると考えられる. この磁化率の挙動を解釈するために, 単結晶による X 線結晶構造解析を現在行なっている.

【参考文献】

- [1] (a) D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Takeda, and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11823(2001). (b) T. Kanaya, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **20**, 1397(2001). (c) D. Shiomi, M. Nishizawa, K. Kamiyama, S. Hase, T. Kanaya, K. Sato, and T. Takui, *Synth. Met.*, **121**, 1810(2001).
- [2] K. Kamiyama, D. Shiomi, S. Hase, M. Nishizawa, K. Sato, M. Kozaki, K. Okada, and T. Takui, *Appl. Magn. Reson.*, **19**, 45(2000).
- [3] (a) C. Kaneda, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **22**, 1809(2003). (b) D. Shiomi, C. Kaneda, T. Kanaya, K. Sato, and T. Takui, *Appl. Magn. Reson.*, **23**, 495(2003). (c) T. Kanaya, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **20**, 1961(2000).
- [4] 前川健典・塩見大輔・佐藤和信・工位武治, 第 83 春季年会, 3J4-47 (2003).

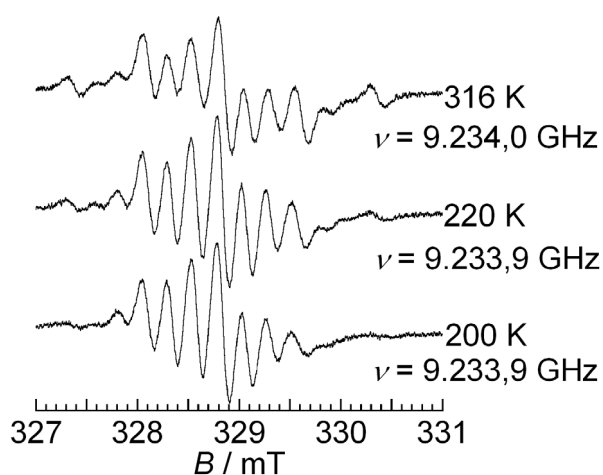


図 3. トリラジカル **1** の ESR スペクトル (トルエン溶液). ν はマイクロ波周波数を表す.

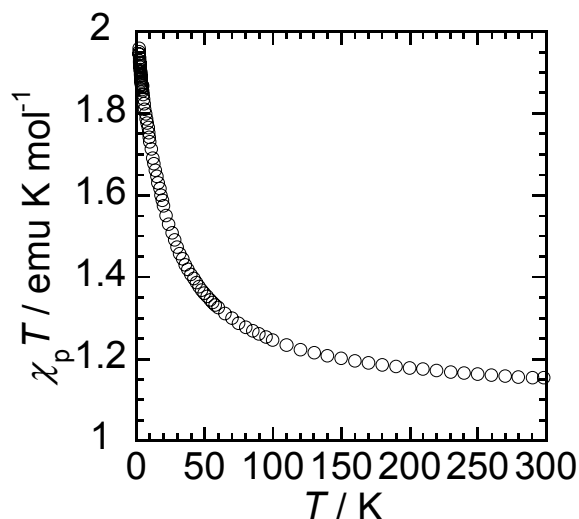


図 4. トリラジカル **1** の磁化率の温度依存性 ($\chi_p T$ - T プロット).