

称号及び氏名	博士（理学）	神澤 恒毅
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 30 日	
論文名	「ニトロニルニトロキシド系安定有機ラジカル結晶の構造と磁性に関する研究」	
論文審査委員	主査	細越 裕子
	副査	寺岡 義博
	副査	森 茂生
	副査	青沼 秀児

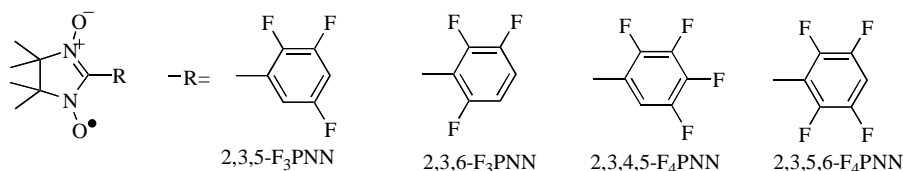
## 論文要旨

安定有機ラジカルの開発は 1960 年代に始まり、固体状態の研究は 1980 年代から行われるようになった。1991 年には、世界最初の有機強磁性体  $\beta$ -*p*-NPNN が日本で発見された。これを契機として、有機ラジカル結晶における分子設計、合成技術、電子状態やスピン構造の解明、計測手法など多岐にわたる研究が活発に進められるようになった。こうしたなかで、1994 年には隣接スピン間で反強磁性相互作用が競合するスピンプラストレーション物質の開発が行われ、軽元素から構成される有機磁性体がスピンの量子効果の観点からも注目されるようになった。有機磁性体における分子内および分子間相互作用を制御することで、スピン空間配置の制御が試みられ、2001 年には有機フェリ磁性体が日本で発見されている。今後、高度な分子設計による様々なスピン空間構造の実現と、新しい磁気状態の実現、そして磁気相互作用発現機構の解明が期待されている。

本研究では、このような研究背景を基に、有機磁性体における結晶構造と磁性の相関の導出、および磁気状態の解明に関する研究を行った。安定有機ラジカルとして、ニトロニルニトロキシド系有機ラジカルを研究対象とした。フェニルニトロニルニトロキシドのフェニル基にフッ素を 3 つあるいは 4 つ置換した化合物 4 種類を新たに合成し、これらが類似した分子間配置を取ることを明らかにした。磁気相互作用に寄与する分子間接近を抽出・分類し、さらに分子間配置と磁気相互作用の相関関係を比較検討した。また、分子内に複数のラジカルを含むトリラジカル BIPNNBNO を合成し、これが分子内に  $S = 1/2$  と  $S = 1$  を含む混合スピン系であることを示した。単結晶試料を用いた強磁場中の電子スピン共鳴実験から、分子間相互作用について考察した。

本博士論文は全 5 章から構成され、第 1 章「序論」では有機磁性体、特にニトロニルニトロキシド系有機ラジカルの研究背景と本研究の目的について述べた。また、第 2 章「実験」では本研究での実験手法について述べた。

第 3 章「フッ素置換フェニルニトロニルニトロキシドの構造と磁性」では、フェニル基にフッ素原子を 3 つあるいは 4 個置換したフェニルニトロニルニトロキシドラジカル 4 種類について、結晶構造と磁性について系統的に調べ、分子間接近と磁気相互作用の関係について考察した。



