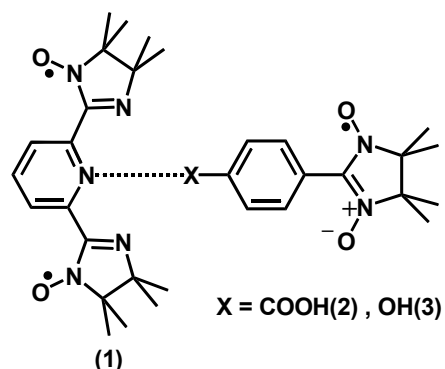


超分子化学アプローチによる有機フェリ磁性体の構築と磁氣的性質

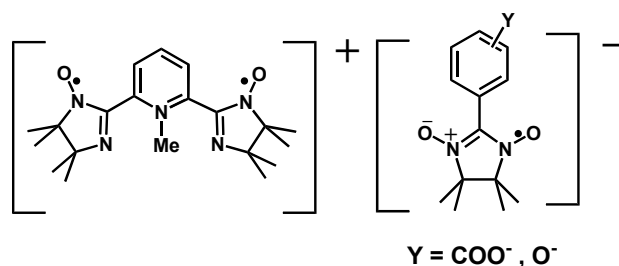
(阪市大院理¹・科技団さがけ²)

○早川健一¹・伊瀬智章^{1,2}・塩見大輔^{1,2}・佐藤和信¹・工位武治¹

有機フェリ磁性体を構築するための大きな問題点として分晶化がある。分晶化を避け、異なるスピン量子数を持つ有機ラジカル（たとえば、モノラジカル ($S = 1/2$) とビラジカル ($S = 1$)）を共結晶化させる方法として、超分子化学アプローチがある。これは、選択的な分子間引力（水素結合やイオン電荷によるクーロン力）によって異種成分を連結する方法である（図 1）[1]。現在までのところ、水素結合やイオン電荷によるビラジカルとモノラジカルの共結晶化の試みは、一部報告例があるが[2]、結晶構造まで確定した成功例はない。



(a)水素結合アプローチ。



(b)有機塩アプローチ（イオン電荷によるクーロン力）。

図 1 ビラジカルとモノラジカルの共結晶化。

本研究では、ピリジンの 2,6-位にイミノニトロキシドを導入したビラジカル(1)と安息香酸(2)もしくはフェノール(3)置換のニトロニルニトロキシドモノラジカルを水素結合によって連結する方法を試みた(図 1a)。

ピリジン置換イミノニトロキシドビラジカル(1)は、対応するジアルデヒドから 3 段階で合成した（図 2）。

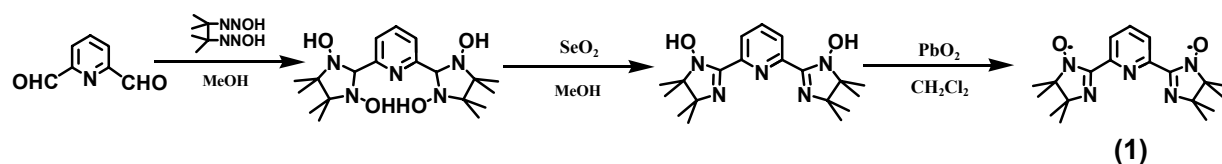


図 2 ピリジン置換イミノニトロキシドビラジカル(1)の合成。

ビラジカル **1** の磁化率を図 3 に示す。分子間の平均場 θ を取り入れた Singlet-Triplet モデル

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

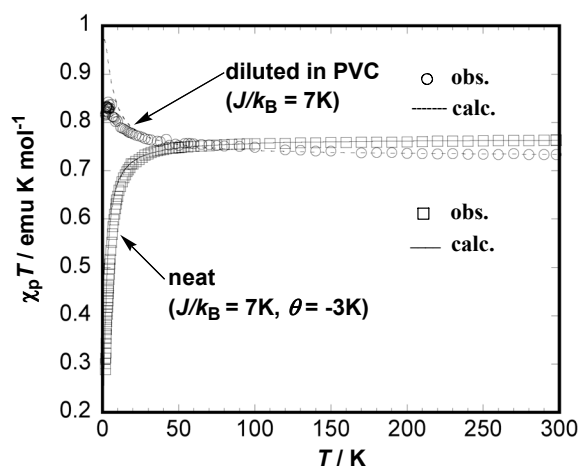


図 3 ビラジカル(**1**)の磁化率 ($\chi_p T$ - T プロット)。

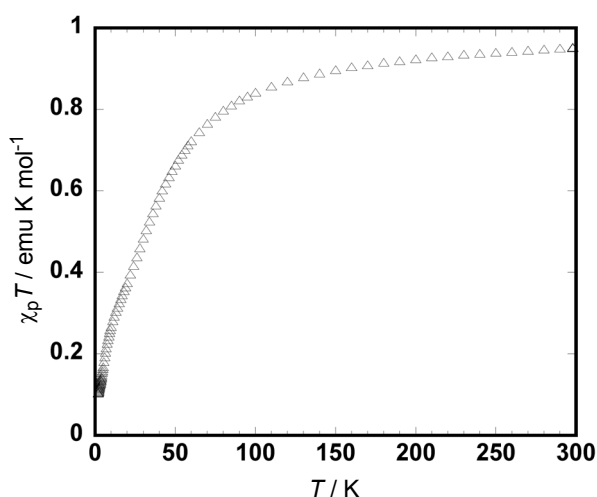


図 4 分子錯体 **1-2** の磁化率 ($\chi_p T$ - T プロット)。

により、分子内の交換相互作用は $2J/k_B = +14$ K、分子間相互作用は $\theta = -3$ Kであることがわかった。分子内の交換相互作用が強磁性的であることは、PVC（ポリ塩化ビニル）による固相希釈系の実験（図 3）から確かめられた。ビラジカル(**1**)は、超分子フェリ磁性体の構成要素として用いることができることがわかった。

ビラジカル(**1**)と安息香酸置換モノラジカル(**2**)との共結晶体（分子錯体 **1-2**）は、エタノール溶液からの再結晶により得られた。元素分析から、組成は 1:1 であることがわかった。磁化率の測定結果を図 4 に示す。室温（300 K）での $\chi_p T$ の値は、分子錯体 1 モル（ $S = 1/2$ スピン 3 モル）の高温極限の予測値（1.13 emu K mol⁻¹）を下回っており、分子間の反強磁性相互作用がかなり大きいことを示唆する。また、20 K 付近で $\chi_p T$ の減少が一旦鈍って停留値をとっている。これらの結果は、ビラジカル(**1**)の磁化率（図 3）とモノラジカル(**2**)の磁化率[3]の単純な和では説明できない。現在、X 線結晶構造解析を行なっている。

フェノール置換モノラジカル(**3**)による水素結合アプローチと、有機塩アプローチによる共結晶化を現在進めている。

[1] D. Shiomi, K. Ito, M. Nishizawa, S. Hase, K. Sato, T. Takui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 99(1999).

[2] 伊瀬智章・石田尚行・野上隆、第 76 春季年会 4C538(1999)

[3] K. Inoue, H. Iwamura, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 551(1993).