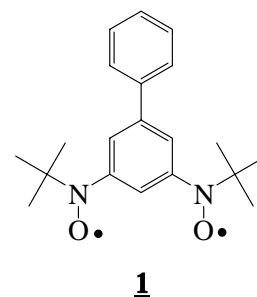


## 4E02 基底三重項ビラジカルを配位子とした金属錯体の構造と磁性

(電通大量子物質) 西巻裕和・黒川源太郎・石田尚行・安井正憲・野上 隆

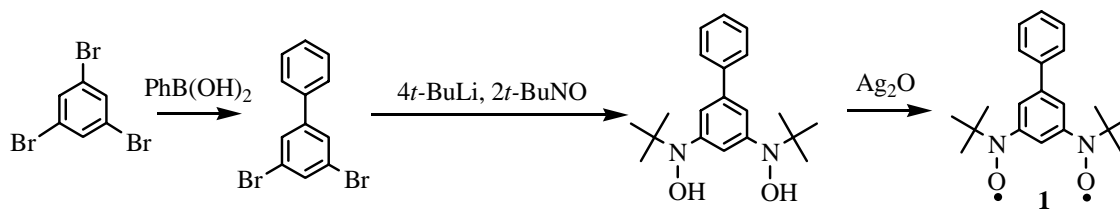
【序】当研究室では *m*-phenylene 架橋ビラジカル種が高スピン分子を与えると考え研究を進めてきた。以前に我々は、biphenyl-3,5-diyl bis(*t*-butyl nitroxide)(**1**)がラジカル中心同士で非常に近接した一次元鎖構造を形成し、そのため室温でも実質的に反磁性を示すほど分子間相互作用が強いということを報告してきた<sup>1)</sup>。今回我々は、**1**の昇温、降温過程における磁性の変化を検討した。また、この物質を配位子に用いて **1**と金属イオン(M(hfac)<sub>2</sub>)を1対1の組成で混ぜ合わせるにより、一次元鎖状錯体の合成を目指した。例えば Zn(hfac)<sub>2</sub>のような反磁性イオンを用いると **1**が基底三重項分子であるかどうかの確認を行うことができる。一方、Mn(hfac)<sub>2</sub>のような常磁性イオンを用いると **1**のスピン( $S=1$ )と金属のスピンを交互配置したフェリ磁性物質の開発へ展開できる。



### 【実験】

#### ・配位子の合成

既報の合成法に従いオレンジ色の結晶を合成した。また、別の結晶形として濃赤色の結晶を種結晶法にて合成した<sup>2)</sup>。この相の X 線結晶構造解析結果を図 1 に示す。



#### ・金属錯体の合成

Mn(hfac)<sub>2</sub>を *n*-ヘプタンで共沸脱水し、脱水エーテルを加えて溶かした。配位子も同様に脱水エーテルに溶かした。二つの溶液を混ぜてゆっくり濃縮し、冷蔵庫で保存すると黒色の結晶が析出した。

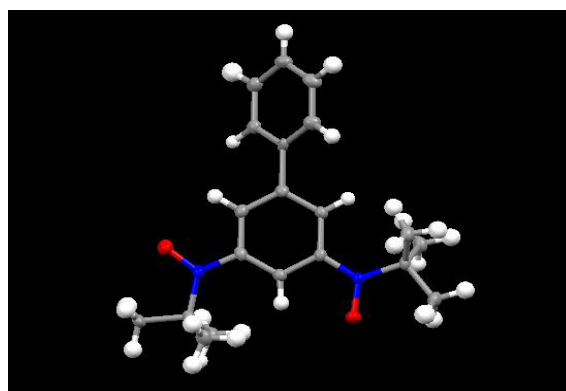


図 1. 相の Ortep 図

## 【結果と考察】

### ・配位子について

オレンジ色の結晶(相とする)を昇温していくと、353K 付近で磁化率が急激に上昇し  $\chi_m T = 1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  に達した(図2)。この  $\chi_m T$  値は三重項常磁性によるものであるが相の融点約 360 K より転移温度は低いので融解によるものではない。

