ニトロニルニトロキシド有機固体における磁氣的相互作用 —水素結合を用いたアプローチ—

慶應義塾大学理工学部応用化学科 長島英明, 吉岡直樹

Hideaki NAGASHIMA and Naoki YOSHIOKA: Magnetic Interaction Observed in Nitronyl Nitroxide Organic Solids — An Approach Using Hydrogen Bonding —

Magneto-structural correlation of three nitronyl nitroxide derivatives carrying imidazol-2-yl, benzimidazol-2-yl, and naphth [2,3-*d*] imidazol-2-yl rings as hydrogen-bonding sites is described. In these crystals, an intermolecular hydrogen bond has a role in crystal scaffolding, and the occurrence of magnetic interaction is explained by the contact of ONCNO moieties between the neighboring molecules. In particular, we found that the T-shaped contact of ONCNO moieties is very important for the occurrence of intermolecular ferromagnetic interaction.

1. はじめに

金属を含まない純有機物が、極低温域で強磁性体へ転移することが明らかになって十数年が経過した。¹⁾ この間の有機磁性体へのアプローチは、ポリラジカル高分子と低分子ラジカル結晶の2つに大別される。ポリラジカル高分子からのアプローチでは磁氣的相互作用の伝達経路となる π 共役骨格のトポロジーを合成化学的に制御することで、分子内で確実に強磁性的相互作用を発現することができる。しかしながら、ポリラジカル高分子は固体状態でアモルファスであるので、高分子鎖間の磁氣的相互作用を定量的に議論しかつ精密に制御することは非常に困難である。一方、低分子ラジカル結晶からのアプローチでは、X線結晶構造解析により分子配列を詳細に議論できることから、有機強磁性体の構築に向けた基礎的な知見を得るのに非常に有効である。有機結晶中の分子配列を人為的に制御する手法として、水素結合や π - π スタッキングのような非共有結合を活用した結晶工学の手法が注目を集めている。²⁾ われわれはこれまでに、水素結合部位を有する安定有機ラジカルを系統的に合成し、その結晶構造と磁気特性の相関を検討してきた。本報では、イミダゾール骨格を2位に導入した4,4,5,5-テトラメチル-4,5-ジヒドロ-1*H*-イミダゾリル-1-オキシル-3-オキシド(通称名: ニトロニルニトロキシド)ラジカル³⁾の結晶構造と磁気特性の相関、および磁氣的相互作用の発現における分子間水素結合の役割について議論する。

2. 有機ラジカル結晶における磁氣的相互作用発現のメカニズム

不対電子を有する芳香族ラジカル間の磁氣的相互作用

に関する理論的な指針として、1963年に以下のようなMcConnellの第1原理が提案された。³⁾ すなわち、2つの芳香族ラジカルA、B間の交換相互作用は以下のHeisenbergハミルトニアンによって表される。

$$\mathbf{H}^{AB} = - \sum_{i,j} J_{ij}^{AB} \mathbf{S}_i^A \cdot \mathbf{S}_j^B = - \mathbf{S}^A \cdot \mathbf{S}^B \sum_{i,j} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad (1)$$

ここで、 J_{ij}^{AB} は分子A上の原子*i*と分子B上の原子*j*の間の交換積分、 $\mathbf{S}_i^A$ は分子A上の原子*i*における π 電子スピン、 $\mathbf{S}_j^B$ は分子B上の原子*j*における π 電子スピン、 $\mathbf{S}^A$ と $\mathbf{S}^B$ はそれぞれ分子A、Bの全スピン演算子、 ρ_i^A と ρ_j^B はそれぞれ分子A上の原子*i*および分子B上の原子*j*上のスピン密度である。 J_{ij}^{AB} は常に負であると考え、2分子間の交換相互作用は $\rho_i^A \rho_j^B$ が負のときに強磁性的、正のときに反強磁性的であることが示される。このように、有機ラジカル分子間の磁氣的相互作用は、最接近部位のスピン密度の積で理解することができる。このためMcConnellの第1原理は“Spin density product model”とも呼ばれている。実験的には、2個のカルベン中心を有する[2.2]パラシクロファン誘導体の磁気特性がIwamuraらによって系統的に検証され、磁性分子集合体の設計指針としてこの原理が有用であることが示されている。⁴⁾ 以下では、モデル物質としてアリルラジカルとニトロニルニトロキシドラジカルを考え、McConnellの第1原理を分子軌道法的な解釈と対比させながらみてみたい。⁵⁾

