有機強磁性体の科学

菅 原 正*

Science of Organic Ferromagnets.

Tadashi SUGAWARA*

Design of high spin organic molecules is described in three categories; use of strong exchange interaction in one-center diradicals, non-Kekule molecules, anti-aromatic annulenes including charged species. Magnetic behavior of metapoly-phenylmethylene (8) is discussed as a model of one-dimensional organic ferromagnet. Intermolecular interaction among triplet diphenyl carbenes generated in host crystals of a diazo precursor is interpreted in terms of the results in a model system of [2, 2]paracyclophanedicarbenes.

An attempt to realize ferromagnetic material utilizing CT interaction is rewarded with a success in the case of decamethylferrocene-TCNE complex. Finally the electronic requirement for realizing organic ferromagnet is discussed in reference to that for organic conductors.

1. はじめに

絶縁体でありかつ反磁性である有機物質に、それとは正反対の物性、例えば超電導性や強磁性を付与することは、新物質開発の展望をもつ夢多き挑戦といえよう。最近新しい物性をもつ有機物質を構築し、物性化学者や固体物理学者との共同研究により、その物性を解明する有機物性科(化)学とも呼ぶべき分野が目ざましい発展をとげている。有機物性科学における物質開発の研究の展開は以下のようにまとめることが出来よう(図1)。

(i) まず対象となる物性を特定し、既存の物質に即しその物性発現に固有の電子および電子スピン系の特徴を抽出する。

(ii) 第二に、分子を集合理化の際の要請を念頭に置きつつ、構成単位となる有機分子を設計し合成すること。これは有機化学者の最も特意とする領域である。

(iii) 第三に、構成分子を結晶、液晶あるいは高分子の形で集合理化し物性発現に導びくこと。分子集合理化にはまだ偶然性に頼る度合が大きく、現在多くの研究者が、望みの分子集合体を得る手法の確立を目指しており、そ

の成果が期待される。

(iv) 第四に、得られた新物質の物性を測定し、既存物性との比較を通じ、注目すべき新物性が更に改良される方向で、構成有機分子、分子集合体を再構築すること。

このような一連の研究の流れの中から誕生した新有機物質は、新しい応用への道を拓いたり、新物性の理論的解明の契機となるなど、関連分野へ測り知れない影響を及ぼすと期待される。

本総説では、有機強磁性体の実現を目指す研究を採り上げ、この分野の研究例と今後の展望につき解説したい¹⁾。有機強磁性体は、有機電導体の研究に比べ、本格的な取り組みの歴史が浅くまだ揺籃期と言える。しかし一定の目標に沿った基礎的研究の中から、有機分子の特質に迫る重要な知見や、分子集合理化の新手法などが得られつつあり、その研究動向は大変興味深いものがある。

2. 強磁性とは

まず、ご存じの方も多いと思うが、強磁性について簡単に復習してみよう。強磁性体に外部から磁場をかけると、ある一定の温度以下ではすべての電子スピンの同一方向へそろ(図2)。この温度はキュリー温度と呼ばれ、鉄では767°Cと非常に高い。強磁性体でこのような現象がみられるのは、電子スピン間に互いのスピンを平行にそろえるような力(交換相互作用という)が働いている為である。その本質はクーロン相互作用であり、電子

* 東京大学教養学部基礎科学科 ()

* Department of Pure and Applied Sciences, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo ()

Fig. 1 Development of new organic materials.

Fig. 2 Alignment of spins in ferromagnetic material.

スピンの平行の時と、逆平行の時とで電子間に働くクーロン斥力が異なることに帰因する。

一般に2つの電子スピン間に働くクーロン力には2種類あり、2つの電子の占める軌道が直交している場合(重なり積分が零の時)は、以下のように簡単に書き表すことが出来る。その一つは(1)式のように書き、電子間に働く

$$Q = \int \varphi_a(1) \varphi_a(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \cdots (1)$$

クーロンポテンシャル e^2/r_{12} を電荷密度 $\varphi_a^2(1)$, $\varphi_b^2(2)$ ではさんで積分したもので、クーロン積分と呼ばれる。他の1つは電子が交換可能であることに由来する積分で、交換積分と呼ばれ、式(2)で表わされる。ここで $\varphi_a(1) \varphi_b(1)$,

$$J = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \cdots (2)$$

$\varphi_a(2) \varphi_b(2)$ は、交換電荷密度と定義される。両者は共に斥力であることに注意されたい。

ところで、2つの電子スピンが平行な場合はパウリの原理により、これらの電子は空間上の同じ位置を占めることが出来ない。この為、スピン間に働く斥力は交換積分の2倍(2J)だけ小さくなり、エネルギー的に安定となる²⁾。このことは、あたかも電子間にスピンを平行にする力が働いているかのようにみえる。そこでこのような時は、(正の)交換相互作用が働きスピンを平行にしたと表現する。一方2つのスピンが夫々別の分子の分子軌道に存在している時は、それらの軌道が必ずしも直交していない為、以上の議論は成り立たず、状況はより複雑となる。この場合も形式的にスピン間(S_i , S_j)に働く力を J_{ij} と書き、スピンが平行に並ぶ方がエネルギー的に安定な場合 J_{ij} を正、

$$\mathcal{H} = -2 J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \cdots (3)$$

