

【序論】現在まで純粋な有機分子からなるフェリ磁性体の構築は成功しておらず，なお分子磁性研究の長年の課題とされている．我々は以前，理論的考察から，基底 1 重項 ($S=0$) ビラジカルと 2 重項 ($S=1/2$) ラジカルとの反強磁性的交互 1 次元鎖が，広義のフェリ磁性的な基底状態を取り得ること (一般化フェリ磁性) を提案した^[1]．また，1 次元鎖全体の基底状態は，ビラジカル分子内と分子間の相互作用の大小関係を圧力等の外場によって変化させると，フェリ磁性的高スピン状態と非磁性 (反磁性) 状態との間で相互変換することも理論計算から予想されている^[1]．

この理論計算の結果を実験的に検証するために，図 1 に示したモデル分子錯体を合成した．結晶設計には，クラウンエーテルが選択的にアルカリ金属を捕獲する錯形成力を利用した超分子結晶工学アプローチを用いた．これまでの研究で，フェノキシドビラジカル(1)と 15-crown-5-ether 置換のモノラジカル(2)^[2]との錯体 $[\text{Na}_2]^+1^-$ (図 1) が理論を一部実証する非磁性基底状態を示すことを，磁化率の測定より明らかにした^[3]．本研究では，新たに新奇物質である 18-crown-6-ether 置換のモノラジカル(3)を合成し，新しいモデル錯体としてフェノキシドビラジカル(1)との錯体 $[\text{K}_3]^+1^-$ (図 1) を合成した．錯体の構成要素となるモノラジカルの変化によって，錯体 $[\text{Na}_2]^+1^-$ とは異なる分子間交換相互作用が与えられ，上記の理論の予言する高スピン状態 (フェリ磁性的基底状態) が得られる可能性がある．

【18-crown-6-ether 置換モノラジカル(3)】

18-crown-6-ether 置換モノラジカル(3)を図 2 の方法で合成した．閉殻前駆体は，¹H NMR, ¹³C NMR, 元素分析を用いて同定した．ラジカル(3)の同定は，元素分析，溶液 ESR から行った．室温でのジクロロメタン溶液の ESR スペクトルを図 3 に示す．窒素 ¹⁴N 核の超微細結合定数は $a_N = 0.72$ mT, g 値は $g = 2.0056$ で典型的なニトロニルニトロキシドモノラジカルの値を示した．また，常磁性磁化率 χ_p の温度依存性を図 4 に示す．室温での $\chi_p T$ 値は 0.372 emu K mol⁻¹ であり，純度は 99% であった． χ_p は $T_{\text{max}} = 3.2$ K で極大をとり，Bonner-Fischer モデルを仮定すると T_{max} と J との関係から，分子間に $2J/k_B = -5.1$ K の反強磁性的な交換相互作用が働いていることになる．分子のパッキングに基づく詳細な解析を行うために，現在 X 線結晶構造解析を行なっている．

