

スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓

塩見 大輔

要旨

原子や分子の中には、スピンという「ミクロの磁石」としての性質を持つものがあり、それらを適切に並べると磁石（磁性体）ができる。実用の磁石の多くはフェリ磁性体と呼ばれるものである。これは、2種類以上の重金属元素を組み合わせることで、大きさの異なるスピンの互いに逆向きにそろったものであり（ヘテロスピン磁性体と呼ぶ）、その差し引き分のスピンによって磁石としての性質が現れる。重金属を含まない有機物質では、このようなフェリ磁性体はまだ合成されておらず、長年のマテリアルチャレンジとされてきた。本研究では、スピンを持つ分子の並び方を超分子化学的手法を含む種々の方法を駆使してコントロールし、新しいタイプのヘテロスピン磁性体のモデル物質を構築した。

1. はじめに

有機物で磁性体を作ろうという試みは1960年代から始まり、最初の有機強磁性体（有機分子からなる結晶で磁石になるもの）は14年前に発見された。その後、重金属を含まない純有機物の強磁性体は、現在までに30種以上が発見されており、もはや稀有な存在ではない。この間、有機磁性研究は日本発の独創的な分野として発展し、国際規模の学際領域となった。狭義の強磁性体は、不対電子を持つ分子または金属イオンの結晶性集合体であり、不対電子の持つスピン（磁気モーメントの最小単位。小さな磁石と比喻される）が、図1に示すように、隣り合う分子間で同じ方向に揃っているものを指す。このほかに、「磁石」としての性質を示すもう一つのスピン整列様式（スピンの向きの揃い方）として「フェリ磁性」がある。これは、大きさの異なるスピン（例えばスピン量子数 $S=1$ と $S=1/2$ ）が反平行にそろったものである。たとえスピンの向きが逆向きに揃っても、「小さな磁石」の大きさが異なれば、その差し引



図1. 強磁性スピン整列とフェリ磁性スピン整列。

き分の磁気モーメントが同じ方向に向いて、狭義の強磁性体と同じように「磁石」になり得る。フェリ磁性体は、実用の永久磁石のかなりの割合を占めている。

不対電子を持つ開殻分子（ラジカル）が結晶固体中で並んで、ファンデルワールス半径の和程度の距離で近接すると、波動関数（おもに不対電子が格納されている軌道関数）同士の重なりによって交換相互作用が生じるが、この相互作用は多くの場合、スピンを互いに逆向きにするような反強磁性的なものになる。実際、結晶として単離できる安定なラジカルの固体ではたいていの場合、反強磁性的な交換相互作用が見出されている。したがって、有機ラジカル分子を使う場合には、狭義の強磁性体よりもむしろフェリ磁性体の方が、容易に実現できるという予想がなされたこともあった。しかし、強磁性体の発見後 14 年が経過した現在でもなお、スピンの大きさの異なる 2 種類の有機分子からフェリ磁性体が合成できたという報告はない。有機フェリ磁性体は、分子科学（分子磁性）・有機固体物性の分野に残された大きな材料チャレンジである。私は、最近の数年間で、理論と実験の両面から有機フェリ磁性について研究し、分子性物質の磁性の本質に関わる問題、不対電子をもつ分子（開殻系分子）の潜在的な磁気機能について、新規な磁性概念やスピン整列制御の分子設計アプローチを提案してきた。さきがけ研究をスタートする時点で、以下のことを明らかにしていた。

(i) 強磁性－フェリ磁性の等価性：古くから知られている無機物（遷移金属化合物）のフェリ磁性体と有機分子から得られるであろうフェリ磁性体との相違点を、量子化学・量子統計力学の観点から調べた。磁氣的な自由度に関する理論的考察から、分子性のフェリ磁性は、狭義の強磁性と等価になる場合があることを明らかにした。この等価性は、原子ベースの磁性体を対象とした従来の磁性理論では看過されていたものであった。化学的な構造単位としての分子と、磁性の源であるスピンを担う構造単位としての分子との間でずれが生じる場合があり、数十年間当たり前のものとして受け入れられていた強磁性とフェリ磁性の定義に見直しが必要であることを指摘した。有機分子からフェリ磁性体を構築しようとする場合には、この等価性の問題を常に意識する必要がある、あとで述べる有機フェリ磁性体の分子設計の指針に反映させている。