(ハイゼンベルグ・ハミルトニアン)

不安定な場合を負と定義する。強磁性を実現させるには、有機ラジカルのようにスピンをもつ有機分子、出来れば、分子内でスピン間に十分大きな正の交換相互作用を持つ高スピン分子をつくり上げ、更に分子間にも $J > 0$ となる相互作用を導入する必要がある。

3. 磁性有機分子の設計

無機物質と有機物質の多きな差異は、後者が分子とい

Fig. 3 Electronic configuration of a singlet ground state, a singlet or a triplet excited state, and a triplet ground state.

う単位から成り立っている点にある。従って有機強磁性体を考える上でも、まず構成単位である有機分子に、いかに磁氣的性質をもたせるかが、その出発点となる。いまエチレンのように、2個の π の電子を持つ2原子分子を考えてみよう。

2個の π 電子は、結合性軌道と反結合性軌道のうち、軌道エネルギーの低い結合性軌道に対をつくっておさまり、1重項分子を与える(図3)。しかし分子の1電子励起状態では、結合性軌道と、反結合性軌道に各々1つずつの電子が存在する為、スピンの平行、逆平行に拘わらず、その軌道エネルギーは等しい。従って、交換相互作用の分だけスピンの平行な3重項状態が安定となる。励起分子で常に3重項が安定なのはまさにこの原因による。今、交換相互作用に比べ軌道エネルギーの差が小さいような分子が設計できれば、基底状態でも3重項が安定になる筈である。(エチレンの場合は分子を90°ねじり、 π 結合を切ると3重項分子となる。)従って、基底状態で平行なスピンをもつ分子を設計することは、いかにして縮退または、近似的に縮退した分子軌道をもつ分子を設計するかと言い換えることが出来る。その方策は次の2つに大別される。

第一は一中心的交換相互作用を利用するものである。同一原子に属する原子軌道は互いに直交しており、その間の J は必ず正となる。遷移金属は、縮退した d 軌道をもち、この縮退が結晶場内で分裂しても、交換相互作用に比べ縮退の解け方が小さく、高スピン状態になることが多い。一方、 $2p$ 軌道しか持たぬ炭素原子でこのような電子構造を実現させるには、原子価欠損種を用いねばならない。2価の炭素原子をもつカルベン σ 、 π 軌道の分裂は、交換相互作用に比べて小さく、メチレンでは基底3重項が9.5 kcal/mol³⁾、ジフェニルメチレンでは約5 kcal/mol⁴⁾安定であることが知られている。カル

ベンは従来反応性中間体として注目され、特に、スピン多重度に基づく反応性の差に興味をもたれてきた。しかし、磁性分子として眺めた時、新たな重要性をもつことに気付かれるであろう。

磁性有機分子を得る第二の方法は、有機分子に特徴的な縮退分子軌道を利用するものである。共役炭化水素は、交互炭化水素と非交互炭化水素に分類される。交互炭化水素のうちで炭素原子に、一つおきに星印をつけた時、星のついた炭素の数(n^*)と、星がつかない炭素の数(n)とが異なるような奇の交互炭化水素では、その数の差($|n^* - n|$)に等しい縮退した非結合性分子軌道(NBMO)が存在する(図4)。これらの分子は通常のケクレ構造式

Fig. 4 Alternant and nonalternant hydrocarbons.

が書けず、必ず不對電子が残る為、非ケクレ分子と呼ばれるが、磁性分子を設計する上で大変有用な分子群を形成する⁵⁾。例えば、トリメチレンメタン(1)は、 $n^* = 3, n = 1$ で $|n^* - n| = 2$ 即ち、縮退する2つのNBMOが存在し、基底3重項であることが知られている(図5)⁶⁾。

縮退分子軌道の利用は、非結合性軌道に限らない。 C_3

Fig. 5 Some ground state triplet molecules.

