

基底 3 重項ニトロキシドビラジカルを構成要素とする超分子有機錯体の構造と磁性

(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

【序論】

有機フェリ磁性体結晶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、例えば水素結合やイオン電荷によるクーロン力で連結する方法である。本研究では、超分子有機フェリ磁性体モデルとして、ビラジカル($S=1$)とモノラジカル($S=1/2$)を用いたモデル分子系を設計・合成し(図 1(a): 水素結合アプローチ, 図 1(b): クーロン力(有機塩)アプローチ), それらの磁氣的性質を調べた。

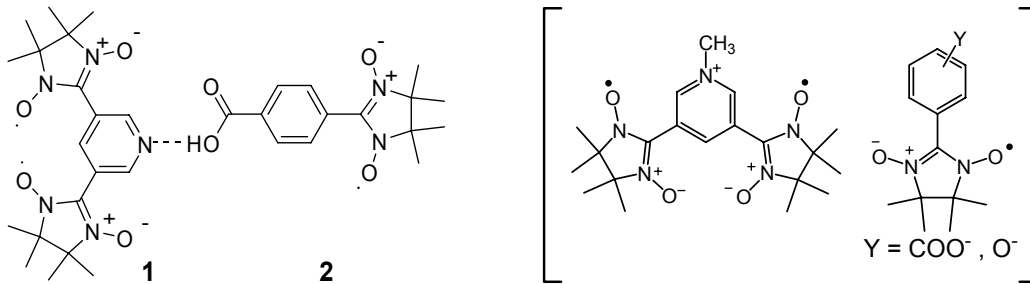


図 1. 水素結合アプローチ (a) と有機塩 (クーロン力) アプローチ (b) のモデル物質

【結果と考察】

基底 3 重項($S=1$)のピリジン置換ニトロニトロキシドビラジカル **1** と安息香酸置換ニトロニトロキシドモノラジカル **2** ($S=1/2$) から, 超分子有機錯体 **3** を合成し, その構造および磁氣的性質を調べた[1]。X 線結晶構造解析から, **1** と **2** は錯体結晶中で OH-N 型の水素結合を形成していることがわかった (水素結合長 OH-N = 2.656(4) Å)。超分子有機錯体 **3** の多結晶試料の磁化率を図 2 に示す。室温(300 K)での χT 値は $S=1/2$ スピン 3 mol 分に相当する

