

3D04 室温双安定性物質を目指した三重項ビラジカルの構造と磁性

(電通大量子物質) ○西巻裕和・石田尚行・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たオレンジ色結晶(α 相)と、ラジカル間が離れた構造を有する濃赤色結晶(β 相)の結晶多形について報告した¹⁾。この α 相はラジカル中心同士で近接しているため実質的に反磁性を示すが、昇温していくと 350 K で β 相に固相-固相転移した(図 1)。しかし、 α 相から β 相への構造変化は不可逆であった。今回我々は、熱的可逆性を得るために、**1**の構造の類似体 **2**、**3**、**4**を合成した。

Mn(hfac)₂ のような常磁性イオンを用いて錯形成を行うと **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ことがわかっている²⁾。**2**、**3**、**4**を配位子に用いて金属イオン(M(hfac)₂)と 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も検討した。

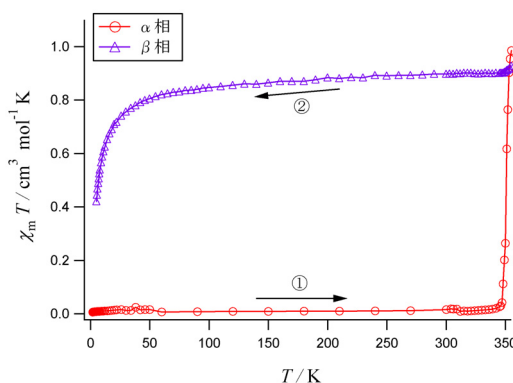
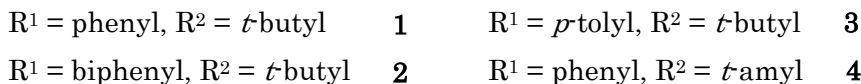
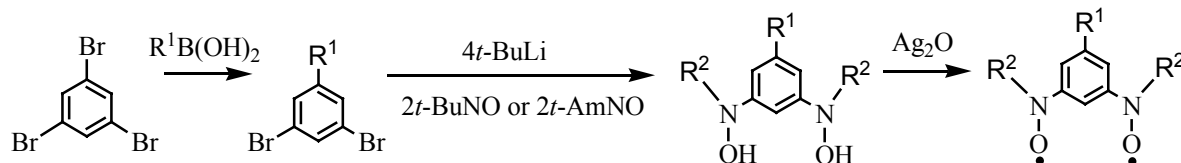


図 1. α -**1**, β -**1** の $\chi_m T$ の温度変化(5000 Oe)

【合成】

1の合成法は既報であり、それに従い合成を行った。



【結果と考察】

・ **2** について

塩化メチレン/*n*-ヘキサンの混合溶媒系、冷凍庫にて再結晶化し、オレンジ色のひし形結晶(α 相)を得た。また、同様の混合溶媒系、冷蔵庫にて再結晶化し、濃赤色のブロック結晶(β 相)を得た。これらの結晶は不可逆な構造変化を示した **1**と同様な結晶多形であり、それぞれの結晶の色調の違いも **1**と似ている。

これらの結晶について X 線結晶構造解析を行った。 β 相の結晶についてはまだ解析中であるが、 α 相については **1**(α 相)の一次元鎖構造とは異なり、二量体を形成し、互いにラジカ

ル部位を向き合わせた構造であることがわかった(図 2)。また、それぞれの結晶について磁気測定も行った(図 3)。 α 相の結晶は室温においてもほとんど磁性が無い。これは X 線結晶構造解析から、ラジカル同士が非常に近接しているため反強磁性的相互作用が強いと考えられる。一方、 β 相は室温で $\chi_m T = 1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ だった。これは三重項常磁性理論値と一致し、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。また、1 で観測された α 相から β 相への固相-固相転移は 400 K でも観測されなかった。2 は剛直なテルフェニル構造をもつため固相-固相転移が困難になったと考えられる。

・3について

2 と同様の混合溶媒で冷蔵、冷凍庫にて再結晶化したが、どちらも同一の濃赤色の結晶が析出した。

この結晶について X 線結晶構造解析を行った(図 4)。ラジカル同士が離れた構造を形成し、N-O 結合とその隣のベンゼン環はほぼ同一平面上に存在していた。これは、N 原子上に不対電子が存在する寄与が大きく、1, 2 の β 相と構造が似ていることがわかった。磁気測定からも室温では $\chi_m T = 1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を示し、他の β 相と磁氣的性質も似ている。反磁性相は今回得られなかった。

・4について

他の結晶と同様に塩化メチレン/*n*-ヘキサン混合溶媒系にて結晶化を試みたが、オイル状だった。ESR 測定にてブロードなシグナルが観測され、ビラジカルを確認出来た。*t*-ブチル基を *t*-アミル基に変えたことで融点が激的に低下したと考えられる。今後、オイル状のまま磁気測定を行い、基底三重項ビラジカルかどうかを確認し、低温での反磁性の有無を調べる。

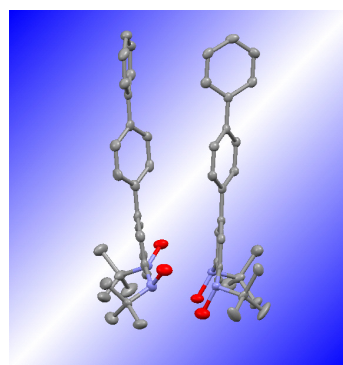


図 2. 2- α の Ortep 図(H は省いた)

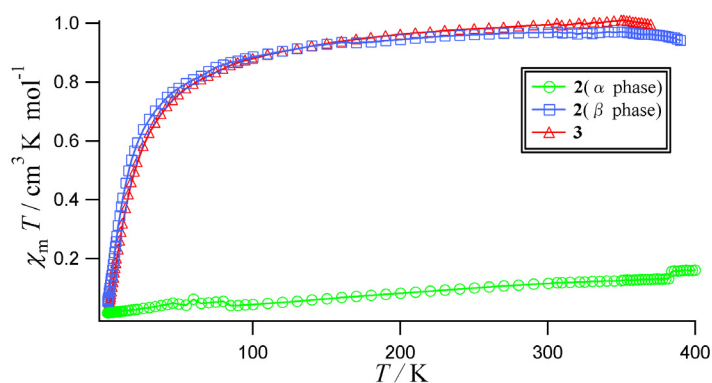


図 3. α -2, β -2, 3 の $\chi_m T$ の温度変化(5000 Oe)

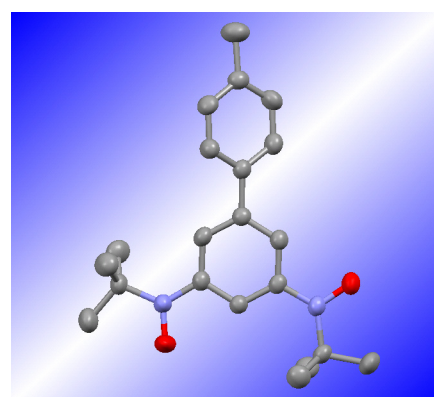


図 4. 3 の Ortep 図(H は省いた)

- 1) H. Nishimaki et al, *Chem. Mater.* in press(2006) ; DOI : 10.1021/cm 061222k.
- 2) 西巻裕和・黒川源太郎・石田尚行・安井正憲・野上 隆, 分子構造総合討論会 2006; 4E02