

【序】

ニトロニトロキシド(以下 NN)の近傍に NH 水素結合部位を導入した誘導体 **1** では、NH $\cdots$ ON 型分岐水素結合の形成に伴い隣接分子間で SOMO 軌道が接近し、分子間に強い強磁性的相互作用が発現した[1]。我々はこれまでに、**1** の HNCC(NO)NO 部位(Scheme 1 の分子構造の太線部分)が、分子間の磁氣的相互作用の伝達に有効な“超分子シントン”であるとして、**1** の類縁体を系統的に合成し、その性質を検討してきた[2]。本発表では、分子間に強磁性的相互作用が発現した **2, 3** についてその構造—磁性相関を報告する。

【合成】

2 は 3-アミノ-4-ヨードピリジンを出発物質として、**3** は 7-アザインドールを出発物質として、Scheme 2 および 3 に従って合成した。**2, 3** とともに室温大気下で長期間安定であった。

【分子構造および結晶構造】

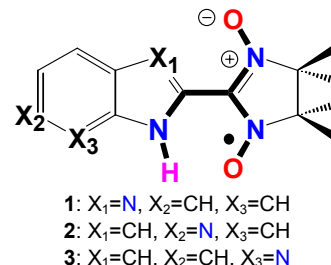
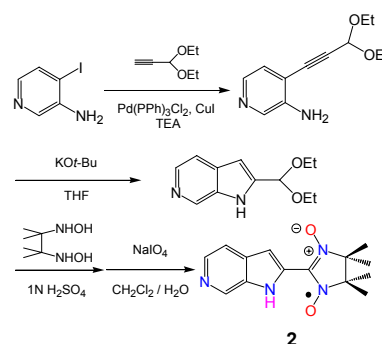
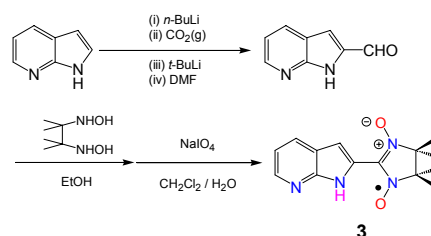
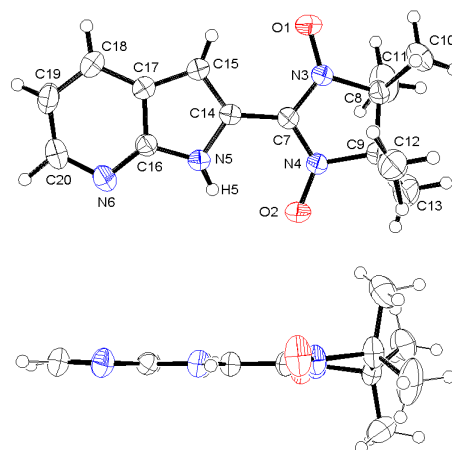
2, 3 とともにジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液から、溶媒蒸発法により、X 線結晶構造解析に適した単結晶を得た。複素 5 員環平面と ONCNO 平面のなす角は 3~7°であり、**1** の 24.3°に比べて共平面性が高かった(Figure 1)。これは、NH $\cdots$ ON 型および CH $\cdots$ ON 型の分子内水素結合が協同的に作用したためと考えられる。

2 は半水和物(以下 **2a**)および無水物(以下 **2b**)として得られた。**2a** は空間群 $P2_1$ で、等価位置には独立な 2 分子が存在し、それらが NH $\cdots$ ON 型の分岐水素結合により二量体を形成した。水素結合二量体間は水和水によって隔てられ、孤立していた(Figure 2 (a))。**2b** は空間群 Cc で、NH $\cdots$ ON 型の分岐水素結合の形成に伴い、(1 0 1)方向に一次元鎖を形成した。

3 は無水物としてのみ得られた。**2b** と同じ空間群 Cc で結晶化し、(1 0 1)方向に一次元鎖を形成した(Figure 2 (b))。

【磁気特性】

多結晶試料の磁化率の温度依存性を、SQUID 磁束計を用いて測定した。**2a, 2b, 3** のすべてにおいて $\chi_m T$ 値は低温にいくに従って増加し、スピン間に強磁性的相互作用が存在した(Figure 3)。その挙動は **2a** で二量体モデル、**2b, 3** で 1 次元鎖モデルに従った。

Scheme 1 Chemical structure of **1, 2**, and **3**.Scheme 2 Synthetic route of **2**.Scheme 3 Synthetic route of **3**.Figure 1 ORTEP drawing of **3**.