図1にアリルラジカル⁶⁾の半占軌道(Singly Occupied Molecular Orbital: SOMO)の広がり⁷⁾とスピン密度分布を示した。SOMOでは、中心炭素上に節が存在し、両端の炭素上に大きな係数で軌道が広がり、それらの位相は逆転する。一方スピン密度は、電子相関を考慮すると両端の炭

図1 アリルラジカルの SOMO とスピン密度 (上), およびアリルラジカル 2 分子の配置 (下). (SOMO and spin density distribution of allyl radical (upper), and spatial arrangement of two allyl radical molecules (lower).)

素上に大きな正のスピン密度が、中央の炭素上には前者に比べて小さい負のスピン密度が存在する。このアリルラジカルが上下から接近した場合を考える。図1に示した3つの接近に対して McConnell の第1原理を当てはめると、2分子が平行に並んだ (a) ではスピン密度の積が正であるので反強磁性的相互作用が、(a) の接近から1原子分スライドした (b) および T 字型に接近した (c) ではスピン密度の積が負であるので強磁性的相互作用が期待される。図1の下には、同じ3つの接近について SOMO の配置を示した。(a) では、SOMO 間の重なり積分が有限の値を取り、生じた結合性軌道に不対電子が反平行に入ることによって、反強磁性的相互作用が働くことが理解できる。一方、(b) および (c) では、SOMO が直交、すなわち重なり積分が0となり縮退することで、Hund 則に基づき強磁性的なスピン整列が実現する。ここで、中央の炭素上に節が存在することが非常に重要であることがわかる。このように、アリルラジカルにおける図1の3つの接近での磁氣的相互作用は、McConnell の第1原理と SOMO の重なりどちらで考えても同じ結果が期待される。この2つの同等性はこれまでも指摘されている。^{6),7)}

アリルラジカルでの考察は、ヘテロ原子を含むニトロニルニトロキシドラジカルにも拡張することができる (図2)。SOMO では、中央の炭素上に節が存在し、両端の窒素および酸素上に大きな係数をもつ。窒素—酸素間で位相は逆転する。一方スピン密度は、電子相関を考慮すると両端の窒素および酸素上に大きな正のスピン密度が、中央の炭素上には前者に比べて小さい負のスピン密度が存在する。このニトロニルニトロキシドラジカルが上下から接近した場合をアリルラジカルのときと同様に考える。

図2 ニトロニルニトロキシドラジカルの SOMO とスピン密度 (上), およびニトロニルニトロキシドラジカル 2 分子の配置 (下). (SOMO and spin density distribution of nitronyl nitroxide radical (upper), and spatial arrangement of two nitronyl nitroxide radical molecules (lower).)

図2に示した3つの接近に対して McConnell の第1原理を当てはめると、正のスピン密度を有する窒素または酸素原子の間で接近した (a) および (b) ではスピン密度の積が正であるので反強磁性的相互作用が、酸素原子と中央の炭素原子が T 字型に接近した (c) ではスピン密度の積が負であるので強磁性的相互作用が期待される。図2の下には、同じ3つの接近について SOMO の配置を示した。(a) および (b) では、SOMO 間の重なり積分が有限の値をとり、反強磁性的相互作用が働く。一方、(c) では、SOMO が直交し、強磁性的なスピン整列が実現する。ここでも、中央の炭素上に節が存在することが非常に重要であることがわかる。このように、ニトロニルニトロキシドラジカルにおける磁氣的相互作用は、SOMO の重なりが大きい場合、アリルラジカルのアナロジーとして理解することができる。

