

【序】

分子磁性の分野において純有機フェリ磁性体の開発は長年の課題となっている。我々は以前理論計算から、基底一重項ビラジカル($S=0$)と二重項モノラジカル($S=1/2$)の交互集積系(図1)では、分子集合系全体の基底スピン状態が、ビラジカル分子内(J_1)と分子間(J_2, J_2')の交換相互作用の大小関係によって高スピン状態(フェリ磁性)にも低スピン状態(非磁性)にもなり得ると予測した(一般化フェリ磁性スピン整列)^[1]。

本研究ではこの理論を実験的に検証するためのモデル分子として、基底一重項が予想されるパラフェニレン型ビラジカルであるフェノール化合物(1)とモノラジカルの安息香酸(2)からなるトリラジカル化合物(3)を設計した(Scheme 1)。 σ 結合によって(1)と(2)を結ぶことによって、トリラジカル分子内のビラジカル部位 - モノラジカル部位間の交換相互作用を抑えることが期待できる。これは、単成分有機フェリ磁性アプローチ(基底三重項ビラジカルとモノラジカルを σ 結合で連結したフェリ磁性モデル^[2])を一般化フェリ磁性に応用したものである。このトリラジカル分子(3)が結晶中で head-to-tail 型の1次元鎖を形成すれば、分子間に働く相互作用により一般化フェリ磁性鎖が構築される可能性がある。

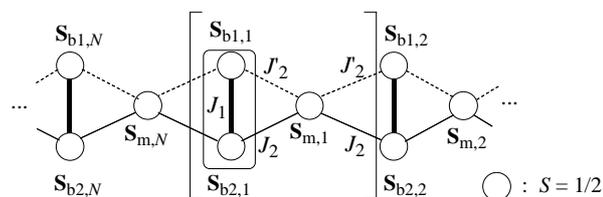


図1. ビラジカル - モノラジカル交互1次元鎖のスピントニアン

Scheme 1

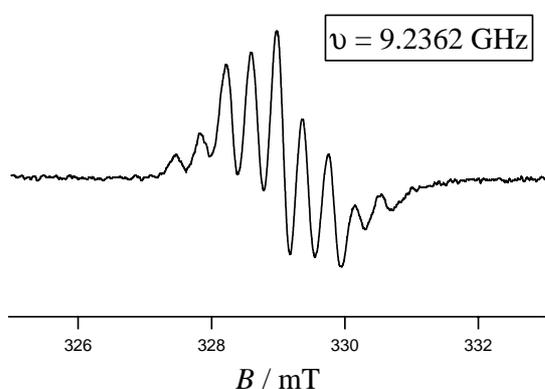
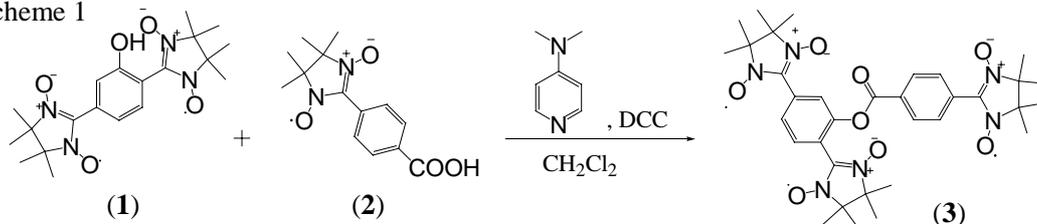


図2. ビラジカル1のESRスペクトル(室温、ジクロロメタン溶液)

