

3A05 イオン電荷を有する基底 3 重項ニトロキシドピラジカルによる超分子有機フェリ磁性体の構築とその磁氣的性質

(阪市大院理¹・科学技術振興機構さきがけ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に克服すべき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もつ分子同士を共結晶化させる手段として、超分子化学アプローチがある。超分子化学アプローチとは、異種分子間を選択的な分子間引力、例えば水素結合(図 1)やイオン電荷によるクーロン力(図 2)で連結する方法である。ここでは、超分子有機フェリ磁性体モデルとして、ピラジカル($S=1$)とモノラジカル($S=1/2$)を用いたモデル分子系を考えた。

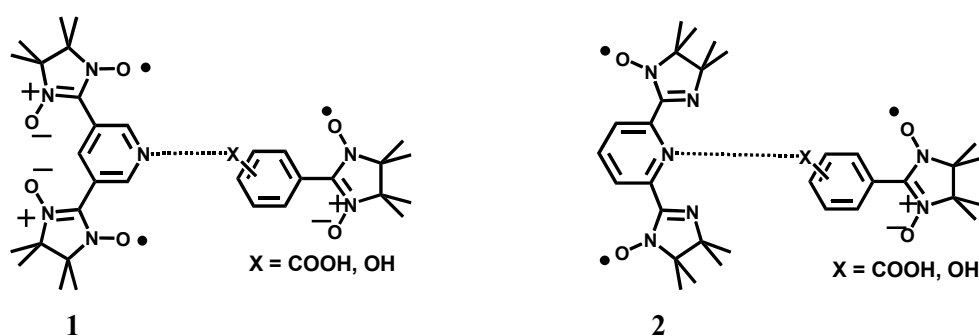


図 1. 水素結合アプローチ.

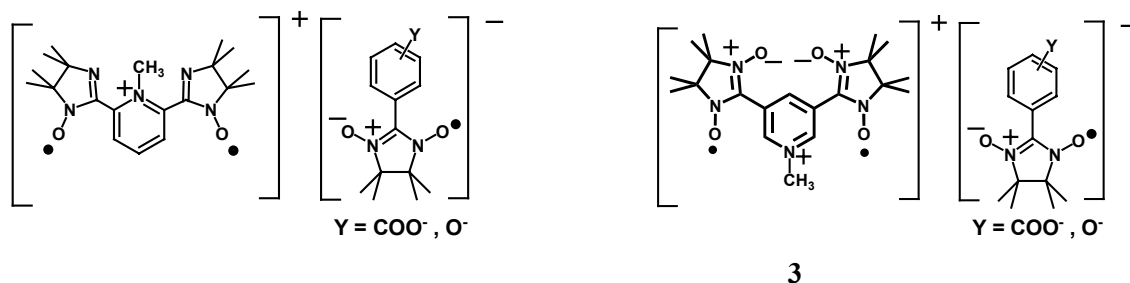
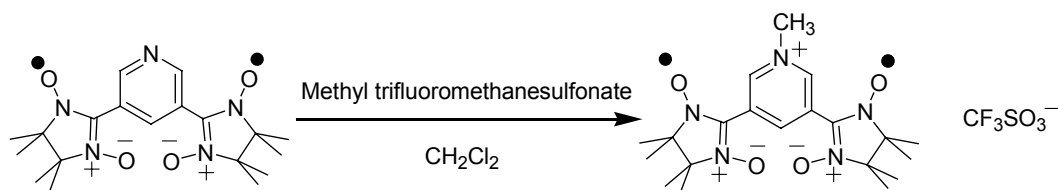


図 2. 有機塩アプローチ (イオン電荷によるクーロン力).