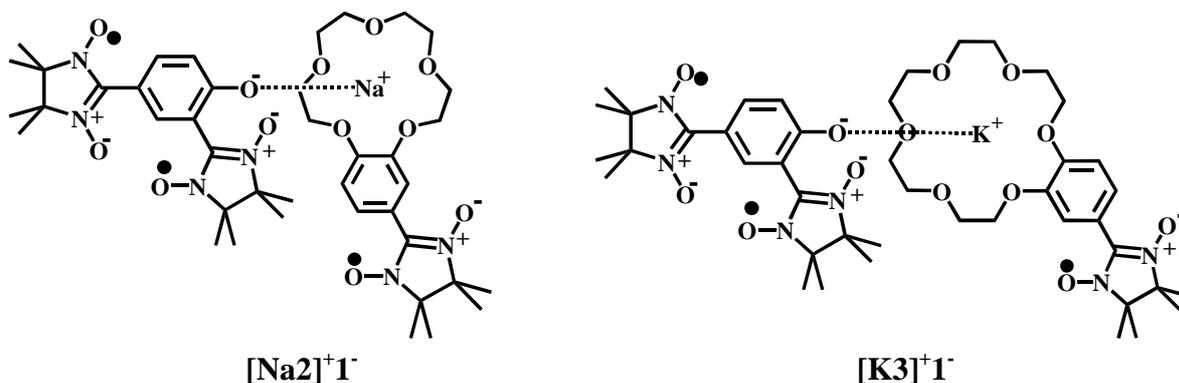


図 1 モデル錯体．

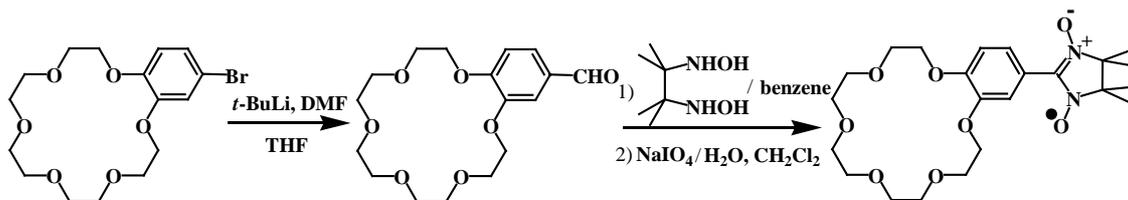


図 2 18-crown-6-ether 置換モノラジカル(3)の合成 .

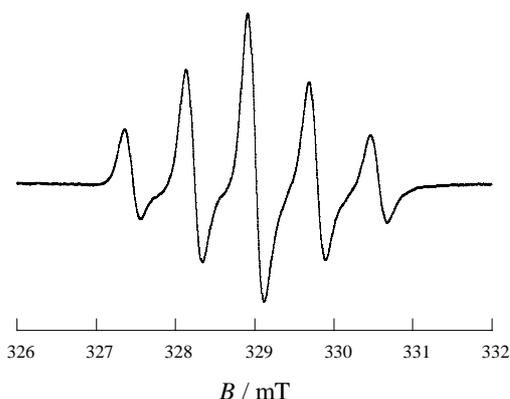


図 3 モノラジカル(3)の ESR スペクトル (ジクロロメタン溶液, 室温) .

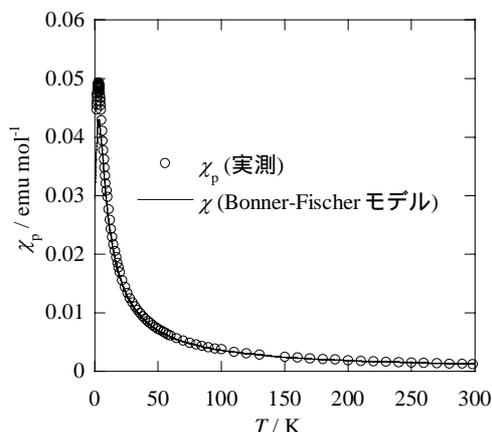


図 4 モノラジカル(3)の磁化率 .

【フェノキシドピラジカルの単純塩(K^+1)】

モデル錯体の構成要素の性質を明らかにするために, フェノキシドピラジカルの単純塩(K^+1)の磁化率を測定した. $\chi_p T$ 値は温度の低下とともに単調に減少した. singlet-triplet モデル

$$\chi_p = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{1}{3 + \exp(-\Delta E / k_B T)} \quad (1)$$

$$\Delta E = E(S = 0) - E(S = 1) \quad (2)$$

にフィッティングさせて分子内交換相互作用 ΔE (3重項と1重項の間のエネルギーギャップ)を見積もった結果, $\Delta E/k_B = -7.0 \text{ K}$ となった. この結果は, 単純塩(K^+1)の凍結溶液 ESR 禁制遷移の強度 I_{ESR} の温度変化から見積もった $\Delta E/k_B \sim -10 \text{ K}$ ^[4]とほぼ対応しており, 分子内の交換相互作用が反強磁性的なものであることが確かめられた. なお, フェノキシドピラジカルのナトリウム塩(Na^+1)では, 凍結溶液 ESR の実験から, $\Delta E/k_B \sim -2.7 \pm 1.3 \text{ K}$ であることがわかっている^[3]. ピラジカル分子内の交換相互作用の大きさの違いが, 錯体形成後の分子集合系のスピン状態に影響を与えるものと思われる.

上記の構成分子を用いて, $[\text{Na}2]^+1$ と同様の方法で, 新奇なモデル錯体 $[\text{K}3]^+1$ を合成した. 現在, 錯体の結晶構造解析, ESR スペクトルと磁化率の測定を行なっている. $[\text{Na}2]^+1$ と $[\text{K}3]^+1$ との磁性と構造の相違点を議論する予定である.

【参考文献】

- [1] D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2932 (2001).
- [2] M. Fettouhi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 365 (2001).
- [3] Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **22**, 1817(2003).
- [4] S. Hase, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **20**, 1403(2001).