

2B4b

ニトロキシドラジカルを架橋配位子とする新規キラル磁性体の合成と磁氣的性質

(広島大理¹・広島大院理²)

○園尾将人¹・秋田素子²・速水真也²・井上克也²

[緒言]

ニトロキシドラジカルと遷移金属イオンの自己集積・組織化により、様々な次元性を有する磁性体が構築されている。分子設計が容易である有機ラジカルを架橋配位子とすることによって、錯体の構造及び物性を系統的に変化させることが出来る。磁性体の磁性は結晶構造に依存しているため、配位子にキラルな置換基を導入することによって、結晶構造がキラルになり、磁気構造もキラルになると予測される。現在までにこの設計指針に基づき、1次元鎖状構造を持つ有機キラル磁性体[**1c**・Mn(hfac)₂]_n (hfac = hexafluoroacetylacetonato)が合成され、 $T_N = 5.4$ Kの反強磁性体であることが報告されている^[1]。本研究ではより鎖間の磁氣的相互作用が強くなると考えられるコンパクトな置換基を有する新規キラルビスニトロキシドラジカル **1a**、ラセミ類縁体 **1b** 及びそれらの Mn 錯体の合成を行い、磁氣的性質について検討を行った。

[結果・考察]

1a, b はトリブロモベンゼンを原料とし4段階で合成した。**1a, b**-Mn 錯体は **1a** 又は **1b** の塩化メチレン溶液を、Mn(hfac)₂ のヘキサン溶液に混合し濃縮した後、-20°Cで静置することにより黒色微結晶として得られた。SQUID 磁束計による磁気測定の結果(図2,図3)より **1a**-Mn 錯体は $T_C = 4.4$ Kの強(フェリ)磁性体であることが示された。同様に **1b**-Mn 錯体は $T_C = 4.3$ Kの強(フェリ)磁性体であった。磁気測定及び予測される結晶構造より、**1a**-Mn 錯体では図4のような $S = 3/2$ の1次元フェリ磁性鎖が強磁的に相互作用しているものと考えられる。

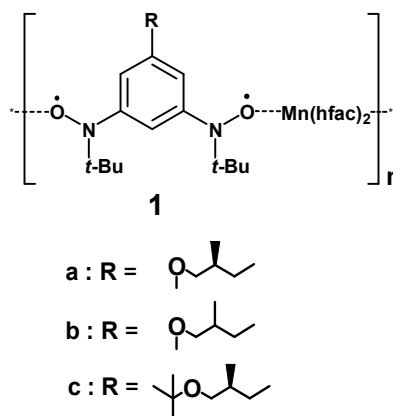


図 1. **1** 及び **1**-Mn 錯体の構造

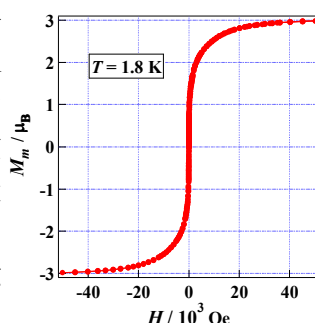


図 2. **1a**-Mn 錯体の磁化の磁場依存

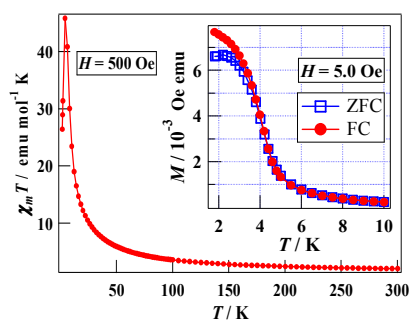


図 3. **1a**-Mn 錯体の $\chi_m T$ - T プロット (inset: FC-ZFC 測定)

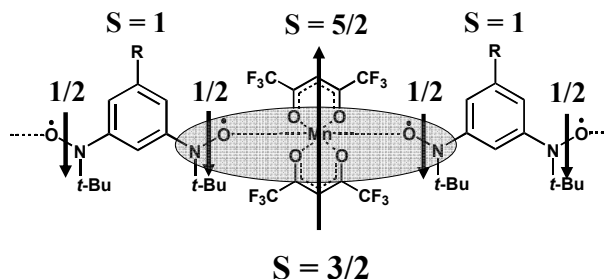


図 4. **1a**-Mn 錯体の予測されるスピンの配向

[1] H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 11; Y. Numata, K. Inoue, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 4.