

3E13

単成分有機フェリ磁性アプローチに基づく新奇なニトロニルニトロキシドトリラジカルの構造と磁性

(¹阪市大院理, ²科学技術振興機構さきがけ) ○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(図 1(c), (d)), ビラジカル-モノラジカルの交互 1 次元鎖が構築できる. head-to-tail 型配列は, (c)のように最近接 2 分子のみに限定される「入れ子」型になる場合と, (d)のように集合系全体にわたる場合が考えられるが, いずれの場合も, 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. 我々の以前の研究で, 単成分有機フェリ磁性アプローチにより合成したニトロニルニトロキシドトリラジカルは, 入れ子型(図 1(c))の分子配列を持ち, フェリ磁性的な短距離秩序を示した[1].

本研究では, この単成分有機フェリ磁性体の building block として新奇なニトロニルニトロキシドトリラジカル *p*-triNN (1) 及び *m*-triNN (2) を設計・合成した(図 2). *p*-triNN (1) は, 分子骨格の対称性が高いため(骨格が二等辺三角形に近い)に, 結晶中で head-to-tail 型の分子配列(図 1(d))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と考えられる. 固体の磁化率と X 線構造解析から, トリラジカル *p*-triNN (1), *m*-triNN (2) の磁気的性質を調べた.

【実験】

フェノール置換ジアルデヒド体と, 対応する benzylbromide 置換モノアルデヒド体から, トリアルデヒド体を合成した. トリアルデヒド体から, Ullmann らの方法[2]により, ニトロニルニトロキシドトリラジカル *p*-triNN (1), *m*-triNN (2) を合成した. ビラジカル部内の分子内交換相互作用 $J(\pi)$ は, 別途合成したフェノール置換ニトロニルニトロキシドビラジカルの磁

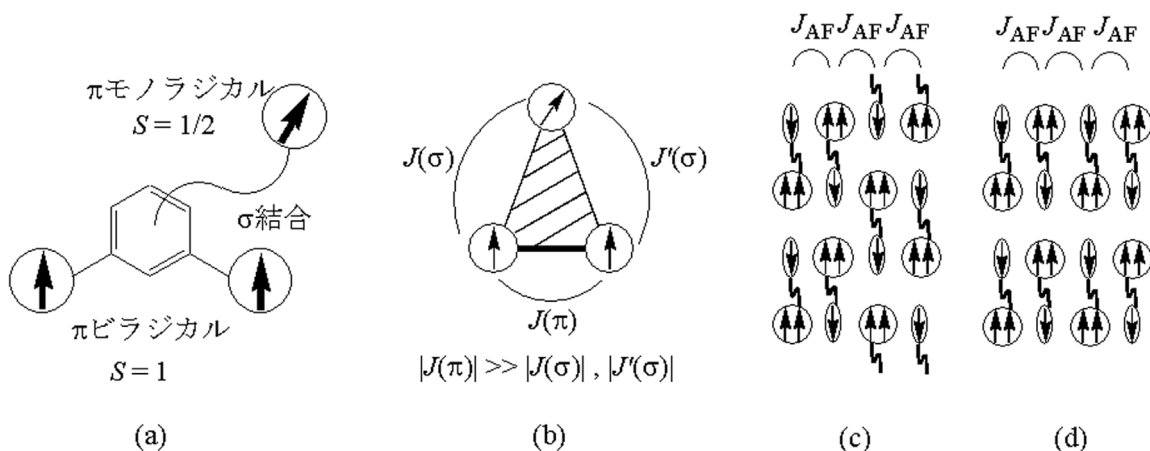


図 1. 単成分有機フェリ磁性モデル. (a) σ (弱)結合により連結された 2 つの磁気的自由度を持ったトリラジカル. (b) 分子内交換相互作用の関係. (c), (d) ビラジカル-モノラジカル間に働く反強磁性的交換相互作用 J_{AF} による 1 次元フェリ磁性鎖.

