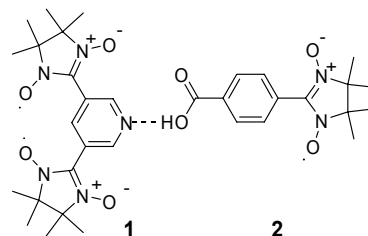


## アニリン置換ニトロキシドビラジカルを構成要素とする超分子有機錯体の構造と磁性

(阪市大院理<sup>1</sup>・科学技術振興機構さきがけ<sup>2</sup>)○早川健一<sup>1</sup>, 伊瀬智章<sup>1,2</sup>, 塩見大輔<sup>1,2</sup>, 佐藤和信<sup>1</sup>, 工位武治<sup>1</sup>

## 【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大きな問題点として分晶化を指摘してきた。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を提案してきた。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。これまでに、ピリジン置換ニトロニルニトロキシドビラジカル **1** (基底スピン量子数  $S = 1$ ) と安息香酸置換ニトロニルニトロキシドモノラジカル **2** ( $S = 1/2$ ) を水素結合で連結した超分子有機錯体 **3** (図 1) が 5 K において反強磁性体へ相転移することを見出した[1]。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す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** 同士が最近接になる方向があり、同じ大きさのスピンの隣り合う部分が生じて、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。

図 1. 超分子有機錯体 **3**.

この問題を解決するために、有機ラジカル結晶にイオン電荷を導入して有機塩の形でフェリ磁性体結晶 (図 2) を得る超分子化学アプローチ (有機塩アプローチ) を考案した。有機塩アプローチでは、2 種の荷電有機ラジカルを 1:1 のイオン性結晶として集積化することによって、異種分子同士を最近接配列させることができるかと期待される。有機塩アプローチでは、異種分子同士の最近接配列が三次元的に発達することが期待できる。この点が水素結合アプローチと大きく異なっており、三次元的なフェリ磁性磁気相転移を起こすために有効だと考えられる。

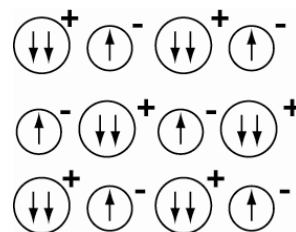


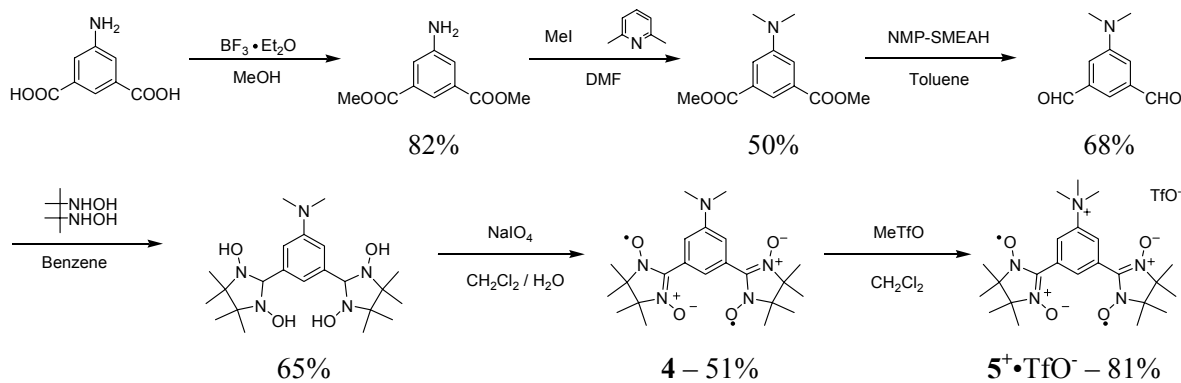
図 2. 有機塩アプローチ.