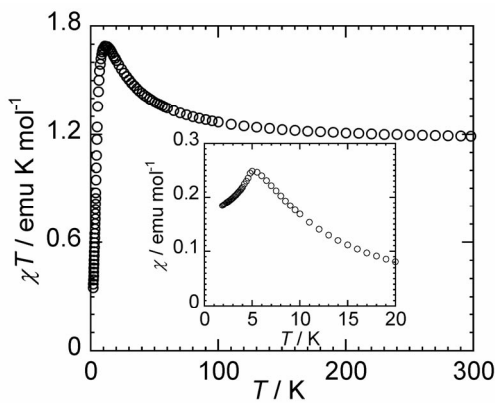


図 2. 錯体 **3** の多結晶試料の磁化率

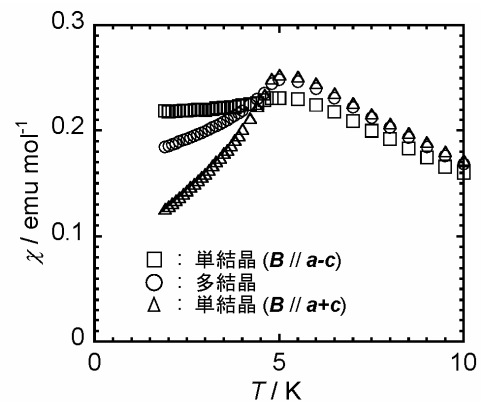


図 3. 錯体 **3** の単結晶の異方性磁化率

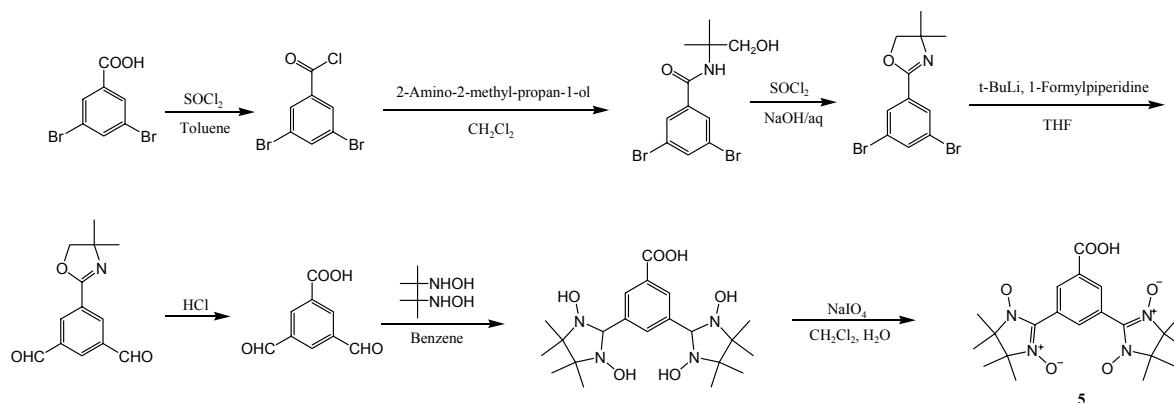
値であった。 χT 値は温度の低下とともに一旦増加し 11 K で極大をとった後、減少に転じた。 χT の増加は、分子間の交換相互作用のうち最も大きなものが強磁性的であることを示している。また、低温での減少は、より小さな反強磁性相互作用の存在を示している。多結晶試料の χ 値 (図 2 の挿入図) は、5 K で鋭い極大を取った後、減少に転じた。この χ 値の極大は反強磁性相転移に特徴的なものである。反強磁性的相転移を確かめるため、単結晶の磁化率測定を行った(図 3)。5 K 以下で反強磁性相転移に典型的な磁化率の異方性が得られ、超分子有機錯体 **3** はネール温度を $T_N = 5$ K とする反強磁性相転移を起こしていることが分かった。

三次元的なフェリ磁性磁気相転移を起こすには、結晶中のすべての方向でスピンの大きさの異なる分子同士が最近接になることが最低限の必要条件である。超分子有機錯体 **3** では、ビラジカル **1** 同士およびモノラジカル **2** 同士が最近接になり、同じ大きさのスピンの隣り合う部分が生じており、差し引き分のスピンによる磁化が消失してしまった[1]。これが、**3** がフェリ磁性体にならなかった原因である。

平面性が高く二等辺三角形に近い外形をもつ分子は head-to-tail 型の交互配列を形成しやすいことが、他のニトロニルニトロキシド誘導体の研究で分かっている。錯体 **3** でも、水素結合分子対 **1+2** は平面性の高い二等辺三角形型の構造をとっており、二等辺三角形型の超分子同士の head-to-tail 型の交互配列は局所的には実現していた[1]。そこで、ピリジンと安息香酸との水素結合による二等辺三角形型の超分子として、錯体 **3** とは酸—塩基とスピン多重度の組み合わせにおいて異なる超分子有機錯体 **4** を設計した。構成要素である安息香酸置換ニトロニルニトロキシドビラジカル **5** は既知物質であるが[2]、本研究では Scheme 1 に示すような改良法で合成した。現在、超分子有機錯体 **4** を合成中である。

[1] K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9195-9197(2005).

[2] K. Kamiyama, D. Shiomi, S. Hase, M. Nishizawa, K. Sato, M. Kozaki, K. Okada, and T. Takui, *Appl. Magn. Reson.*, **19**, 45-57(2000).



Scheme 1. 安息香酸置換ビラジカル **5** の合成

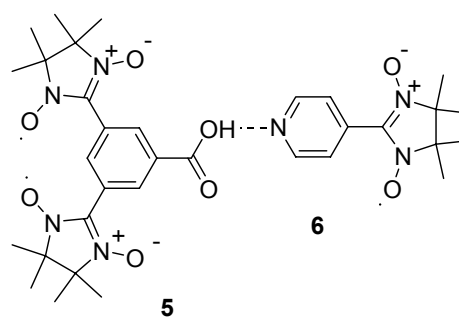


図 4. ビラジカル **5** とモノラジカル **6** からなる超分子有機錯体 **4**