以上の対称性を持つ $4n\pi$ 共役系には退縮した HOMO や LUMO が存在する。縮退した HOMO から 2 電子を取り除いたり、退縮した LUMO に 2 電子をおし込んで生ずるイオンラジカル種も基底多重項分子となる可能性がある。シクロペンタジエニルカチオン(2)、ベンゼンジカチオン(3)等がその例である⁷⁾(図6)。なお、これらの分子は反芳香族性アヌレンに分類することが出来る⁸⁾。

4. 高スピン分子の実例

有機分子のうち、3 重項以上の分子として、初めて報告されたのはメタフェニレンビス(フェニルメチレン)(4)である。樋口はこの分子の磁気的性質を理論的に予

測し⁹⁾、伊藤は 4 の配向試料の ESR スペクトルの測定に成功し、実験的に基底 5 重項であることを示した¹⁰⁾。また、ほぼ時期を同じくして、Wasserman らは同一カルベンの無配向 ESR スペクトルを報告した¹¹⁾。

Fig. 6 Electronic structure of *m*-, *p*- and *o*- xylenes.

ジカルベン 4 は 3 重項であるメタキシリレン(5)の側鎖炭素を 2 価炭素に置換したと見なすことが出来る。異性体であるパラ、オルトキシリレン(6, 7)が基底 1 重項であることを考えた時、原子のつながり方(トポロジー)が多重度を支配していると表現することが出来る(図6)。この他、現在までに基底 4 重項トリラジカル、

Fig. 7 Some high spin molecules ($S > 1$).

5 重項テトララジカル、7 重項トリカルベン、トリニトロレン等がこの考え方に沿って設計され、予期通りの基底多重度を持つことが実験的に証明されている(図7)。

5. メタポリフェニルメチレンの磁気的挙動

フェニルカルベンがメタ位で連結した(8)のような一般式をもつ分子は、前述の理由から $2n$ 個のスピンが存在し、基底 $2n+1$ 重項分子となると予想される¹²⁾。伊藤、

岩村らの共同研究により、世界で初めて有機基底 9 重項分子が誕生した。

メタ置換のテトラジアゾ化合物(9)をベンゾフェノンの単結晶に低濃度 ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) で埋め込み、低温で光照射を行うと、みかけ上、1 光子で 4 つの窒素分子が脱離し、規則的に配向したテトラカルベン(10)を発生す

ることが出来る。配向試料を磁場内で回転させ、主磁場の方向をテトラカルベンの主軸の一本と一致させると、磁気量子数の異なる準位間の遷移のうち一組のみが観測され、図8に示すように8本のシグナルからなる見事な9重項のESRスペクトルが得られた¹³⁾。またスペクトル強度の温度依存性より9重項が基底状態であることが証明された。スピンの一つ反転した7重項は、エネルギー的にはるかに高く、160 Kまで昇温しても全く検出されない。これはメタ置換ポリカルベン系における π 系を通じた磁氣的相互作用が十分強いことを示す結果である。

分子の多重度や、磁氣的相互作用を検討する有力な手段として、磁気天秤による磁化率の測定がある。これは、遷移金属錯体のスピン状態や、多核錯体の金属間の磁氣的相互作用を検討する上で、活用されてきたが¹⁴⁾、カルベンのような不安定中間体の磁化率の測定例は皆無であった。著者らは、ESRの測定に用いた同条件の試料につき、磁気天秤中4 Kで光照射を行い、テトラカルベン10を発生させ、一定の磁場(0.5 T)で磁化率の逆数の温度依存性を測定した(図9)¹⁵⁾。実線の傾きから有効磁気モーメントが9.08 BMと求まり、ESRとは独立に基底9重項であることが証明された。また図9の実線がほぼ原点に外挿されることは、分子間に磁氣的相互作用はなく、テトラカルベン10は常磁性種として振舞うこと

を示す(後述)。

スピン多重度を見積もる別の方法に、一定温度での磁化の磁場依存性の測定がある。この方法は磁化曲線の形がスピン多重度により一義的に決まる為、試料の絶対量が未知でも多重度を決定できる利点を持つ。10の2 Kでの磁化曲線は3 Tでほぼ飽和する傾向を示した。分子当りの磁気モーメントが増大すると、外部磁場との相互作用が大きくなり、熱運動に打ち勝って磁化されやすいという高スピン分子に特徴的な磁氣的性質によるものである。図10に、温度で規格化した磁場に対する10の磁化曲線を遷移金属イオンのデータと共に示す。有機分子でも、適切な設計を行えば、d軌道、f軌道をもつ遷移金属よりも高いスピン多重度を持たせ得ることを示した意義は大きい。ここで得られた高スピン分子の振舞いは、強磁性体の微粒子にみられる超常磁性によく対応している。強磁性体は外部磁場が存在しない状態でも自発磁化によりスピンのそろった磁区が形成されている。なお、磁区の磁気双極子モーメントは、静磁エネルギーを小さくする為、互いに打ち消す方向をむいている。強磁性体を細分化し、半径30 Å位の超微粒子にすると、もはや磁区は形成されない。この粒子は100スピン程度を担った単磁区構造を持ち、全体としては常磁性体として振舞う(図11)。このように、粒子内ではスピンの整列し、極めて高いスピン量子数を持つ常磁性体を特に超常磁性

Fig. 8 ESR spectrum of 10 in the host benzophenone crystals at 4.2 K.