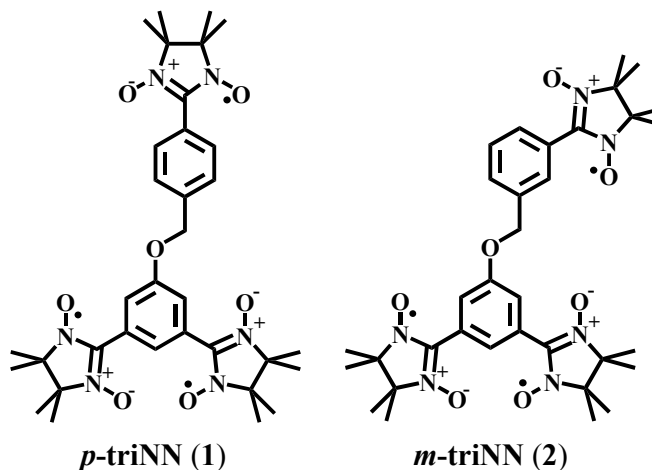


図 2. 単成分有機フェリ磁性体のモデルとなるトリラジカル *p*-triNN (1), *m*-triNN (2).

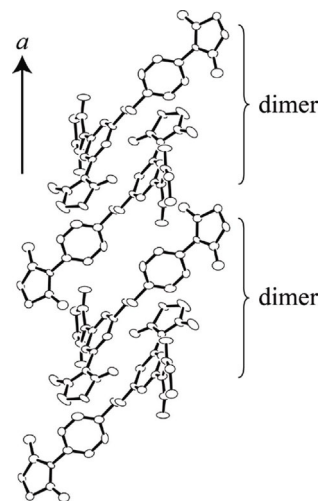


図 3. *p*-triNN (1)の *a* 軸方向への分子のパッキング(メチル基と水素原子を省略).

化率から, $J(\pi)/k_B = 12.5$ K であり, ビラジカルの基底状態は 3 重項であることが分かっている[3].

【*p*-triNN (1)】

図 3 に, *p*-triNN (1)の *a* 軸方向の分子のパッキング(単斜晶系, $P2_1/a$)を示す. *p*-triNN (1)は, 分子設計の狙い通りに, head-to-tail 型のダイマーが交互に並んだ 1 次元鎖構造を取った. しかし, 磁気的な相互作用に寄与する近接はダイマー内のみに限られ, フェリ磁性的 1 次元鎖は構築されていない. 図 4 に, *p*-triNN (1)の固体の磁化率を示す. head-to-tail 型のダイマーによる 6 スピクラスターのモデル(図 4 の挿入図)によって, 実測の $\chi_p T$ の温度変化を再現した. 分子内の交換相互作用 $J(\pi), J(\sigma)$ は, 固相希釈状態で別途測定した磁化率の解析から決定した. *p*-triNN (1)には, 予備的な X 線構造解析から, 上記の $P2_1/a$ 相のほかにも構造多形が存在することがわかっている. 発表ではトリラジカル *p*-triNN (1)の多形についても, 結晶構造に基づくモデルによる詳細な固体の磁化率の解析結果について報告し, フェリ磁性発現の可能性について議論する.

【*m*-triNN (2)】

m-triNN (2)は, クロロホルム-ヘキサンの液-液拡散法で単結晶(板状)を得た. 現在, 詳細な X 線結晶構造解析と, 固体の磁化率測定を行っている. また, 分子内交換相互作用 $J(\pi)$ 及び $J(\sigma)$ を調べるために, 希釈状態での磁化率の測定を行っている.

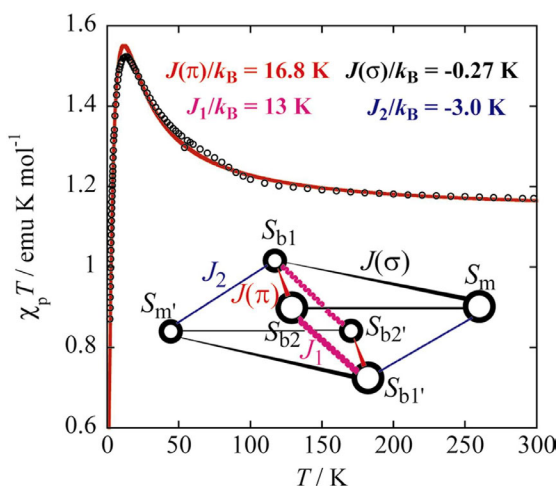


図 4. *p*-triNN (1)の固体の磁化率 ($\chi_p T$ 対 T プロット). 実線は 6 スピクラスターモデルによる計算値を示す.

- [1] D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Takeda, and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11823 (2001).
- [2] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, J. H.D, G. B. Boocock, and R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7049 (1972).
- [3] K. Kamiyama, D. Shiomi, S. Hase, M. Nishizawa, K. Sato, M. Kozaki, K. Okada, and T. Takui, *Appl. Magn. Reson.*, **19**, 45 (2000).