

3A06 単成分有機フェリ磁性体のモデルとなるイミノニトロキシドトリラジカルの合成と磁性

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

【序】

我々は以前、大きさの異なるスピンを担うラジカル分子を化学結合（共有結合）で連結させることによって、フェリ磁性分子集合系を構築しようとする単成分有機フェリ磁性アプローチを提案した(図 1(a))[1]. このアプローチは、フェリ磁性体構築の最大の問題点である、大きさの異なるスピンを持つ異種分子の共結晶化を、単成分化によって達成する画期的な方法である $S = 1$ の π ビラジカルと $S = 1/2$ のモノラジカルを結ぶ σ 結合を介した交換相互作用 $J(\sigma)$ を、ビラジカル内の π 共役系を介した交換相互作用 $J(\pi)$ に比べて十分に小さくすることにより、1 分子内に 2 つの磁気的自由度を共存させることができる(図 1(b)). トリラジカル分子が結晶中で head-to-tail 型に配列すれば、ビラジカル-モノラジカルの交互 1 次元鎖が構築できる. 分子間相互作用 J_{AF} が反強磁性的ならば 1 次元フェリ磁性鎖が構築できる可能性がある(図 1(c)).

本研究では、この単成分有機フェリ磁性体の building block としてイミノニトロキシドトリラジカル 1 を設計・合成した. トリラジカル 1 は、分子骨格（1,3,5-置換ベンゼン骨格）の対称性が高いために、結晶中で head-to-tail 型の分子配列になる可能性が高く、フェリ磁性的 1 次元鎖の構築に都合が良い. また、1 のビラジカル部分の交換相互作用 $J(\pi)$ を見積もるために、1 の π モノラジカル部を NO_2 基で置き換えたビラジカル 2 を合成した. 固体の磁化率と X 線構造解析の結果から、トリラジカル 1 とビラジカル 2 の磁気的性質について議論する.

【1,3,5-置換イミノニトロキシドビラジカル 2】

ビラジカル 2 は、対応するニトロニルニトロキシドビラジカルを、亜硝酸ナトリウム-酢酸中で攪拌することにより合成した. 2 をポリ塩化ビニル中に分子分散させたフィルムを作成し、その磁化率を測定した. 磁化率解析の結果から、ビラジカル部の分子内交換相互作用は

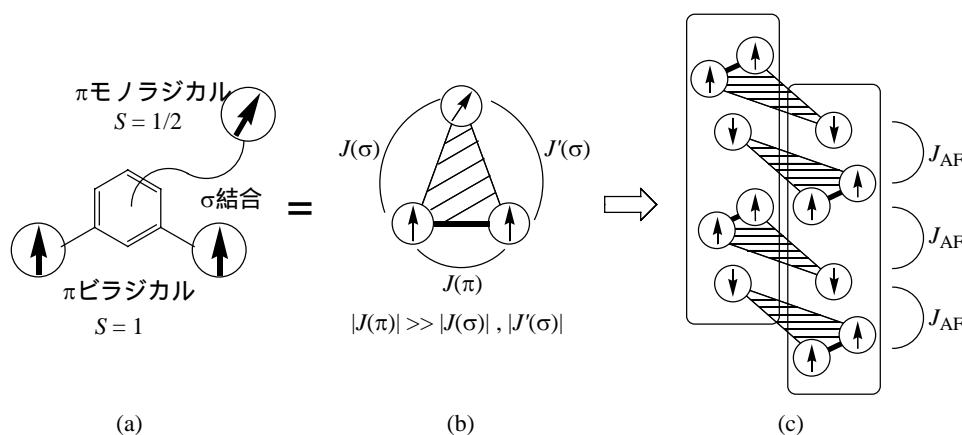


図 1. 単成分有機フェリ磁性モデル. (a) σ (弱)結合により連結された 2 つの磁気的自由度を持ったトリラジカル. (b) 分子内交換相互作用の関係. (c) ビラジカル-モノラジカル間に働く反強磁性的交換相互作用 J_{AF} による 1 次元フェリ磁性鎖.