● **2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**と**2,3,5,6-F<sub>4</sub>PNN**は同型晶として得られ、結晶内には2種類の分子間接近が観測された。1つは*c*軸方向にNO基とベンゼン環4位水素原子との間に水素結合鎖を形成し、もう一方は対称心で結ばれる分子間にNO基とベンゼン環オルト位炭素原子の接近(O···C原子間距離 3.0–3.2 Å)がみられ、二量体を形成していた。磁気測定を行った結果、両者ともに静磁化率と温度の積( $\chi_p T$ )の温度依存性は4 K付近まで強磁性的な振舞いを示した。その後 $\chi_p T$ 値は減少する挙動をとり、弱い反強磁性相互作用の存在が示唆された。これを強磁性ダイマーモデルと強磁性一次元鎖モデルを用い、弱い反強磁性相互作用は平均場近似で導入して解析を行った。強磁性ダイマーモデルで実験が再現され、**2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**および**2,3,5,6-F<sub>4</sub>PNN**の強磁性相互作用はそれぞれ  $2J_F/k_B = 6.2$  K,  $5.7$  Kと見積もられた。図1に**2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**の $\chi_p T$ の温度依存性を示す。この2種類の化合物における支配的な強磁性相互作用は、二量体内におけるNO基とフェニル基による分子間接近であると決定した。図2(a)に**2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**の二量体分子パッキングを示す。また、弱い反強磁性相互作用はNO基とフェニル基水素原子との間の水素結合に帰属することができ、それぞれ  $2J_{AF}/k_B = -0.8$  K (**2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**)、 $2J_{AF}/k_B = -0.7$  K (**2,3,5,6-F<sub>4</sub>PNN**)と見積もった。

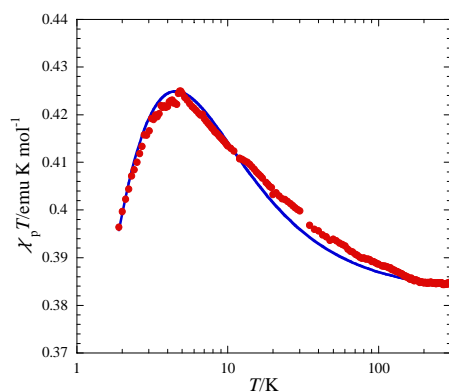


図1. **2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**の $\chi_p T$ の温度依存性、●; 実測値, □; 計算値

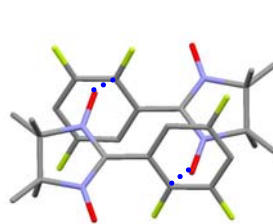


図2. **2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**の分子間強磁性相互作用  $2J_F/k_B = 6.2$  Kをもたらす二量体構造 (点線はO···C接近で、原子間距離は3.21 Å)

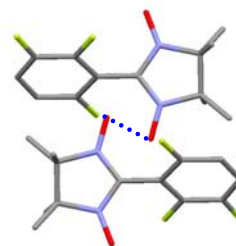


図3.  $\alpha$ -**2,3,6-F<sub>3</sub>PNN**の分子間反強磁性相互作用  $2J_{AF}/k_B = -18.8$  Kをもたらす二量体構造 (点線はO···O接近で、原子間距離は3.44 Å)

●  $\alpha$ -**2,3,6-F<sub>3</sub>PNN**の結晶構造は**2,3,5-F<sub>3</sub>PNN**および**2,3,5,6-F<sub>4</sub>PNN**と類似していた。しかし、その二量体内の分子間接近は、NO基同士の接近が顕著に表れた(O···O原子間距離 3.4 Å)。また、二量体間にもNO基間にO···O 原子間距離 3.9 Åの接近がみられた。 $\chi_p$ の温度依存性および磁化の磁場依存性から反強磁性的相互作用の存在が示唆され、結晶構造に基づき交互一次元鎖モデルによって解析した。その結果、NO基同士の接近による反強磁性相互作用は、二量体内で  $2J_{AF}/k_B = -18.8$  K、二量体間で  $2J_{AF}/k_B = -1.1$  Kと見積もった。