(ii) 一般化フェリ磁性：従来の固体物性物理・磁性の常識に反して、基底状態が 1 重項 ($S = 0$) の分子を集合させた場合でも、広い意味でのフェリ磁性スピン整列が起こり得ることを理論的考察から予言した（一般化フェリ磁性スピン整列の理論モデル）。「基底状態が 1 重項である」というのは、分子が十分に孤立して、 $S = 0$ がよい量子数になっている場合

を指すものであり、分子間の磁気相互作用が顕著になる場合には、スピン波動関数に変調を受け、基底一重項の分子であっても、有限の、検出可能な大きさの磁気モーメントを持つことがあり得る。

本さきがけ研究では、従来型および一般化フェリ磁性体の両方について、以下の 3 つのアプローチから、モデル物質を構築することを試みた：

- (1) 単成分フェリ磁性
- (2) 超分子化学的分子集合
- (3) 金属錯体

(1)と(2)では、フェリ磁性が発現する前提となる、大きさの異なる開殻分子種の交互配列をいかにして達成するか重点をおいた結晶工学的アプローチを試みた。(3)では、遷移金属錯体の配位結合を利用したモデル系について、一般化フェリ磁性スピン整列の検証を行なった。以下に、各アプローチで得られた成果を述べる。

2. 研究内容

2-1 単成分フェリ磁性

有機フェリ磁性体を得るためにまず第一に必要なことは、大きさの異なるスピンを持つ 2 種類の分子を、併進対称性の保たれた 1 つの結晶相として「共結晶化」させることである。さらに、結晶中のどの方向にも、自身とは異なるもうひとつの分子種が最近接に並んでいて (3 次元的な「交互配列」)、最近接の分子間に反強磁性的な交換相互作用が働いていれば、フェリ磁性体になる可能性がある。しかし、2 種類以上の分子から結晶ができる場合、系全体のエントロピーは減少する。この減少分を補うだけのポテンシャルエネルギーの利得が伴わなければ、多成分分子集合系の結晶を安定相として得ることはできない。したがって、化学的に安定な開殻分子種でラジカルスピンを保ったままで、結晶中での分子配列の決定要因となる選択的な分子間引力 (ヘテロ分子系での自己集合能) を与える必要があり、超分子化学的な結晶設計が不可欠である。2 種類の分子を強制的に共結晶化させるための、いわば究

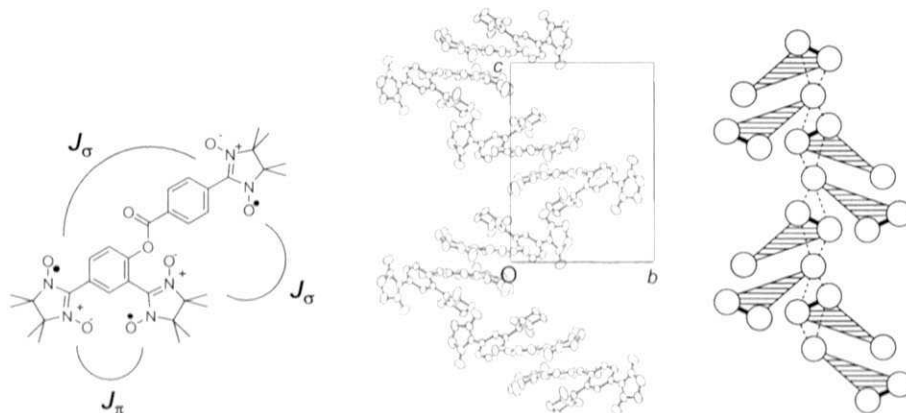


図 2. 単成分フェリ磁性アプローチのプロトタイプ 2,4-2 置換フェノール誘導体. J_π と J_σ は分子内の交換相互作用を表す.

極的な方法として、共有結合を用いるアプローチ—単成分フェリ磁性—を提案した。たとえば、基底スピン多重度が三重項 ($S=1$) である π ビラジカルと $S=1/2$ の π モノラジカルを σ 結合でつなