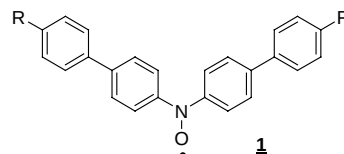


置換基が π 共役系のみで構成されている ニトロキシドラジカル合成と磁性

(電通大量子物質工) ○黒川 源太郎・柳 賢治・石田 尚行・野上 隆

【序】

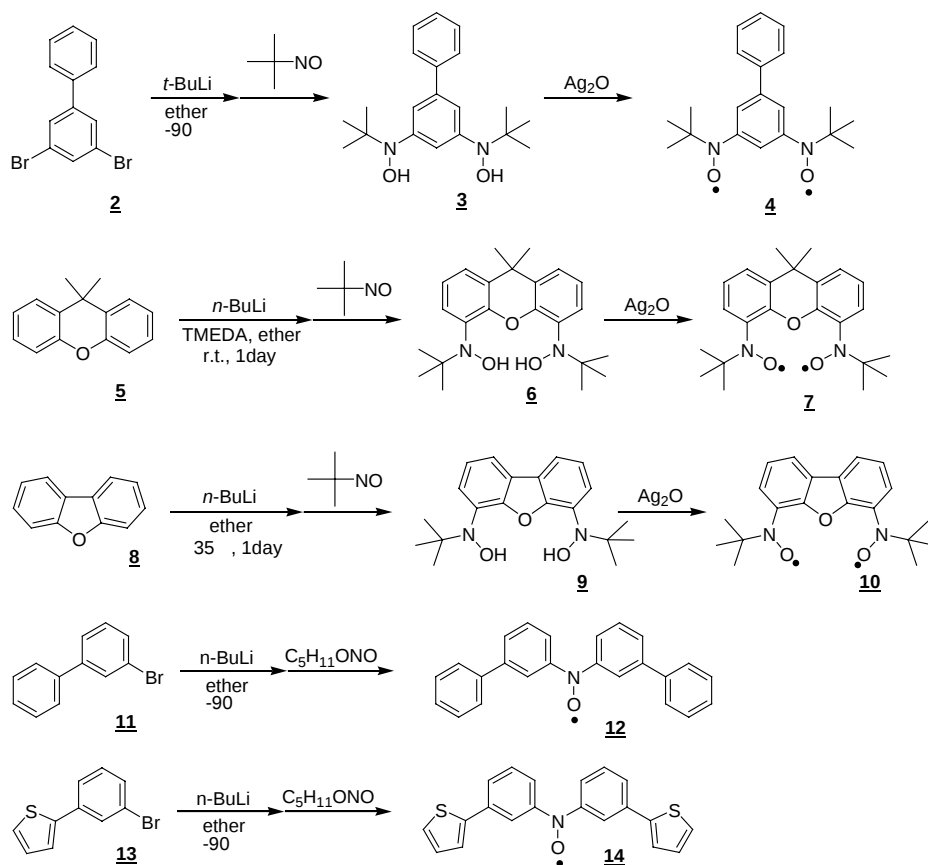
純有機ラジカル分子による強磁性体の転移温度を上げるためには、分子間相互作用を強める必要がある。そのための手段として、ラジカル部位に π 共役系を導入し、非水素原子のほとんどが sp^2 混成型になるような分子を設計した。こうすることによって、分子の平面性を高め、分子同士の重なりが大きくなることが期待できる。このような分子として、ビフェニルを利用した分子が考えられる。



当研究室によって 1 は試した全ての誘導体 ($R = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n=0 \sim 7$) で強磁性的相互作用を示すことが明らかにされている¹⁾。そのため、1 の異性骨格である m -体にも興味を持たれる。

【結果と考察】

ビフェニル部位のベンゼン環同士や NO ラジカル部位を挟んだベンゼン環同士は、 o 位の水素による反発でねじれ、平面性を悪くする。そこで、この部分を結合で繋げる (7 や 10)、水素を持たない芳香族環に置き換える (14)、などの方法を用いて平面性を高めることを試みた。ラジカルの単離可能性について知見を得るために、まず同定の容易な t -ブチルニトロキシド体を検討した (4, 7, 10)。以下のスキームにより合成を行ない、全てのラジカル生成物について ESR と X 線結晶構造解析により目的物であることを確認した。4, 7, 10 はヒドロキシアミン体を酸化銀で酸化することにより得られた。12, 14 は亜硝酸 n -アミルを用いて合成した。



SQUID を用いて**4**の磁化率の温度変化を測定したところ、300 K においても磁化率がほとんどゼロであった。ESR を用いて安定性を確かめたところ、一週間放置してもほとんど壊れていないことが分かった。これらのことより、**4**は非常に強い反強磁性相互作用 ($2J/k_B > 300\text{K}$) を示すと考えられる。これは、ラジカル部位同士が非常に近接 ($\text{N}\cdots\text{O}$ で $2.30\text{ \AA}$) していることが原因だと考えられる(図1)。

