

3P011

かさ高い置換基を導入した基底 1 重項ビラジカルの分子内交換相互作用

(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】

p-phenylene にラジカル置換基(ニトロニルニトロキシド)を連結させた開殻分子 **bNN** (**1**)の分子内交換相互作用 J は, 固体の磁化率の解析から, 反強磁性的($2J/k_B = -104 \sim -106$ K)であることが報告されている[1]. 一般に, オリゴラジカル内に働く分子内交換相互作用と分子構造の間には強い相関がある. 特に, ラジカル置換基とベンゼン環のなすねじれ角は, 分子内交換相互作用に大きな影響を与える. *m*-phenylene にニトロニルニトロキシドを連結させた基底 3 重項ビラジカルでは, この影響が DFT 分子軌道計算から詳しく調べられている [2]. この報告によると, ビラジカルのねじれ角が増加すると, ラジカル置換基からベンゼン環上へのスピン密度の染み出しが減少し, singlet-triplet (S-T)間のエネルギーギャップ, すなわち, 分子内交換相互作用 J が弱まるとされている[2].

本研究では, *p*-phenylene 型の基底 1 重項ビラジカルのねじれ角と分子内交換相互作用の関係を実験的に調べた. 大きなねじれ角を与えるために, 分子 **1** の 2,3-位または 2,5-位にかさ高い置換基としてメトキシ基を導入した分子 **2,3-DM-bNN** (**2**)及び, **2,5-DM-bNN** (**3**) (図 1)を合成した. **2** 及び **3** の単結晶 X 線結晶構造解析からねじれ角を決定し, 固体の磁化率の解析から分子内交換相互作用 J を明らかにした.

【合成・構造解析】

2 と **3** はそれぞれ, veratrole と 1,4-dimethoxybenzene からジアルデヒド体を経て, Ullman 等の方法[3]により合成した(図 2). ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶液から, 赤紫色のブロック状の結晶を得た. 単結晶 X 線構造解析から, **2** は $65.1^\circ, 65.4^\circ$, **3** は 70.4° のねじれ角を持つ(図 3)ことがわかった (**2**: monoclinic, $P2_1/a$, $Z = 4$, $a = 11.838(12)$ Å, $b = 13.687(14)$ Å, $c = 14.375(16)$ Å, $\beta = 95.568(15)^\circ$; **3**: monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7.0587(5)$ Å, $b = 10.1562(8)$ Å, $c = 16.0091(14)$ Å, $\beta = 94.614(4)^\circ$). メトキシ基が, **1** (ねじれ角= 28.5° [1]) に比べて極めて大きなねじれ角を与えることがわかった. **2**, **3** ともに, スピン密度の大きなニトロキシド部位が関わる分子間の近接は見られなかった.

【固体の磁化率】

2 及び **3** の固体の磁化率 χ_p の温度変化を図 4(a),(b)に示す. S-T モデル

$$H = -2JS_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

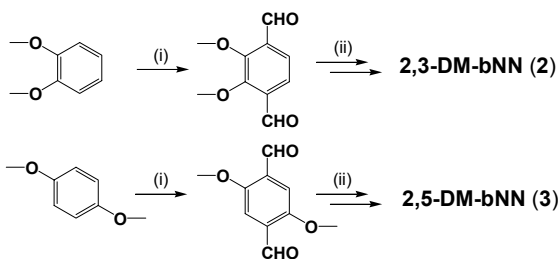


図 2. **2** と **3** の合成. (i) *n*-Buthyl lithium in diethylether; (ii) 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane in benzene and NaIO₄ in CH₂Cl₂/H₂O.

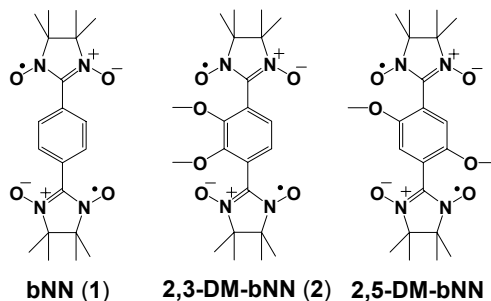


図 1. 基底 1 重項ビラジカル **bNN** (**1**), **2,3-DM-bNN** (**2**), **2,5-DM-bNN** (**3**).