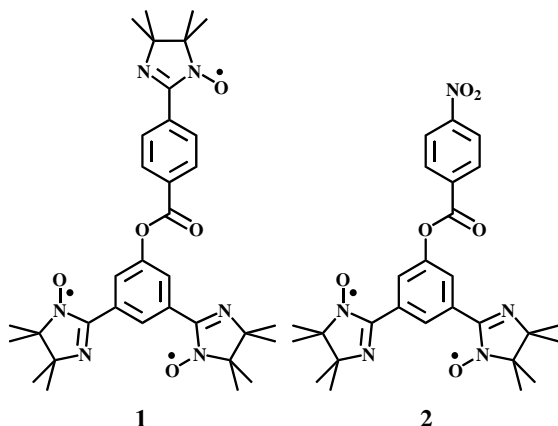


図 3 . 単成分有機フェリ磁性体のモデルとなるトリラジカル 1 とピラジカル 2.

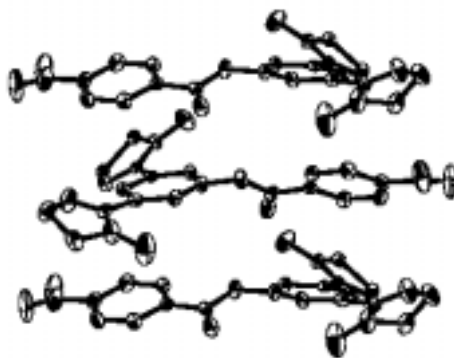


図 4 . ピラジカル 2 の head-to-tail 型分子配列 (b 軸方向). 水素原子とメチル基は省略している .

$2J(\pi)/k_B = \sim 5$ K と決定し, 2 は基底 3 重項状態をとることが分かった. また, 2 は単結晶 X 線構造解析 (monoclinic, $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 17.05$ Å, $b = 7.457$ Å, $c = 21.61$ Å, $\beta = 108.92^\circ$) の結果, 当初の分子設計の狙いどおり, b 軸方向に head-to-tail 型に並んだ交互 1 次元鎖を形成した(図 4).

【1,3,5-置換イミノニトロキシドトリラジカル 1】

トリラジカル 1 は, 開殻前駆体であるニトロニルニトロキシドトリラジカル[2]を, 2 と同様に亜硝酸ナトリウム - 酢酸で処理することにより得られた. 1 の同定は, 元素分析, 質量分析, 単結晶 X 線構造解析により行った. 図 5 に, 1 の無秩序配向単結晶試料の磁化率の温度変化を示す. $\chi_p T$ 値は, 室温から温度の低下とともに増加し, 3 K 付近で極大をとり, その後急激に減少した. 室温から 1.9 K までの測定温度領域では, フェリ磁性特有の $\chi_p T$ の極小は見られなかった. また, 単結晶 X 線結晶構造解析(triclinic, $P\bar{1}$)から, 1 は head-to-tail 型のダイマーを形成しており, ダイマーと溶媒分子(ジクロロメタン)とが交互に並んだ構造をとっていることがわかった. しかし, R 因子が十分に下がっておらず, 原子間距離や 2 面角などの細かい議論はできていない. 精度の良い構造データを得るために, 単結晶を作成中である. 発表ではトリラジカル 1 の分子配列に基づくモデルによる詳細な磁化率の解析結果について報告し, 1 次元フェリ磁性発現の可能性について議論する.

[1] D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Takeda, and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 11823 (2001).

[2] (a) 兼田千佳, 伊瀬智章, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 分子構造総合討論会, 1Ap02(2003). (b) 兼田千佳, 伊瀬智章, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 第 84 春季年会, 2A3-03(2004).

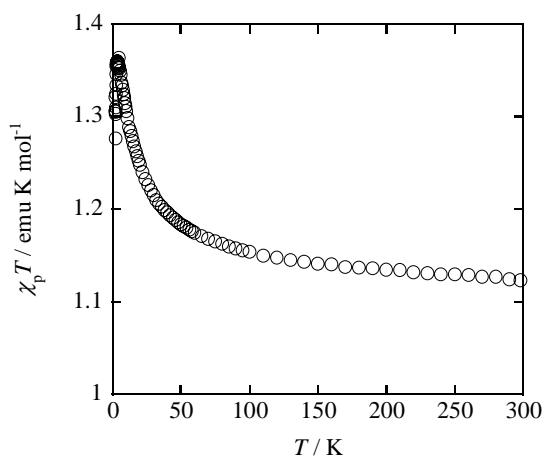


図 5 . トリラジカル 1 の磁化率の温度変化($\chi_p T$ vs. T プロット).