●  $\beta$ -**2,3,6-F<sub>3</sub>PNN**の結晶構造は結晶学的に独立な2分子を含み(分子A, B)、それぞれが対称心で結ばれる分子間に二量体構造を形成した。分子Aによる二量体内にはNO基同士の接近が見られ、原子間距離はO···O 3.1 Å, O···N 3.4 Åであった。分子Bによる二量体内にはNO基とフェニル基4位炭素原子との間に接近が見られ、O···C 原子間距離 3.24 Åであった。磁化の磁場依存性、 $\chi_p T$ の温度依存性には停留的挙動が見られた。0.5 Kにおける磁化の磁場依存性を解析し、1/2 molは反強磁性的に結合してS=0種を形成し、1/2 molが強磁性的に結合しS=1種を形成することを明らかにした。この二種類の二量体形成モデルで $\chi_p T$ 値の温度依存性を解析し、反強磁性相互作用  $2J_{AF}/k_B = -18.0$  Kおよび強磁性相互作用  $2J_F/k_B = 9.0$  Kと見積も

った。2,3,5-F<sub>3</sub>PNNと 2,3,5,6-F<sub>4</sub>PNNおよび $\alpha$ -2,3,6-F<sub>3</sub>PNNの結果に照らし合わせると、分子Aの形成する二量体内には  $2J_{AF}/k_B = -18.0$  Kの相互作用が、分子Bの形成する二量体内には  $2J_F/k_B = 9.0$  Kの相互作用が、それぞれ働くと帰属できる。

● 2,3,4,5-F<sub>4</sub>PNNの結晶構造は結晶学的に独立な2分子が存在する(分子A, B)。分子A, Bそれぞれが均一な一次元鎖を形成し、ともにNO基とニトロニトロキシド基(O-N-C-N-O)の中心炭素原子との間に最近接原子間接触がみられた。磁化の磁場依存性から、1/2molは、反強磁性相互作用で結合し、1/2molは強磁性相互作用を示すことが明らかとなった。 $\chi_p T$ の温度依存性を結晶構造に基づく2種類の一次元鎖モデルで解析し、強磁性相互作用  $2J_F/k_B = 9.2$  K、反強磁性相互作用  $2J_{AF}/k_B = -12.9$  Kを得た。分子間相対配置を詳しく見ると、分子Aの場合、ある分子のNO基が、隣接分子のO-N-C-N-Oの中心炭素原子のほぼ真上に位置しているのに対し、分子Bの場合、ある分子のNO基は隣接分子のO-N-C-N-OのC-N結合の上に位置していた。この結果、分子Bの分子間接近はNO基同士の接近を含むことになり、反強磁性相互作用をもたらすと考えられる。NO基と中心炭素原子の接近が強磁性相互作用をもたらす例はいくつか報告されているが、その磁気相互作用の大きさは物質によって大きく異なっていた。本研究により、NO基とO-N-C-N-Oの相対配置の変化に敏感に磁気相互作用が変化し、符号をも変えることが明らかとなった。

第4章「 $S=1$ と $S=1/2$ を分子内に含む混合スピン系BIPNNBNOの構造と磁性」では、分子内に3つのラジカル基を有する有機トリラジカルBIPNNBNOの結晶構造とその磁気特性について議論し、特に電子スピン共鳴実験から磁気特異軸の検討を行い、その結果と考察を述べた。

BIPNNBNOの分子構造を図4(a)に示す。スピン密度が局在した3つのラジカル基( $S=1/2$ )を点線で囲っている。赤の点線で示した2つの $t$ BuNO基の間には強磁性相互作用が働き $S=1$ 種を形成する。緑の点線で示したニトロニトロキシドラジカル基の間には反強磁性相互作用が働く(図4(b))。分子内磁気相互作用は溶液状態の磁気測定から強磁性相互作用  $2J_F/k_B = 860$  K、反強磁性相互作用  $2J_{AF}/k_B = -26$  Kと見積もられ、BIPNNBNO分子は $S=1$ と $S=1/2$

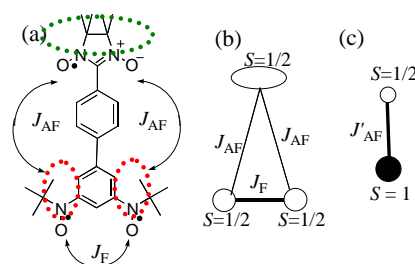


図4 (a). BIPNNBNOの分子構造、(b). BIPNNBNO分子の磁性モデル ( $J_F$ :強磁性相互作用、 $J_{AF}$ :反強磁性相互作用)、(c). (b)で $J_F \gg J_{AF}$ の場合のモデル

の反強磁性二量体として近似される(図4(c))。結晶構造は空間群 $Pbcn$ に属し、結晶中では3種類の分子間接近が見られ、いずれもラジカル基同士の接近を含むことから、反強磁性的な相互作用をもたらすと考えられる。第一に、 $b$ 軸方向に隣接する二分子間には、 $t$ BuNO基とニトロニトロキシドの間に $O \cdots O$ 原子間距離  $4.0 \text{ \AA}$ の接近が見られ、これは $S=1$ 種と $S=1/2$ が交互に配列したフェリ磁性鎖を形成する。第二に、 $a$ 軸方向に隣接する二分子間には、ニトロニトロキシド同士の間には $O \cdots N$   $4.4 \text{ \AA}$ の接近が見られ、これは $S=1/2$ 間に反強磁性相互作用をもたらす。第三に $a$ 軸方向に積層する次近接分子間には、 $t$ BuNO基間に $O \cdots O$   $4.6 \text{ \AA}$ の接近が見られ、これは $S=1$ 間に反強磁性相互作用をもたらす。磁化率・磁化曲線から、少なくとも2種類の反強磁性相互作用の存在が認められた。特に磁化曲線には量子効果による特徴的な現象が観測された。0.4 Kにおける磁化曲線は、 $B_{c1} = 4.5$  T以下の磁場中では磁化がゼロであり、基底状態は非磁性である(スピンギャップ)。 $B_{c2} = 6$  Tで  $1 \mu_B/\text{mol}$ に達し、 $B_{c3} = 23$  Tまで一定値をとった(1/3 プラトー)。その後、29 Tで飽和磁化  $3 \mu_B/\text{mol}$ に達した。

途中、26 T付近で磁化が  $2\mu\text{B}/\text{mol}$ の値で停留的な挙動を示した。次に単結晶を用いて電子スピン共鳴(EPR)実験を行った。まず、室温におけるX-band (9.5 GHz) EPRの線幅の角度依存性は磁気双極子相互作用が二次元的で  $ab$ 面内に働くことを示した。次に 95–762 GHz(3.4–27.2 T) までの高周波を用いて、各結晶軸に平行に磁場を加え( $B//a,b,c$ )、線幅・ $g$ 因子の温度依存性の測定を行った。線幅・ $g$ 因子の温度依存性は、磁化率のピーク温度(20 K, 4 K)に対応しており、また、印加磁場の値によって、スピングャップ相、磁化が生じプラトーに達するまでのギャップレス相、プラトー相、それぞれに応じた挙動を示した。また、 $g$ 因子の値の室温からのシフト量  $\Delta g = g(T) - g(\text{RT})$ は、 $B//b,c$ においては正であるのに対し、 $B//a$ のみ負であった。1.6 Kにおいて共鳴磁場の磁場依存性を測定した。観測された共鳴磁場( $B_{\text{obs}}$ )と常磁性ライン( $B_{\text{calc}}$ )との差( $\delta B = B_{\text{calc}} - B_{\text{obs}}$ )の磁場依存性は $B//b,c$ で高磁場シフトするのに対し、 $B//a$ のみ低磁場シフトを示した(図 5)。これらの結果から磁気的な特異軸は $a$ 軸と考えられ、 $a$ 軸方向の磁気相互作用が強いことが示唆される。分子間相互作用として $a$ 軸方向の2種類の相互作用を考慮した磁性モデルを図 6 に示す。隣接スピン間で磁気相互作用が競合するスピンプラトー相が誘起される可能性がある。