これまでの研究で、ピリジンの 3,5 位にニトロニルニトロキシドを導入したピラジカル **1** および、ピリジンの 2,6 位にイミノニトロキシドを導入したピラジカル **2** を合成し、磁化率測定により分子内の交換相互作用は強磁性的であり、超分子有機フェリ磁性体の構成要素となることが分かっている[1, 2]。今回、正電荷と $S=1$ スピンを併せ持つカチオンピラジカル **3** (Scheme1)を有機塩アプローチの building block として新たに設計・合成し、その磁氣的性質を



Scheme 1. カチオンピラジカル **3** の塩の合成

調べた。

カチオンビラジカル **3** の塩は、中性ビラジカル **1** を *N*-メチル化することによってスルホン酸塩[3(CF₃SO₃)]として得られた。[3(CF₃SO₃)]を PVC(ポリ塩化ビニル)中に分子分散させて測定した磁化率(図 3(a))から、分子内の交換相互作用は強磁性的であることが分かった。Singlet-Triplet モデルによる解析(図 3(a)の実線)から、交換相互作用は $2J/k_B = 33.2 \text{ K}$ となった。この結果から、カチオンビラジカル **3** 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分かった。また、結晶の磁化率測定(図 3(b))から分子間の交換相互作用も強磁性的であることがわかった。

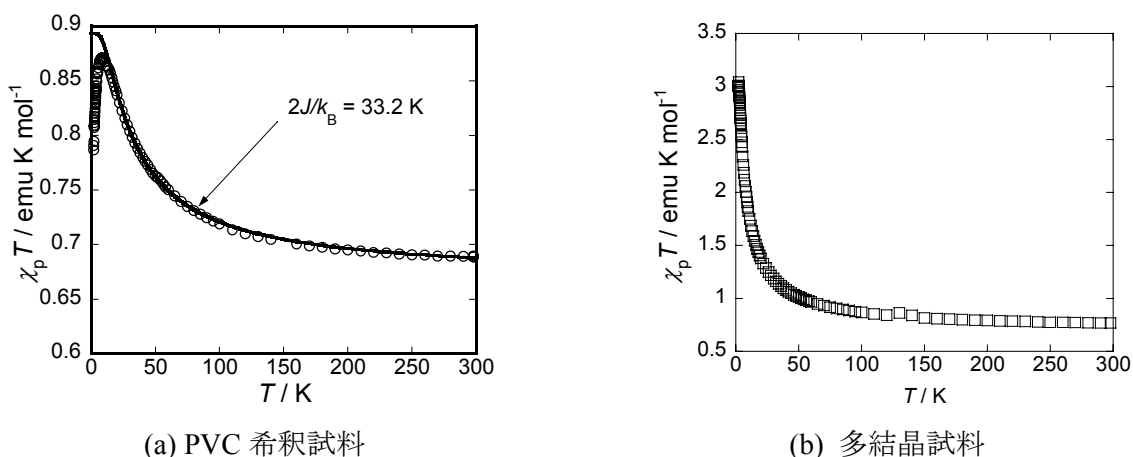


図 3.カチオンビラジカル塩[3(CF₃SO₃)]の磁化率

X線結晶構造解析から得られた結晶構造(図 4)から、現在詳細な磁化率の解析を行っている。現在、今回得られたカチオンビラジカル **3** と、アニオン化させた安息香酸もしくはフェノール置換ニトロニルニトロキシドモノラジカルとの有機塩を合成中である。

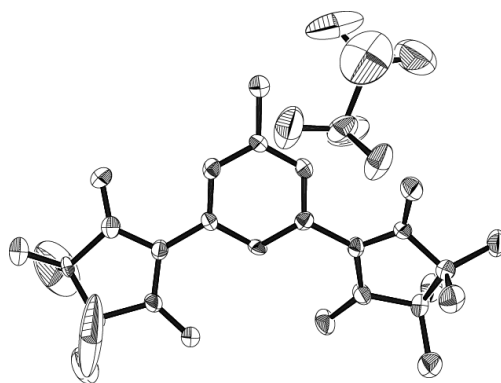


図 4. カチオンビラジカル塩[3(CF₃SO₃)]の分子構造

(monoclinic *P*21/a, *Z* = 4, *a* = 11.460(4) Å, *b* = 19.838(6) Å, *c* = 12.628(4) Å, β = 96.045(4))

- [1] 早川健一・伊瀬智章・塩見大輔・佐藤和信・工位武治 第 84 春季年会 2A3-04(2004).
- [2] 早川健一・塩見大輔・佐藤和信・工位武治 第 83 春季年会 3J4-50(2003).