3. NH 水素結合部位を有するニトロニルニトロキシドの分子設計

ニトロキシドラジカルはその安定性から有機磁性体の研究において主要の地位を獲得してきた。なかでもニトロニルニトロキシドは合成法が確立されており、その2-位を比較的容易に修飾可能である。⁸⁾ 先に示したように、有機ラジカル分子間の磁氣的相互作用は、分子の空間配列に大きく依存する。またニトロキシドラジカルは、その酸素原子上の非共有電子対によりルイス塩基性を示すので、プロトンアクセプターとなり得る。以上からわれわれは、水素結合を活用した結晶工学的手法が、ニトロニルニトロキシドの結晶構造および磁気特性の制御に有効であると

考えた. 図3にわれわれが研究対象としているニトロニルニトロキシドの構造を示す. これらのイミダゾール-2-イル基を有するニトロニルニトロキシドは, 1つのプロトンドナーサイトと3つのプロトンアクセプターサイトを有する. これら誘導体の水素結合様式は, 導入する置換基(X, X')の立体的または電子的効果により変化する.

4. NH 水素結合部位を有するニトロニルニトロキシドの結晶構造と磁気特性

4.1 Im-NN の結晶構造と磁気特性⁹⁾

図4(a)にイミダゾール-2-イルニトロニルニトロキシド(Im-NN)の結晶構造を示す. Im-NNは空間群 $P2_1/a$ で結晶化し, イミダゾール部位の $\text{NH}\cdots\text{N}$ を介した水素結合連鎖を映進面に沿って a 軸方向に形成した. その水素結合距離は $\text{N}(\text{H})\cdots\text{N}$ 間で $2.87\text{ \AA}$ であった. 水素結合鎖間では, 反転対称で関係づけられた2つのニトロニルニトロキシドのNO部位が接近しており, その距離は $\text{N}\cdots\text{O}$ 間で $3.41\text{ \AA}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ 間で $3.48\text{ \AA}$ であった.

図5にIm-NNの $\chi_m T$ - T プロットを示す. モル磁化率と絶対温度の積である $\chi_m T$ は磁気モーメント(μ_{eff})の2乗に比例する値で, 有機磁性体の磁気特性を評価する際によ

図3 NH 水素結合部位を有するニトロニルニトロキシド. (Chemical structure of nitronyl nitroxide derivatives carrying NH hydrogen-bonding sites.)

図4 Im-NN (a), BIm-NN (b), NIm-NN (c) の結晶構造. (Crystal structure of Im-NN (a), BIm-NN (b), and NIm-NN (c).) 点線は水素結合, 波線はONCNO部位を表す.

く用いられる. 孤立した2重項スピン($S = 1/2$)では, $\chi_m T$ は $0.375\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ を示す. Im-NNは 300 K で $\chi_m T = 0.31\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ を示し, 温度低下に伴って減少した. これは分子間に反強磁性的相互作用が存在することを示している. この挙動はBleaney-Bowersの2量体モデル式(2)¹⁰⁾で再現することができた. 結晶中でスピンは磁気的な2量体として振る舞い, 2量体内で交換相互作用定数 $2J$ は負の値 -123 cm^{-1} で強く反強磁性的にカップリングしていることがわかった.

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T} \left\{ \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{k_B T}\right) \right]^{-1} (1-P) + \frac{3}{4} P \right\} \quad (2)$$

(P は孤立した2重項成分の分率を示す.)

4.2 BIm-NN の結晶構造と磁気特性⁹⁾

図4(b)にIm-NNを環拡張したベンズイミダゾール-2-イルニトロニルニトロキシド(BIm-NN)の結晶構造を示す. BIm-NNは空間群 $Pbca$ で結晶化し, ベンズイミダゾール部位とニトロキシド部位の間で $\text{NH}\cdots\text{ON}$ 型の分子間水素結合を形成した. その水素結合距離は $\text{N}(\text{H})\cdots\text{O}$ 間で $2.86\text{ \AA}$ であった. この水素結合は映進面上に繰り返され, c 軸方向に連鎖を形成した. ニトロニルニトロキシドのONCNO部位に着目すると, 水素結合の形成に伴い, ニトロキシド酸素と sp^2 炭素間に $3.17\text{ \AA}$ の接近が見られた.

BIm-NNの $\chi_m T$ - T プロットは 300 K で $\chi_m T = 0.38\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ を示し, 低温にいくに従って急激に増加した(図5). これは分子間に強磁性的相互作用が働いていることを示している. この挙動は一次元Heisenbergモデル式(3)¹¹⁾で再現することができ, J が正の値 $+12\text{ cm}^{-1}$ という中程度の強磁性的相互作用が働いていることがわかった.

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4k_B T} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (3)$$

図5 Im-NN (○), BIm-NN (△), NIm-NN (□) の $\chi_m T$ - T プロット. ($\chi_m T$ - T plot of Im-NN (○), BIm-NN (△), and NIm-NN (□).)

$$N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5$$

$$D = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$$

$$y = J/2k_B T$$

4.3 NIm-NN の結晶構造と磁気特性¹²⁾

BIm-NN のベンゾ環をさらに拡張したナフト [2,3-*d*] イミダゾール-2-イルニトロニルニトロキシド (NIm-NN) の結晶構造を図4(c)に示す. NIm-NN は空間群 $Pca2_1$ で結晶化し, イミダゾール環のNHプロトンは隣接分子のイミダゾール環のイミン窒素およびニトロキシド酸素間でNH $\cdots$ NおよびNH $\cdots$ ON型の分子間水素結合を形成した. 水素結合距離はN(H) $\cdots$ N間で3.13 Å, N(H) $\cdots$ O間で3.12 Åであった. この水素結合は映進面上に繰り返され, *c*軸方向に連鎖を形成した. また, 水素結合の形成に伴い, ニトロキシド酸素間に2.99 Åの接近が見られた.

NIm-NN の $\chi_m T$ - T プロットは300 Kで $\chi_m T = 0.36 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ を示し, 低温にいくに従って減少した(図5). これは分子間に反強磁性的相互作用が存在することを示している. この挙動は一次元 Heisenberg モデル式(4)¹³⁾で再現することができ, J は負の値 -14 cm^{-1} の反強磁性的相互作用が働いていることがわかった.

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (4)$$

$$x = J/k_B T$$

5. NH 水素結合部位を有するニトロニルニトロキシドの構造—磁性相関

有機ラジカル分子が分子間水素結合を介して結晶化している場合, 分子間水素結合そのものが磁氣的相互作用

図6 ベンゼン溶液中における BIm-NN の ESR スペクトル (a), $M_1 = 2$ の拡大図 (b) とそのシミュレーション (c). (ESR spectrum of BIm-NN in benzene solution (a), enlarged view of $M_1 = 2$ region (b), and its simulation (c).)

の伝達経路となっているか, それとも分子間水素結合はあくまで分子配列の制御因子であり, 分子間水素結合以外の分子間接近が磁氣的相互作用の伝達経路であるのが常に問題となる.¹⁴⁾ これまで紹介してきた3つのニトロニルニトロキシド誘導体の溶液 ESR スペクトルを測定し, 分子内のスピン密度分布について調べた(図6).^{12), 15)} これらの ESR スペクトルで, 1 : 2 : 3 : 2 : 1 の大きな5重線のシグナルを観測した. これは不対電子と ONCNO 部位の2つの窒素核との相互作用によるものであり, スピン密度の大部分がニトロニルニトロキシドの ONCNO 部位に存在していることがわかった. ESR スペクトルの5重線シグナルそれぞれには, さらに微細な構造が見られた. この構造はニトロニルニトロキシドの4つのメチル基が有する12個のプロトン核のみでは再現されず, 不対電子がイミダゾール環の窒素核およびプロトン核とも相互作用していることがわかった. これは共有結合を通してスピン密度がイミダゾール環まで広がっていることを示している. このことから, イミダゾール環のNHプロトンがかかわるNH $\cdots$ NまたはNH $\cdots$ ON型の分子間水素結合が磁氣的相互作用の伝達経路となることが示唆された. さらに詳細に検討するために, これら3種のニトロニルニトロキシド誘導体のNHプロトンを重水素化した試料について磁気測定を行った. NHプロトンを重水素化することで水素結合距離に変化が生じることが期待され, もし, 水素結合が磁氣的相互作用の伝達に大きく寄与しているのであれば磁気特性に変化が生じるはずである. しかし磁気測定の結果, これら誘導体の磁化率の温度依存性に重水素置換の影響はないことがわかった. 以上から, 水素結合はあくまで分子配列の制御因子であり, 磁気特性は水素結合以外の分子間接近, 具体的には, ニトロニルニトロキシドの ONCNO 部位の接近を介して発現しているものと考察した.