Fig. 9 Temperature dependence of the inverse of magnetic susceptibility of 10 in the host benzophenone crystals.

Fig. 10 Plot of magnetic moment vs. H/T for transition metal ions together with 10.

体と呼ぶことがある。従って、現在扱っているカルベン種 8 の n を増大して行くと、有機超常磁性体に到達するということが出来よう。なお、超常磁性体の磁気異方

superparamagnet

Fig. 11 Ultrafine division of ferromagnet leads to superparamagnet.

性エネルギー (KV) は、熱エネルギーと同程度(またはそれ以下)であるため、一度磁化されても、自発磁化の向きが熱運動で乱されてしまいヒステリシスを示さず、磁石とはならない。

ここで、メタポリフェニルメチレンを一次元磁性体モデルにみたてた時のスピン整列の特徴について考えてみよう。ジフェニルカルベンの炭素上のスピン密度は EN-DOR 測定により実験的に決定された(図 12)¹⁶⁾。フェニルカルベンには、カルベン炭素上に局在化した σ スピンとベンゼン環に非局在化した π スピンが存在する。 π スピン密度には正負の交替があり、隣接する炭素上のスピンは互いに逆平行である。また、最もスピン密度が高いカルベン炭素上では π と σ スピンが一中心の正の交換相互作用により平行になり、3 重項状態を安定化し

Fig. 12 Spin density of diphenylcarbenes and metaphenylenebis (phenylmethylene) 4 determined by ENDOR experiment.

ていることが判る。伊藤らはビスカルベンについても最近 ENDOR 測定を行った(図12)¹⁷⁾。ビスカルベンのスピンドensity分布より、2つのカルベン炭素のスピンの向きをむき、5重項分子が出現している様子がみてとれよう。メタポリフェニルメチレンの系では、 π 電子系に存在するスピンの相関により、必ずスピンドensityの最も高いカルベン炭素上の π スピンは同方向にそろ(図13)。さら

Fig. 13 Spin alignment in metapolyphenylmethylenes.

Fig. 14 Schematic spin alignment in one-dimensional ion chain.

にこの高スピン状態は、 n 個のカルベン炭素上の σ スピンの交換相互作用により安定化され、かつスピン多重度が $(2n+1)$ に増加することが理解される。那須はこのスピン系を Kondo-Hubbard ハミルトニアンを用いて記述し、その特色を明らかにした¹⁸⁾。

この系のスピン整列の特徴をさらに明確にする為、鉄原子を一次元につないだ仮想的な系を考えてみよう。鉄には、イオン上に局在化した3dスピンの、いわゆる、金属電子としてイオン間を動きまわる4sスピンの存在する。遍歴スピンの、もともとスピンの分極はないが、局在スピンにより、イオン上で同方向スピンの存在する確立が大となる。ここで引きおこされたスピン分極は減衰振動しながら伝わり、隣接するイオン上の局在スピンを同一方向にそろえ、強磁性的スピン秩序が出現する(図14)。以上は、非常に単純化したモデルであるが、ポリカルベンのスピン整列機構との相異点、類似点に注目されたい。

6. 共役 π 系ポリマーを利用した有機強磁性体

このようにポリカルベンは、磁性モデルの上で極めて、重要であるが、一次元系では現実の強磁性体は得られない上、この系をさらに延長するには実験上多くの困難を伴う。有機強磁性体を実現するより現実的な方策として、ポリアセチレンのような共役 π 系に、スピンをもった分子を吊し、 π 系を通じたスピン相関により高スピン分子を実現しようとする考え方が¹⁹⁾ある。高スピンをもつ高分子の鎖間での磁気的相互作用を制御できれば、強磁性体も夢ではない。

村田らは、二重結合を介したスピンの相互作用に関する二、三のモデル化合物を合成し、二重結合を介したスピン伝達につき検討した²⁰⁾。フェニルカルベンをスチルベン骨格に組み込んだジカルベンのうち、カルベン炭素がp, m'位にある(11)と、m, m'位にある(12)では、前者が基底5重項、後者は基底1重項となると予想される。実験結果は、その予想を裏付けるものであり、前者の前駆体であるビスジアゾ化合物からは基底5重項シグ

ナルが観測された。一方、後者からは熱励起 5 重項シグナルが観測され、基底 1 重項であることが示された。

11

$$n^* = 15, n = 13, |n^* - n| = 2$$

12

$$n^* = 14, n = 14, |n^* - n| = 0$$

岩村らは、重合度の高い *p*-ホルミルフェニルポリアセチレンの合成に成功しており、それをもとに安定ラジカルを組み込んで、高スピン分子を実現する方向で研究を進めている²¹⁾。

最近、Ovchinnikov らは、ジアセチレンの固相重合を利用し、磁石にひきつけられる有機物質を得たと報告した²²⁾。この重合物の構造は不明であり、またスピン整列の機構の解明も未解決であるが、この分野へ大きな刺激を与えた事実は否定できない。

7. 高スピン分子の集量化

以上で、高スピン分子の設計について理解されたことと思う。磁性は巨視的な性質であるから次の段階として高スピン分子間の磁氣的相互作用の制御が重要となる。即ち、いくら分子内に平行なスピンをもたせても隣りの分子との間に反強磁性的相互作用があれば、磁氣的性質は相殺されてしまう。結晶中分子がどのように重なり合えば、分子間に強磁性的相互作用がもち込めるであろうか。

分子間の磁氣的相互作用を考える上で基本となるのは安定ラジカルの分子性結晶における磁氣的性質である。安定ラジカル結晶の磁性は測定されているものが多いが、二、三の例外を除き、殆どすべて、常磁性であるか、弱い反強磁性を示す。向井らは²³⁾、この分野で先駆的な仕事を展開し、極く弱い強磁性的相互作用を示す例を見出している。中でも重要なのがガルビノキシルラジカル(13)の結晶であろう。この系は最近、阿波賀、菅野、

13

木下により再びとり上げられ、詳細に研究された²⁴⁾。磁化率の逆数の温度依存性のデータの低温部への外挿値として+19 K という正のワイス温度が得られる。一般に磁化率の逆数(χ^{-1})と温度(T)とをプロットした時、プロットの低温部への外挿が温度軸を正で横切る時は正のワイス温度を持つといい、分子間に強磁性的相互作用が存在する。また、負のワイス温度を示す時は、分子間の相互作用は、反強磁性的である。分子間に相互作用のない常磁性体では、プロットの低温部への外挿は原点を通る(図15)。さて、ガルビノキシルの場合に戻ろう。実は、こ

Fig. 15 Curie-Weiss plot of paramagnetic, antiferromagnetic, and ferromagnetic materials.

の結晶は、85 K で構造転移がおり、反強磁性体になってしまう、強磁性的スピン秩序は実現されない。一方、ガルビノキシルの結晶にその前駆体であるフェノールを添加するとこの転移は押え込まれる。しかし、フェノールの添加により、磁氣的相互作用も切断され、2 K で平均数個の分子が強磁性的に相互作用したクラスターを与える。

泉岡らは、基底 3 重項ジフェニルカルベン分子間の磁氣的相互作用を考える上でジフェニルカルベンが[2, 2]パラシクロファンに組み込まれたモデル分子を作成した²⁵⁾。これらの分子は、ジフェニルカルベンの一つのベンゼン環が完全に積み重なった場合、2 個のカルベン炭素間の相対配置と磁氣的相互作用の関連を明らかにするのに最適である。一般に 2 つの 3 重項種が強磁性的($J > 0$)に相互作用すると、エネルギーの低い方から順に 5,

3, 1重項が生じ, そのエネルギー差は $4J$, $2J$ で表される。一方 $J < 0$ の場合は, エネルギー準位は逆転する (図16)。シクロファンジカルベン の重なり方にはベン

Fig. 16 Weak interaction between two triplet species.

ゼン環のイプソ炭素とカルベン炭素間の結合が上, 下で互いになす角度が各々 0° , 60° , 120° , 180° である擬ジェミナル, 擬オルト, 擬メタ, 擬パラの四種がありうる。擬オルト体(14)で, スピンのしみ出した2枚のベンゼン環が重なる場合について考えてみると, 図17に示した

Fig. 17 Magnetic interaction in pseudo-ortho, -meta and -para [2,2]paracyclophanedicarbenes.

ように, 上下の p 軌道に分布するスピンの逆平行であれば弱い結合の形式(電荷の移動)が可能となり, 安定化されよう。その結果擬オルト体の2ヶ所のカルベン炭素のスピンは同一方向にそろい, 基底5重項になると期待される。一方, 擬メタ体(15)では同様の相互作用の結果,

カルベン炭素上のスピンは逆平行となり基底1重項を与え, 擬パラ体(16)は14と同様基底5重項となろう。前駆体である三種のビスジアゾ化合物から, それぞれ別々にビスカルベンを発生させ, そのESRスペクトルを測定すると, 擬オルト体では基底5重項の強い吸収線と, 熱励起3重項の吸収線 (T_T) とが観測された (図18)。

Fig. 18 ESR spectra of pseudo-ortho [2,2]paracyclophanedicarbene 14 and metaphenylenebis (phenylmethylene) 4.

T_T のシグナル強度の温度依存性より5重項と3重項のエネルギー差が 0.18 kcal/mol と決定された。擬メタ体では, 5重項のシグナルは全く観測されず, 熱励起3重項のみが観測される。同様の解析より, 3重項は1重項より 0.28 kcal/mol 上にあることが判った。擬パラ体からも強い基底5重項の吸収線が観測された。

山口は, 量子力学的計算により, ジフェニルカルベンや安定ラジカルの分子間磁気的相互作用を説明している²⁶⁾。McConnell は, (S_i , S_j) をもつ2個の分子 A, B がホットケーキのように積み重なった場合の分子間磁気

的相互作用を(式5)のように表した。(式5)において分子間の J_{ij}^{AB} は負であるとする、重なり合った時最も相互作用の大きな炭素のスピンの密度が互いに逆符号であれば、全体として強磁性的相互作用が得られる²⁷⁾。シクロファンジカルベン(14-16)は、この理論に実験的裏付けを与えたと言える。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{AB} &= -2 \sum_{ij} J_{ij}^{AB} S_i^A S_j^B \\ &= -2 S^A S^B \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

このような分子間磁氣的相互作用の設計を現実の系に拡張すれば、強磁性をうることも原理的には可能となる。著者らはジフェニルジアゾメタンから発生するカルベン集合体の磁性を議論する為、種々の置換基をもつジアゾ化合物の結晶に低温で光照射を行った。その結果生成するカルベンの分子配列は、前駆体であるジアゾ分子の結晶構造を反映しており、基底3重項カルベンの磁氣的相互作用が系統的に研究できることを示した。中でも *p,p'*-ジメトキシ(17)、*p,p'*-ジクロロ誘導体(18)の結晶中で発生するカルベンの磁氣的相互作用は興味深い²⁸⁾。

p,p'-ジメトキシ体17の多結晶に4Kで光照射すると、249、260 mTに5重項に特有の強い吸収線が観測される他、5重項がさらに相互作用した9重項に由来する

Fig.19 ESR spectrum of diphenylcarbene derivative generated in the crystal of 17 of which crystal structure is also given.

多重線が $g=2$ の周辺に検出される(図19)。これら吸収線の温度依存性の結果は、17より生成した基底3重項カルベンはまず二量体として強磁性的に相互作用し、5重項のスペクトルを与え、更に2量体間に弱い相互作用が存在し、9重項のスペクトルを与えるとして理解される。2量体における相互作用の大きさは30 cal/mol程度と見積もられた。

一方、*p,p'*-ジクロロ体18の結晶に光照射を行うと、剛性溶媒中でカルベンを発生させた時とよく類似した3重項カルベンに由来するスペクトルが得られる(図20)。しかし、各吸収線の強度の温度依存性を詳しく検討すると、この系ではカルベン間に反強磁性的相互作用が存在することが判った。即ち、280 mTの吸収線は熱励起した5重項に、また、観測される3重項は2重体の熱励起種と孤立して発生した3重項種が重ね合わさったものと解釈された。相互作用の大きさは4 cal/mol程度と見積もられている。

このようにジメトキシ体と、ジクロロ体から得られた対照的な結果は、ホストとなる各々のジアゾ分子の結晶構造に由来すると考えられる。ジメトキシ体では2つの分子がシクロファンジカルベンにおける擬パラ的な配向をとっており、かつ2量体どうしはかなりねじれたパッキングをしている(図19)。この分子配列はESRで観測された磁氣的相互作用をよく説明するものである。これに対し、ジクロロ体では分子が完全に積み重なっており、反強磁性的相互作用が予測され、これも実験事実と矛盾しない(図20)。

Fig. 20 ESR spectrum of diphenylcarbene derivative generated in the crystal of 18 of which crystal structure is also given.

なお、ジメトキシ体において光照射により生成する分子間5重項の吸収線の生成を詳細に追求したところ、大変興味ある事実が明らかになった。フィルターを用い光の強度(254 nm)を弱くしても、5重項の吸収線は光照射直後から現われ、決して誘導期間をもたない。また5重項の生長速度の対数は、光の強度の対数の一次に比例する²⁸⁾。これらの実験結果は、1光子で隣接する2分子のジアゾ分子が分解し、カルベンを生成することを意味している。即ち、1分子が励起し、窒素をはなれてカルベンを生成すると、過剰のエネルギーが効率よく隣の分子に移動し、次の反応をひきおこすと解釈される。分子の励起直後のエネルギー移動と、化学反応との関連を研究する上で恰好の系を提供しており、本格的な機構の解明が望まれる。

著者らは、さらにベンゼン環の p 位に、長いアルコキシ基をもつジフェニルジアゾメタン誘導体(19)を合成

ろ、もはや、3重項、5重項の吸収線は殆ど認められず、より多重度の高いクラスターが生成していることが判った。磁気天秤で、4 K, 2 K の磁化曲線を測定したところ、2 K では平均多重度として9重項を示し、磁氣的相互作用がより広範囲に及び、平均4~5分子が強磁性的に相互作用していることが判った(図21)。ジアゾ分子19の

Fig. 21 Magnetization of diphenylcarbene derivative generated in the host crystal of 19 at 2 and 4 K.