12は強磁性的相互作用を示した(図2)。Curie-Weiss式を用いて $\theta = +1.35\text{K}$ と求められた。低温部の磁化率を見ると、少なくとも4つのラジカル部位が相互作用していると考えられる。結晶構造からは少なくとも一次元の強磁性的相互作用を持つと考えられる。*p*-体である**1**も高い頻度で強磁性的相互作用を示しており、ビスビフェニルニトロキシドの形は強磁性的相互作用を示しやすいと言える。

7と**10**は反強磁性的相互作用を示した。それぞれ、singlet-triplet モデルにて解析を行ない、**7**については、 $2J/k_B = -2.19\text{K}$ 、**10**については、 $2J/k_B = -1.21\text{K}$ 、 $\theta = -0.77\text{K}$ と求められた。当研究室ではラジカル部位がカリクスアレーン型のマクロサイクルの主鎖に組み込まれているものを目指しており、合成法としては、ジリチオ化した分子に一当量の亜硝酸エステルを加える方法が考えられる。現在、**5**と**8**を用いてマクロサイクルの合成を試みている。**7**と**10**はこれらのプロトタイプとして金属イオンの配位能、さらには配位による磁気的カップリングの変化を試みている。

14は反強磁性的相互作用 ($\theta = -0.80\text{K}$) を示した。**12**におけるビフェニル部位のベンゼン環同士のねじれ角が 23.8° に対して、**14**のベンゼン環とチオフェン環のねじれ角は 16.8° であり、平面性を高める手段として有効であると言える。また、ESR を用いて安定性を確かめたところ、一週間放置してもほとんど壊れていないことが分かった。このことより、この系に関して言えばチオフェン環はラジカルを安定化させる置換基として有効であると言える。**12**、**14**におけるニトロキシド周りのプロペラ型のねじれによる非平面性は依然として残された問題である。**15**、**16**のような分子が平面性を高める点から見れば有効である。しかし、ラジカル安定性に欠ける可能性もある。現段階では、ラジカル生成に成功しており現在単離を試みている。当日は、これらのラジカル分子の安定性を含め、磁性についても報告する。

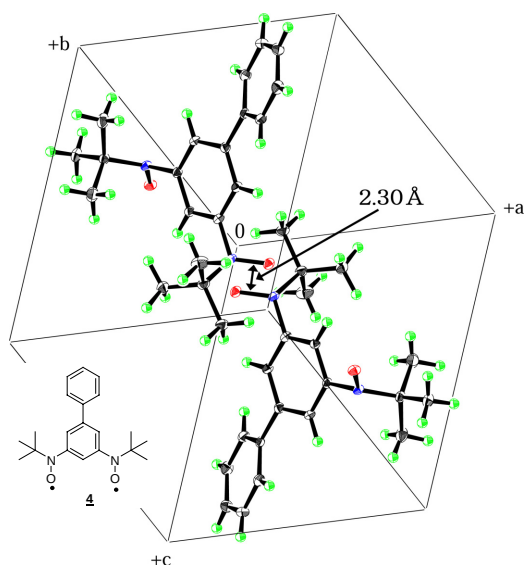


図1. **4**の結晶内におけるNO基の近接

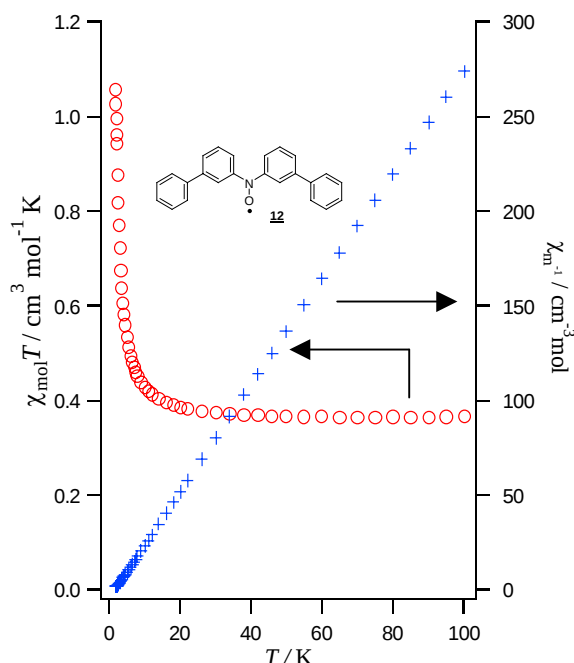
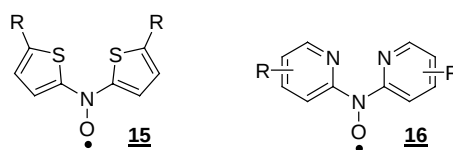


図2. **12**の磁化率の温度変化



参考文献

- 1) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 89 (1999).