

3A04 一般化フェリ磁性を目指したイミノニトロキッドおよびニトロニルニトロキッドトリラジカル化合物の合成と磁性

(阪市大院理¹・科学技術振興機構さきがけ²) 伊瀬 智章^{1,2}, 塩見 大輔^{1,2}, 佐藤 和信¹, 工位 武治¹

【序】我々はこれまでに、基底一重項ピラジカル($S = 0$)と二重項モノラジカル($S = 1/2$)の交互集積系(図1)では、ピラジカル分子内(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、分子集合系全体の基底スピン状態が高スピン(フェリ磁性状態)にも低スピン(非磁性状態)にもなり得ることを理論計算から予測してきた(一般化フェリ磁性理論[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、基底一重項の π ピラジカル部位とモノラジカル部位がエステル架橋されたトリニトロニルニトロキッドラジカル化合物(p -triNN(1))及びトリイミノニトロキッドラジカル化合物(p -triIN(2))を設計した(Scheme 1)。

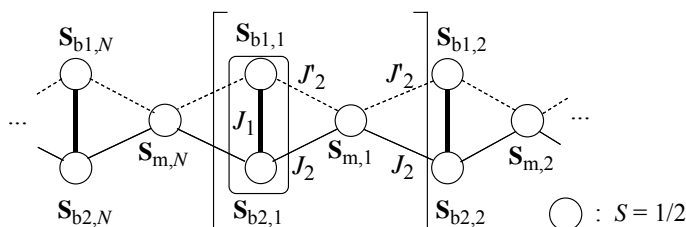


図1. ピラジカル - モノラジカル交互 1次元鎖のスピンハミルトニアン

がエステル架橋されたトリニトロニルニトロキッドラジカル化合物(p -triNN(1))及びトリイミノニトロキッドラジカル化合物(p -triIN(2))を設計した(Scheme 1)。 σ 結合によって π ピラジカル部位とモノラジカル部位を連結することで、トリラジカル分子内のピラジカル部位 - モノラジカル部位間の交換相互作用($J(\sigma)$)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 π ピ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。これらのトリラジカル分子が、図2に示したように結晶中で 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(J_{AF})により一般化フェリ磁性鎖が構築される可能性がある。

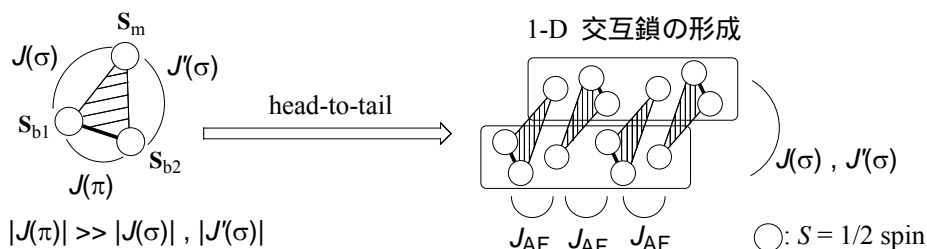
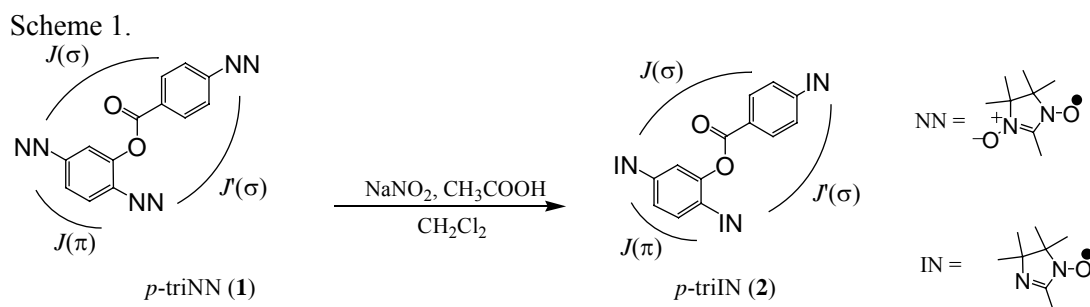