そこで、固相-固相転移の可能性を調べるために XRD-DSC 測定を行った。相の温度を上げていくと 353 K 付近で吸熱ピークを与え、その後異なる X 線回折パターンとなった。これは別に種結晶法で得られた三重項常磁性を示す濃赤色の結晶(相とする)のものと一致した。また、ゆっくりと降温することを試したが、相への転移はみられなかった。相の  $\chi_m T$  値は 350K で三重項理論値から減少する気配がない。このことは分子内強磁性的相互作用は室温よりも大きいことを示している。

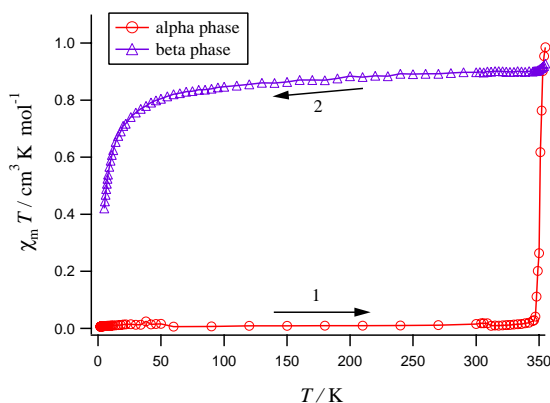
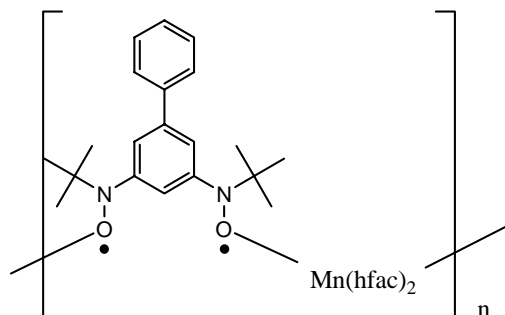


図 2. **1** の結晶の温度依存性磁化率(0.5T, 1.8-353K)

### ・金属錯体について

得られた Mn 錯体の磁気測定から低温になるにつれて磁化率が急激に上昇し、約 9K で磁化率が最大値に達した。この挙動は **1** の  $S = 1$  を利用したフェリ磁性的カップリングと考えられる(図3)。

今回測定した試料の中には不純物として配位子(相)が含まれていることがわかった。磁気測定からも高温の理論値は  $1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  となり、300K の実験値  $1.67 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  と比べ少しずれており相が含まれていると考えられる。しかし、磁気測定から低温部で磁化率が発散する傾向をみせている。これは、フェリ磁性的であることを示しており **1** と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  が交互に配置した下の図のような構造が考えられる。現在、結晶構造解析を進めている。



1)G. Kurokawa, T. Ishida, T. Nogami,

*Chem. Phys. Lett.*, **392**, 74 (2004)

2)西巻裕和・石田尚行・黒川源太郎・細谷宏明・安井正憲・野上 隆, 第 85 回化学会年会 2F5-27

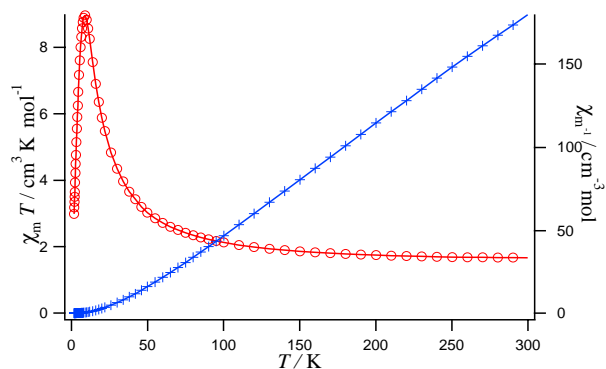


図 3.  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_1$  の温度依存性磁化率 (0.5T, 1.8K-300K)