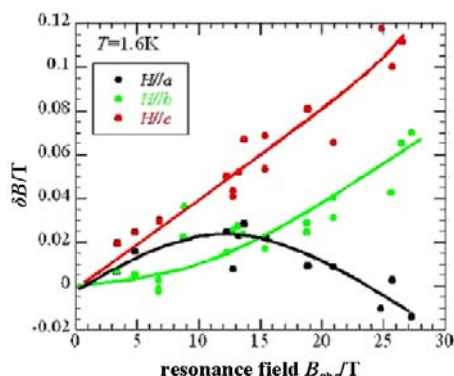


図 5. 共鳴磁場の磁場依存性

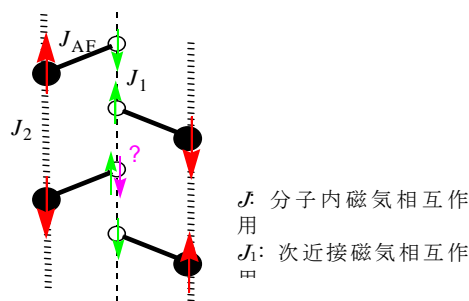


図 6. BIPNNBNOの分子間相互作用として $a$ 軸方向の2種類の相互作用のみを考慮したモデル。BIPNNBNO分子は図 4(c)の記号を用いて表されている。 $J_1$ ,  $J_2$ はそれぞれ最近接分子間・次近接分子間に働く反強磁性相互作用を表す。

第 5 章では本研究のまとめを述べた。新規フッ素置換フェニルニトロニトロキシドを 4 種合成した。類似の結晶構造が観測され、分子間相対配置と磁気相互作用の相関関係を系統的に議論することができた。また、有機トリラジカル BIPNNBNO の磁気相互作用について、強磁場中の電子スピン共鳴実験から考察した。磁気異方性の小さい有機磁性体における解析方法を示すことができた。

## 審査結果の要旨

有機磁性体の研究は最近20年間で発展した学問分野であり、従来の遷移金属磁性体では実現困難とされてきたスピン空間構造の実現や、新しい磁気状態の出現が期待されている。本論文は、有機磁性体における結晶構造と磁気相互作用の相関関係および磁気状態の解明に関する実験的研究を行ったものであり、その内容は以下の通りである。

スピン密度が複数原子上に分布している有機磁性体においては、分子間配置と磁気相互作用の相関関係が複雑であり、磁気相互作用発現の機構については未だ未解明な点も多い。本論文では、フェニルニトロニルニトロキシドラジカル有機磁性体のフェニル基の水素原子を3ないし4個のフッ素原子で置換した一連の新規化合物4種類を合成、結晶化し、これらが類似した分子間配置を取ることを明らかにした。0.5 Kまでの静磁化率・磁化測定およびパルス磁石を用いた30 Tまでの強磁場磁化測定を行い、結晶構造に基づく磁性モデルでその磁気挙動を解析した。磁気相互作用に寄与する分子間接近を抽出・分類し、さらに分子間配置と磁気相互作用の相関関係を比較検討した。ニトロニルニトロキシドラジカル磁性体はフェニル基の置換基の種類によって結晶構造を大きく変えることが知られているが、本論文は水素原子とフッ素原子の差によって結晶構造を僅かに変化させた化合物群を得ることに成功した。このことにより分子間配置と磁気相互作用の相関関係について新たな知見を得ることができた。

また、分子内磁気相互作用を高度に制御することで整数スピンと半整数スピンの混合スピン磁性体 BIPNNBNO を合成し、その磁気状態について考察した。強磁場中で磁化の量子化による磁化プラトーが観測され、単結晶を用いて強磁場中で電子スピン共鳴実験を行った。磁場領域によってスピン相関の発達に差がでること、内部磁場には小さな異方性があり、磁気相互作用と関連付けられることを示した。磁気異方性の小さな有機磁性体における解析方法を示した意義は大きい。

本委員会は、本論文の審査、最終試験の結果に基づき、博士（理学）の学位を授与することを適当と認める。