図2. 単成分フェリ磁性アプローチの模式図

【結果と考察】トリラジカル分子が持つ二つの磁氣的相互作用、すなわちエステル結合を通じたビラジカル部位とモノラジカル部位の間の相互作用 $J(\sigma)$ とビラジカル部位内の相互作用 $J(\pi)$ の大きさを見積もるために、トリラジカル **1** をポリ塩化ビニル (PVC) 中に分散させたサンプルを用いて磁気測定を行った (図 3)。室温における $\chi_m T$ の測定値は $1.04 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ であり $S = 1/2$ スピン 3 mol 分の値よりわずかに小さい値をとった。温度が下がるに従い $\chi_m T$ の値は減少していき、10 K 以下で $S = 1/2$ スピン 1 mol 分の値 ($0.37 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$) で停滞値をとった。3 スピンモデル (図 2 左)

$$H = -2J(\sigma)\mathbf{S}_{b1} \cdot \mathbf{S}_m - 2J'(\sigma)\mathbf{S}_{b2} \cdot \mathbf{S}_m - 2J(\pi)\mathbf{S}_{b1} \cdot \mathbf{S}_{b2} \quad (1)$$

による解析の結果 ($J(\sigma) = J'(\sigma)$ と仮定した) $2J(\sigma)/k_B = -0.01 \pm 0.01 \text{ K}$, $2J(\pi)/k_B = -70 \pm 0.3 \text{ K}$ を得た。 $|J(\sigma)| \ll |J(\pi)|$ であることから、設計したトリラジカル分子が一般化フェリ磁性を目指すためのよいビルディングブロックとなりうることを示された。

トリラジカル化合物 **1** 及び **2** の多結晶サンプルによる磁気測定結果を図 4 に示す。測定温度領域 (1.9 ~ 298 K) では、一般化フェリ磁性理論で予想されるフェリ磁性的挙動は見られなかった。**1** では、10 K 以下において $S = 1/2$ スピン 1 mol 分の値とほぼ一致する値 ($0.39 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$) で停滞値をとることより、分子間の相互作用は弱いと考えられる。一方、**2** では、この $S = 1/2$ スピン 1 mol 分の値を下回るという一般化フェリ磁性における非磁性状態を示唆する挙動を示した。現在、X 線結晶構造解析を行い、結晶中における磁氣的ネットワークについての考察を行っている。発表では化合物 **1** 及び **2** の ESR スペクトルの温度変化と結晶構造より磁氣的挙動についての詳細な議論を行う予定である。

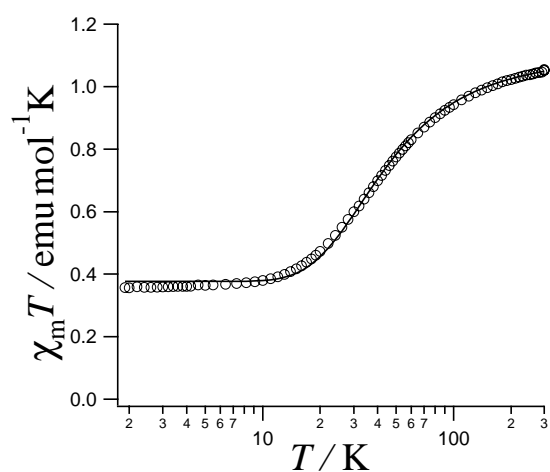


図 3 トリラジカル **1** (PVC 希釈サンプル) の $\chi_m T$ の温度依存性 (○)。実線は 3 スピンモデル (式 1) による計算曲線を示す。

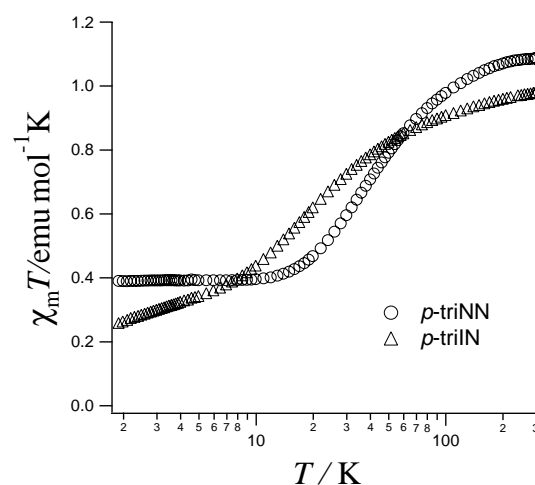


図 4. トリラジカル **1** (○) 及び **2** (△) (多結晶サンプル) の $\chi_m T$ の温度依存性。

[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).