まず, Im-NN でみられた反強磁性的相互作用について

考える. Im-NN は a 軸方向に水素結合鎖を形成し, 水素結合鎖間ではニトロニルニトロキシドの NO 部位が接近した. NO 部位の窒素, 酸素原子上には, 大きな正のスピ密度が存在しており, この接近に McConnell の第 1 原理に当てはめると, 図 2a から反強磁性的相互作用の発現が理解できる. また, SOMO 軌道はこの 2 つの原子上に大きな係数をもつので, 分子軌道法的な解釈からも, 反強磁性的相互作用の存在が理解できる. この接近にかかわる 2 分子は反転対称で関係づけられており, NO 部位が 2 重に接近しているのが, 大きな反強磁性的相互作用の発現に寄与した.

次に, 同じく反強磁性的相互作用が存在した NIm-NN について考える. NIm-NN では水素結合方向にニトロキシド酸素が接近し, これが連続して鎖を形成した. ニトロキシド酸素上には, 大きな正のスピ密度が存在しており, McConnell の第 1 原理に当てはめると, 図 2b から反強磁性的相互作用の発現が理解できる. NIm-NN の磁気特性は一次元 Heisenberg モデルで再現されており, 結晶構造と磁気構造の対比は明らかである. Im-NN ではニトロキシド酸素とニトロキシド窒素が p_z 方向に 2 重に接近していたのに対して, NIm-NN では SOMO の重なりが p_z 方向からねじれ, さらにニトロキシド酸素原子間のみの接近に留まったため, 反強磁性的相互作用の大きさは $J = -14 \text{ cm}^{-1}$ と, Im-NN のそれに比べて弱い.

次に, 分子間に強磁性的相互作用が働いていた BIm-NN についてみてみよう. BIm-NN では水素結合方向にニトロキシド酸素と sp^2 炭素が接近し, これが連続して鎖を形成した. ニトロキシド酸素上には, 大きな正のスピ密度が, sp^2 炭素上には小さい負のスピ密度が存在しており, McConnell の第 1 原理に当てはめると, 図 2c より強磁性的相互作用の発現が理解できる. この接近を分子軌道法的に解釈すると, ONCNO 部位が T 字型に接近することで, SOMO が直交している. この接近は c 軸方向に連鎖を形成しており, 磁気特性が一次元 Heisenberg モデルで再現されたことと矛盾しない.

実は, BIm-NN で見られた ONCNO 部位の T 字型の接近は, ほかのニトロニルニトロキシド誘導体においても見られる. 例えば, Kahn らによって報告された 4-メチルトリアゾール誘導体 (ref code : ZORHIX, $J = +14.8 \text{ cm}^{-1}$, $d_{O \cdots C} = 3.127 \text{ \AA}$) は, BIm-NN 同様に $NH \cdots ON$ 型の水素結合を形成しており, 水素結合一次元鎖を形成し, 分子間に強磁性的相互作用が発現した.¹⁶⁾ Kahn らは当初, 水素結合を通じた磁氣的相互作用の発現を主張していたが, 後に Yamaguchi らは, 強磁性的相互作用の起源が ONCNO 部位の接近によるものであることを計算化学的に明らかにした.¹⁷⁾ また, 水素結合部位を有さないニトロニルニトロキシド結晶でも, 類似した分子間接近が安息香酸リチウム塩誘導体 (ref code : RIYPOE, $J = +11.0 \text{ cm}^{-1}$,

図 7 BIm-NN における水素結合の形成と ONCNO 部位接近のメカニズム. (Schematic drawing of the formation of hydrogen bond and close contact of ONCNO moieties.)