した²⁹⁾。長いアルキル基は、脂肪酸の結晶やLB膜においてよく知られているように、分散力により分子を配向させる性質を有する。19の結晶に光照射を行ったとこ

結晶構造をみると図22中に実線で示したように、分子間に強磁性的相互作用が期待され、実験結果と矛盾しない。現在までのところ、まだ強磁性体と呼べるものではないが、分子間の相互作用が強まりより広範囲に及ぶようになると、磁区とみなせるカルベンクラスターが出現すると期待される。

Fig. 22 Crystal structure of 19.

8. 電荷移動を伴う磁性分子集合体の設計

3節で述べたように縮退した HOMO から 2 電子を抜く, または縮退した LUMO に 2 電子を与えることにより基底 3 重項分子が得られる可能性がある。図 23 に示したように, このような電子構造上の特色を備えたドナーまたはアクセプターを用いた電荷移動錯体は基底 3 重項となると予期される。McConnell は, この原理に基づく強磁性体の設計を提唱した³⁰⁾。電荷移動は隣り合う分子のいずれとも同等におこる筈であるから, 電子は分

Fig. 23 McConnell model of spin alignment in a CT complex.

子を移動しかつ 3 重項分子上で交換相互作用が働くので, 結局すべてのスピンのそろうことになる³¹⁾。

Breslow は $4n\pi$ 系アヌレンの反芳香族性との関連でシクロペンタジエニルカチオンや, ベンゼンジカチオンを研究し, さらに磁性分子集合体を目指し精緻な分子の設計を行った³²⁾。まずベンゼンのジカチオンを安定化する為, 窒素原子をトリフェニレン分子の周囲に配し, このドナー (20) に対し適当な酸化還元電位を有するアクセプターとして 21 を用いイオンラジカル塩を作成した。イオンラジカル塩で更に電荷移動がおこると, 前述の条件にかなう分子集合体が形成される筈である (図 24)。残念ながら, 得られた暗緑色の結晶はみるべき磁性上の性質を備えていなかった。分子設計としてはほぼ完全と思えるこの系でも集合化し物性を発現する上ではまだ十

Fig. 24 Breslow's salt.

Fig. 26 Electronic features of organic magnets and conductors.

の特徴を持つ分子を設計する必要がある。一方、磁性についてみると、絶縁体では電子の移動は全くないのでスピン間の相互作用はハイゼンベルグ・ハミルトニアン(式3)で記述され、 J の値で支配される。ここに電荷移動相互作用を摂動として加味していくと、電導性を有する磁性体の挙動が理解される。互いのスピンの逆平行の場合は、電荷移動をおこして1重項が $2t^2/U$ だけ安定化される。従って電荷移動を含めたスピン間の相互作用はこれら2つの項のバランスで決定されることになる。図26は、この関係を、電導性の軸と、電荷移動を考慮した磁性(J_{eff})の軸で、二次元的に表したものである。図26をみると電子特性をもつ有機物質といっても、まだその極く一部しか開拓されていないことに気付かれるであろう。

10. おわりに

以上、新物性を有する有機物質開発の一例として、有機強磁性体を目指す研究を紹介した。この分野は多くの専門家の協力により開拓されてきたものであるが、新しい物性をもつ有機化合物を作り出すには、有機合成の手法と経験が大いに力を発揮してきた点を強調したい。本誌が本誌の読者、特に若い有機合成化学者にとって、有機物性の分野への関心をたかめる契機となれば幸いである。

(昭和63年10月24日受理)