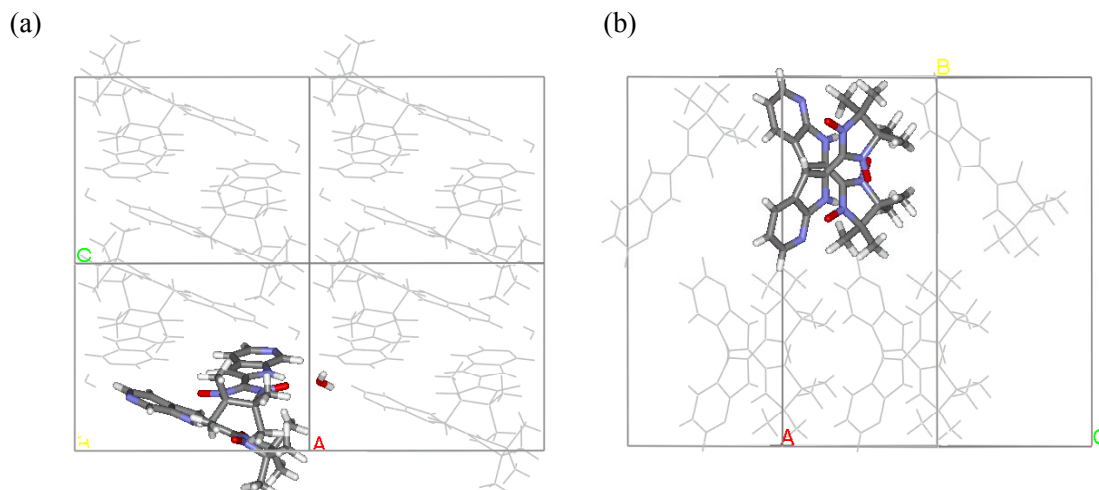


Figure 2 Crystal structures of the radicals. (a) Crystal packing of **2a** along the *b*-axis. (b) Crystal packing of **3** along the (1 0 1) direction.

低温磁化測定では、**2a**, **2b**, **3** のすべてで $S = 1/2$ の理論曲線を上回り、強磁性的相互作用の存在を示唆した (Figure 3 (inset)).

【構造—磁性相関】

2a, **2b**, **3** のすべてで、 $\text{NH}\cdots\text{ON}$ 型水素結合の形成に伴い、NN 部位に類似した接近様式が見られた (Figure 4)。この接近に対して、Hybrid-DFT(UB3LYP/6-31G*) を用いて、磁氣的相互作用の大きさを見積もったところ、 J は正の値を示したことから、この接近が強磁性的相互作用の伝達経路になっていると考えられる。このことは、正のスピンドensityが誘起されたニトロキシド酸素と負のスピンドensityが誘起された sp^2 炭素の間の σ 結合的な接近に、McConnell の第 1 原理を適用することでも定性的に理解できる。

2b, **3** では Figure 4 に示す接近が連鎖を形成していたのに対し、**2a** では水和水によって連鎖形成が阻害され、二量体が孤立していた。磁気特性の違いは結晶構造の違いを大きく反映したといえる。

【結論】

2, **3** を新規に合成し、その構造—磁性相関を検討した。スピンドensity間にはともに強磁性的相互作用が存在し、その挙動は **2a** で二量体モデル、**2b**, **3** で 1 次元鎖モデルで解釈された。磁気特性の違いは結晶構造の違いを大きく反映したといえる。

[1] N. Yoshioka *et al.*, *Chem. Lett.*, **1997**, 251.

[2] (a) 長島英明 他、分子構造総合討論会 1B11 (札幌、2001 年 10 月)、(b) 長島英明 他、分子構造総合討論会 2P076 (神戸、2002 年 10 月)、(c) H. Nagashima *et al.*, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 805.

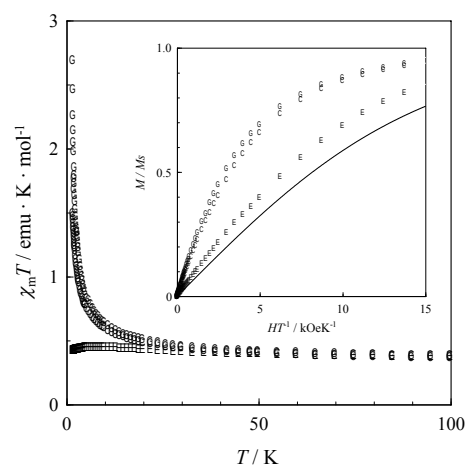


Figure 3 Temperature dependence of $\chi_m T$ of **2a**(E), **2b**(C), and **3**(G). The inset shows magnetization isotherms of **2a**(E), **2b**(C), and **3**(G) at 4.0 K.

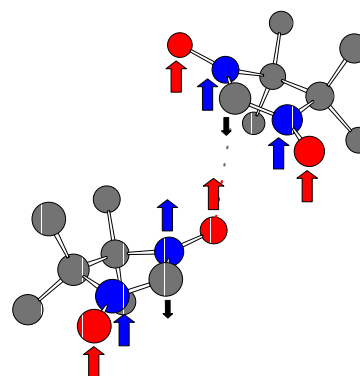


Figure 4 Schematic drawing of the close contact of NN units observed in the crystals of **2a**, **2b**, and **3**.