$d_{O \cdots C} = 3.243 \text{ \AA}$),¹⁸⁾ ピリミジン誘導体 (ref code : PEYPUA, $J = +18.2 \text{ cm}^{-1}$, $d_{O \cdots C} = 2.92 \text{ \AA}$),¹⁹⁾ 4-フルオロフェニル誘導体 (ref code : YISNIX, $J = +3.5 \text{ cm}^{-1}$, $d_{O \cdots C} = 3.538 \text{ \AA}$)²⁰⁾ で見られた. YISNIX の強磁性的相互作用の起源は, side-by-side で接近した 2 分子の $NO \cdots Ar$ 相互作用であると説明された. しかし, われわれは 4_1 らせん軸に沿った $O \cdots C$ 接近 ($3.538 \text{ \AA}$) が強磁性的相互作用の発現に寄与したと考えている. われわれが, この分子間接近に対して DFT 計算 (UB3LYP/4-31G) を行ったところ, 強磁性的相互作用の存在を示唆し, その大きさは $J = +3.8 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた.

最後に BIm-NN の一次元強磁性鎖形成への, 分子間水素結合の役割を示す. プロトンドナーサイト (DH) とプロトンアクセプターサイト (A) が 1 : 1 で相互作用する通常の水素結合では, その角度は約 180° であり, $DH \cdots A$ の 3 原子は直線に並ぶ. 一方, 1 つのプロトンドナーサイトに 2 つのプロトンアクセプターサイトが相互作用するような 3 点中心の分岐型水素結合では, この角度は鋭くなり約 120° となる. BIm-NN は分子内に 1 つのプロトンドナーサイト (NH) と 2 つのプロトンアクセプターサイト (NO) を有し, 分子内で $NH \cdots ON$ 型の水素結合を形成している. この角度は約 110° であり, プロトンドナーサイトとプロトンアクセプターサイトが 1 : 1 で相互作用するのに適した幾何構造を有していない (図 7). そこで, 隣接分子のニトロキシド酸素原子が新たなプロトン受容性基として水素結合に加わることで, 分岐型水素結合を形成する. このとき, 隣接分子の sp^2 炭素が, 分子内水素結合を形成しているニトロキシド酸素に接近し, 強磁性的相互作用の発現が実現した. すなわち, ニトロニルニトロキシドが連鎖形成とスピン整列の役割を 1 人 2 役でこなし, 興味深い磁気特性を示したといえる. Im-NN, NIm-NN が BIm-NN と異なる水素結合様式であった理由は, ベンゾ環の立体効果に加えて, イミン窒素の塩基性の違いで説明できる.¹²⁾

われわれはすでに BIm-NN の類縁体を系統的に合成, 評価し,^{21), 22)} 強磁性的相互作用を示す誘導体においては, その磁氣的相互作用の大きさと隣接分子間の ONCNO 部位

のO...C接近の距離に、極めて強い相関があることを見出している。²³⁾ これまでに得られた指針を活かして、夢の室温有機磁性体の構築に向けた研究をさらに進めていきたい。

6. おわりに

以上のように、安定有機ラジカルであるニトロニルニトロキシドに水素結合部位としてイミダゾール環を導入した誘導体が、興味深い磁気特性を示すことを見出した。これらの結晶中で、水素結合は結晶構造の制御因子であり、磁気特性はニトロニルニトロキシドのONCNO部位の直接的な接近により発現する。特に、強磁性的相互作用の発現にはONCNO部位のT字型の接近が重要であることを示した。しかしながら、水素結合そのものが磁気的相互作用の伝達に寄与していると考えられる例も報告されており、まだまだ不明な点が多いことも事実である。²⁴⁾⁻²⁶⁾ 今後の実験および計算化学的手法の進歩により、有機磁性体の研究がさらに発展すると期待している。