文 献

- 1a) K. Itoh, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 1251 (1978)
- b) 手木芳雄, 伊藤公一, 固体物理, **20**, 347 (1985)
- c) 工位武治, 伊藤公一, 現代化学, 1985, 34
- d) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 187 (1986)
- e) 岩村 秀, 泉岡 明, 日化, 1987, 595
- 2) M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" pp.57-74 (1969), 千原秀明訳, 有機化学者のための分子軌道法, 東京化学同人, 第2章
- 3a) J.F. Harrison, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 378 (1974)
- b) A.R.W. McKeller, P.R. Bunker, T.J. Sears, *J. Chem. Phys.*, **79**, 5251 (1983)
- c) H. Petek, D.J. Nesbitt, D.C. Darwin, C.B. Moore, *ibid.*, **86**, 1172 (1987)
- 4a) G.L. Closs, B.E. Rabinow, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8190 (1976)
- b) K.B. Eisenthal, N.J. Turro, M. Aikawa, J.A. Butcher, Jr., C. DuPuy, G. Hefferon, W. Hetherington, G.M. Korenowski, M.J. McAuliffe, *ibid.*, **102**, 6563 (1980)
- 5) 塚田秀行, 務台 潔, 有合化, 154 (1989)
- 6) W.T. Borden, Ed., *Diradicals*, Wiley, New York (1982) pp.23-36
- 7a) R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5349 (1964)
- b) R. Breslow, H.W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.*, **89**, 1112 (1967)
- c) R. Breslow, B. Jaun, R.Q. Kluttz, C.Z. Xia, *Tetrahedron*, **38**, 863 (1982)
- 8) これらの分子では分子の変形に伴い対称性が低下し、縮退が解け基底1重項となる場合(Jahn-Teller効果)があり注意を要する。
- 9) J. Higuchi, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1339, 1847 (1963)
- 10a) K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 235 (1967)
- b) 2の前駆体であるビスジアゾ化合物の化学反応性は守谷, 村橋らにより研究された。
S. Murahashi, Y. Yoshimura, Y. Yamamoto, I. Moritani, *Tetrahedron*, **28**, 1485 (1972)
- 11) E. Wasserman, R.W. Murray, W.A. Yager,

- A.M. Trozzolo, G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5076 (1967)
- 12) N. Mataga, *Theor. Chim. Acta*, **10**, 372 (1968)
- 13a) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3722 (1983)
- b) Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *ibid.*, **108**, 2147 (1986)
- 14) 武藤米一郎, 加藤方寅, キレート化学, 構造編 2, 10 章(上野景平編)南光堂
- 15a) T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6449 (1984)
- b) T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *ibid.*, **108**, 368 (1986)
- 16) C.A. Hutchison, Jr., B.E. Kohler, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3327 (1969)
- R.J. Anderson, B.E. Kohler, *ibid.*, **65**, 2451 (1978)
- 17) 喜多修市, 高橋 巧, 工位武治, 伊藤公一, 第 21 回 ESR 討論会講演要旨集, p.125 (1982)
- 18) K. Nasu, *Phys. Rev.*, **B 33**, 330 (1986)
- 19a) A.A. Ovchinnikov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **236**, 928 (1977)
- b) A.A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta*, **47**, 297 (1978)
- 20) S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1266 (1978)
- 21) 藤井章照, 古賀 登, R.D. McKelvey, 岩村 秀, 第 9 回基礎有機化学連合討論会予稿集 p.239 (1988)
- 22) Yu. V. Korshak, T.V. Medvedeva, A.A. Ovchinnikov, V.N. Spector, *Nature*, **326**, 370 (1987)
- 23a) K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 40 (1969)
- b) N. Azuma, J. Yamauchi, K. Mukai, M. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2728 (1973)
- c) K. Mukai, *Analysis and Research* (in Japanese) **17**, 49 (1979)
- 24) K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2211 (1986)
- 25a) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1786 (1985)
- b) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *ibid.*, **109**, 2631 (1987)
- 26a) K. Yamaguchi, H. Fukui, T. Fueno, *Chem. Lett.*, **1986**, 625
- b) K. Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasuji, I. Murata, *ibid.*, **1986**, 629
- 27) H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910 (1963)
- 28) T. Sugawara, H. Tukada, A. Izuoka, S. Murata, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4272 (1986)
- 29) T. Sugawara, S. Murata, K. Kimura, H. Iwamura, Y. Sugawara, H. Iwasaki, *ibid.*, **107**, 5293 (1985)
- 30) H.M. McConnell, *Proc. R.A. Welch Found. Conf.*, **11**, 144 (1967)
- 31a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 393 (1973)
- b) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 927 (1982)
- 32) T.J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6412 (1987)
- 33a) J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *ibid.*, **109**, 769 (1987)
- b) J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Chem. Rev.*, **88**, 201 (1988)
- 34) E. Dormann, M.J. Nowak, K.A. Williams, R.O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2594 (1987)

本誌広告料金

表紙 2	1 頁	80,000 円	後付 1 頁	50,000 円
表紙 3	1 頁	60,000 円	〃 1/2 頁	30,000 円
表紙 4	1 頁 (2 色)	100,000 円	綴込 (1 枚)	100,000 円現物持込
英文目次下 1/2 頁		35,000 円		(62. 1. 改訂実施)

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共栄通信社

本社 〒104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) Tel. 03-572-3381 (代)

大阪支社 〒530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) Tel. 06-362-6515 (代)