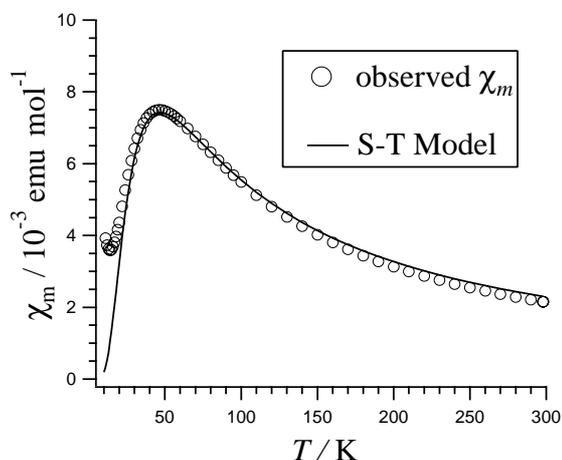


図3. ビラジカル1の磁化率の温度依存性

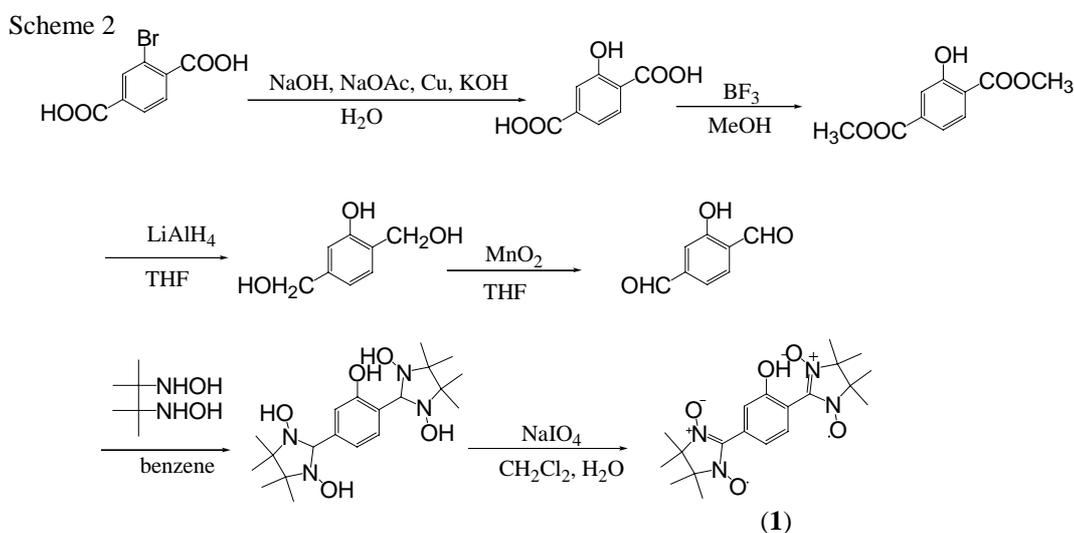
【結果と考察】

Scheme 2 に従いパラフェニレン型の新規ピラジカル分子(1)を合成した。合成の各ステップにおいて、 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, 元素分析を用いて同定を行った。

ピラジカル(1)の室温での ESR スペクトル (図 2) は、窒素 ^{14}N 核によるほぼ等間隔 ($|A_{\text{N}}| \sim 0.38 \text{ mT}$, $g = 2.005$) の 9 本の超微細分裂を示し, $|J_1| \gg |A_{\text{N}}|$ で予想される分裂パターンと一致した。

SQUID で測定したピラジカル(1)の磁化率 χ_m の温度変化を図 3 に示す。温度が減少するに従い χ_m の値が上昇し、48 K において極大値 ($7.4 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$) を示した。分子間の平均場 θ を取り入れた Singlet-Triplet モデルによる解析の結果、(1)の基底状態は一重項で、分子内の反強磁性的相互作用が $2J_1/k_{\text{B}} = -67 \text{ K}$ であることがわかった(分子間の平均場は $\theta = -19.6 \text{ K}$)。数十 K 程度の反強磁性的相互作用の存在は、交互集積系(図 1)を形成した場合に一般化フェリ磁性スピン整列の発現に有利に働くと期待される。なお、(1)の $|J_1|$ は、OH 基で置換されていないパラフェニレン型ピラジカル ($2J/k_{\text{B}} = -106 \text{ K}$)^[3] と比べると小さくなっている。これは OH 基による立体反発の効果によると考えているが、分子構造を明らかにするために現在 X 線構造解析を行なっている。

基底一重項ピラジカル(1)と安息香酸モノラジカル(2)を用いて Scheme 1 に従いトリラジカル(3)を合成した。元素分析の結果、結晶溶媒としてジエチルエーテル 1.5 分子を含んでいることがわかった。現在 X 線構造解析と磁化率の測定を行なっている。発表ではトリラジカル(3)の磁化率の温度依存性と磁化の磁場依存性、結晶構造から、一般化フェリ磁性スピン整列の可能性について議論する予定である。



[1] D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2932(2001).

[2] (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).

[3] (a) D. Shiomi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, and M. Kinoshita, *Synth. Met.* **55-57**, 3279(1993). (b) A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, and R. Sessori, *Inorg. Chem.*, **32**, 1445(1993).