文 献

- 1) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita: *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401 (1991).
- 2) G. R. Desiraju: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995).
- 3) H. M. McConnell: *J. Chem. Phys.* **39**, 1910 (1963).
- 4) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara and H. Iwamura: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1786 (1985).
- 5) K. Yoshizawa and R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6921 (1995).
- 6) 阿波賀邦夫: 日本結晶学会誌 **43**, 21 (2001).
- 7) T. Sugawara, J. Nakazaki and M. M. Matsushita: *Nanotechnology toward the Organic Photonics* (H. Sasabe ed.), GooTech, 41 (2002).
- 8) E. F. Ullman, J. H. Osiechi, D. G. B. Boocock and R. Darcy: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7049 (1972).
- 9) N. Yoshioka, M. Irisawa, Y. Mochizuki, T. Kato, H. Inoue and S. Ohba: *Chem. Lett.* 251 (1997).
- 10) B. Bleaney and K. D. Bowers: *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **214**, 451 (1952).
- 11) G. A. Baker, Jr, G. S. Rushbrooke and H. E. Gilbert: *Phys. Rev.* **135**, A1272 (1964).
- 12) H. Nagashima, H. Inoue and N. Yoshioka: *J. Phys. Chem. B* **108**, 6144 (2004).
- 13) J. C. Bonner and M. E. Fisher: *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
- 14) C. Adamo, A. Matteo, P. Rey and V. Barone: *J. Phys. Chem. A* **103**, 3481 (1999).
- 15) H. Nagashima, M. Irisawa, N. Yoshioka and H. Inoue: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 371 (2002).
- 16) A. Lang, Y. Pei, L. Ouahab and O. Kahn: *Adv. Mater.* **8**, 60 (1996).

- 17) T. Kawakami, Y. Kitagawa, F. Matsuoka, Y. Yamashita and K. Yamaguchi: *Polyhedron* **20**, 1235 (2001).
- 18) K. Inoue and H. Iwamura: *Chem. Phys. Lett.* **207**, 551 (1993).
- 19) F. L. Panthou, D. Luneau, J. Langier and P. Rey: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9095 (1993).
- 20) Y. Hosokoshi, M. Tamura, M. Kinoshita, H. Sawa, R. Kato, Y. Fujiwara and Y. Ueda: *J. Mater. Chem.* **4**, 1219 (1994).
- 21) H. Nagashima, N. Hashimoto, H. Inoue and N. Yoshioka: *New J. Chem.* **27**, 805 (2003).
- 22) H. Nagashima, S. Fujita, H. Inoue and N. Yoshioka: *Cryst. Growth Des.* **4**, 19 (2004).
- 23) H. Nagashima: Ph. D thesis submitted to Keio University (2004).
- 24) M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda and M. Ishikawa: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4369 (1997).
- 25) K. Doi, T. Ishida and T. Nogami: *Chem. Lett.* **32**, 544 (2003).
- 26) C. Rancurel, N. Daro, O. B. Borobia, E. Herdtweck and J. -P. Sutter: *Eur. J. Org. Chem.* 167 (2003).

プロフィール

長島英明 Hideaki NAGASHIMA
慶應義塾大学理工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan
(現在の勤務先: 出光興産(株)中央研究所電子材料研究室, 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地, TEL. 0438-75-7217, FAX. 0438-75-6793, e-mail: hideaki.nagashima@si.idemitsu.co.jp)
最終学歴: 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士後期課程修了(2004年) 博士(工学)
専門分野: 材料有機化学
現在の研究テーマ: 有機EL材料の開発
趣味: 音楽鑑賞(クラシック, ジャズ), 楽器演奏(フレンチホルン), 読書, 英会話, スキー

吉岡直樹 Naoki YOSHIOKA
慶應義塾大学理工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan
TEL. 045-566-1585, FAX. 045-566-1551
e-mail: yoshioka@aplc.keio.ac.jp
最終学歴: 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了(1990年) 工学博士
専門分野: 有機物性化学
現在の研究テーマ: 安定有機ラジカルの合成研究, 分子磁性体の設計と機能材料化