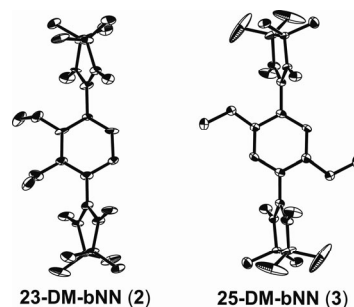


図 3. **2** と **3** の X 線結晶構造.

$$\chi_p = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \times \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B)} \quad (2)$$

を用いて、分子内交換相互作用 J の大きさを見積もった。S-T モデルでは、磁化率が極大を示す温度 T_{\max} と極大値 χ_{\max} は、それぞれ $|J|$ に比例、反比例し、極大点 (T_{\max}, χ_{\max}) は軌跡

$$\chi_{\max} = 0.379/T_{\max} \quad (3)$$

を描く。図 4(a),(b)中の点線は、軌跡(3)を示す。2 では、極大点 (T_{\max}, χ_{\max}) の実験値は(3)式と少しずれた。この原因として、弱いながらも分子間相互作用があるためと考えられる。 T_{\max} の実験値 (4.0 K) から、 J の目安として $2J/k_B = -6.4$ K が得られた。また、高温近似の立場から、より高温の測定点により大きな重みをおいたフィッティングから $2J/k_B = -8.5$ K が得られた。2 の分子内交換相互作用は $2J/k_B = -6.4 \sim -8.5$ K 程度と見積もられる。一方 3 では、2 と同様の高温部の重みつきフィッティングから $2J/k_B = -8.2$ K が得られた。この J 値からは、測定温度範囲 ($T_{\max} \sim 6.6$ K) で χ_p の極大が現れると予想されるが、実験値には極大は見られない。 χ_p の温度に対する変曲点 (4.0 K) を T_{\max} の目安とすると、 $2J/k_B = -6.4$ K が得られ、3 の分子内交換相互作用は $2J/k_B = -6.4 \sim -8.2$ K 程度と考えられる。分子 3 の χ_p には 4 K 以下で立ち上がりが見られるが、室温の $\chi_p T$ 値からラジカル純度がほぼ 100%と見積もられる(図 4(b)挿入図)ことから、常磁性不純物の影響によるとは考えられない。 χ_p の極大の消失と低温での立ち上がりから、低温で分子構造(ねじれ角)が変化し、分子内交換相互作用が温度変化している可能性が示唆される。

【まとめ】

磁化率の解析から、2, 3 の分子内交換相互作用は、ともに負の値(基底 1 重項)であり、ほぼ同じ大きさである。この結果は、X 線結晶構造から得られたねじれ角がほぼ同じ大きさであることに対応している。また、bNN (1)にくらべてかさ高い置換基を導入した 2, 3 は大きなねじれ角を有し、分子内交換相互作用は劇的に弱くなることがわかった。現在、分子内交換相互作用の温度変化を、ESR 測定、分子軌道計算から検証中である。我々の過去の理論的考察[4]によると、基底 1 重項ピラジカルから広義のフェリ磁性スピン系が構築できる可能性がある。分子 2, 3 はこの理論モデルの構成要素として有望である。

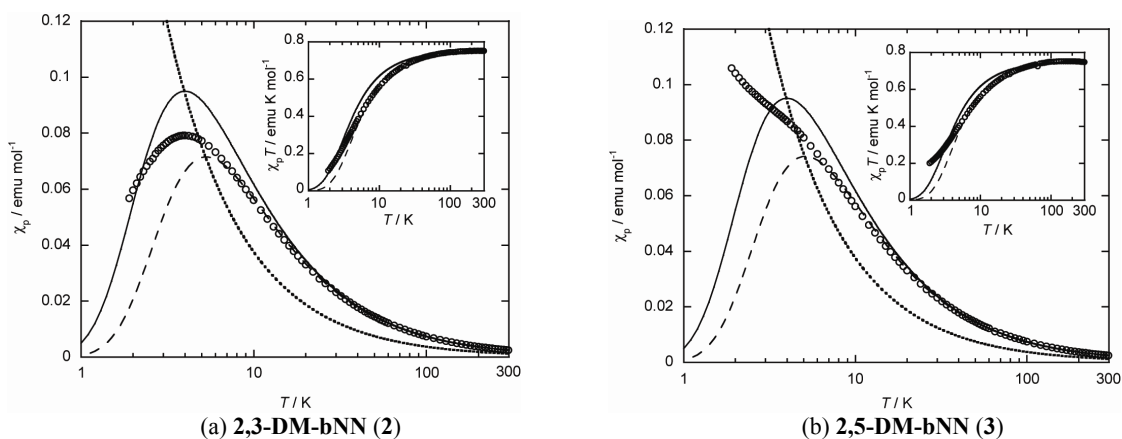


図 4. 2 (a)と 3 (b)の固体の磁化率 χ_p の温度変化。挿入図は、 $\chi_p T$ 対 T プロットを示す。白丸は、実測の磁化率 χ_p 。点線は、S-T モデルの極大点 (T_{\max}, χ_{\max}) の軌跡を表す。実線と破線は、S-T モデルによる計算値(a) $2J/k_B = -6.4$ K, $2J/k_B = -8.5$ K, (b) $2J/k_B = -6.4$ K, $2J/k_B = -8.2$ K を表す。

- [1] (a) D. Shiomi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, M. Kinoshita, *Synth. Met.*, 1993, **56**, 3279.
(b) A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1445.
- [2] L. Catala, J. L. Moigne, N. Kyritsakas, P. Rey, J. J. Novoa, P. Turek, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2466.
- [3] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7049.
- [4] D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2932.