本研究では、アニリン置換ビラジカル **4** (Scheme 1) を新たに設計・合成した。さらに、中性ビラジカル **4** の *N*-メチル化によって、正電荷と  $S = 1$  スピンを併せ持つカチオンビラジカル **5<sup>+</sup>** を有機塩アプローチの building block として新たに合成し、その構造と磁氣的性質を調べた。

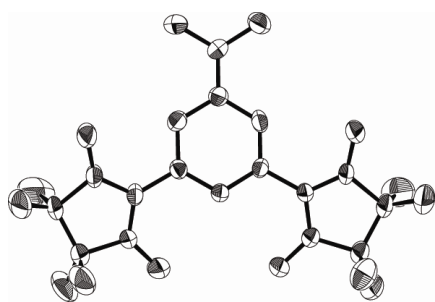
## 【結果と考察】

中性ビラジカル **4** は 5-アミノイソフタル酸から Scheme 1 に示す方法で合成した。カチオンビラジカル **5<sup>+</sup>** の塩は、中性ビラジカル **4** を *N*-メチル化することによってスルホン酸塩 (**5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**) の形で得られた。中性ビラジカル **4** およびカチオンビラジカル **5<sup>+</sup>** のスルホン酸塩 (**5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**) は

室温・空气中で安定な結晶性固体として単離することができ、X線結晶構造解析により結晶構造を決定した(図4)(**4**: tetragonal, *P*-42<sub>1</sub>c. **5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**: triclinic, *P*-1.)。ニトロニルニトロキシド基とベンゼン環の二面角は、20.6°, 23.8° (**4**)と30.1°, 45.6° (**5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**)であり、カチオン化による大きな変化は見られない。



(a)



(b)

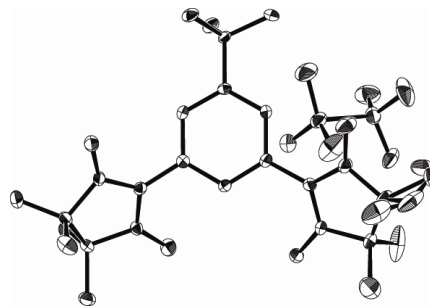


図4. 中性ビラジカル **4**(a)とスルホン酸塩 **5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**(b)の分子構造。

**5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**の多結晶試料の磁化率を図5に示す。**5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**のX線結晶構造解析(図4)から、結晶中では分子間の交換相互作用は小さいことが分かったため、温度の低下による磁化率の増加は分子内の強磁性的な交換相互作用によるものだと考えられる。Singlet-Tripletモデルによる解析(図5の実線)から、交換相互作用は $2J/k_B = 22.0$  Kとなった。この結果から、カチオンビラジカル **5<sup>+</sup>**は超分子フェリ磁性体の構成要素として用いることができることが分かった。現在、今回得られたカチオンビラジカル **5<sup>+</sup>**と、アニオン化させた安息香酸もしくはフェノール置換ニトロニルニトロキシドモノラジカルとの有機塩を合成中である。

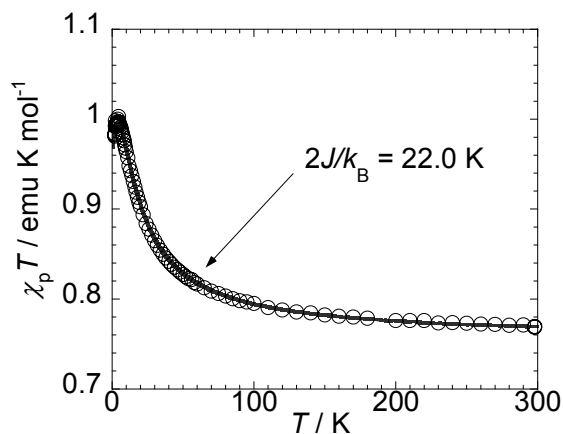


図5. **5<sup>+</sup>·TfO<sup>-</sup>**の多結晶試料の磁化率。

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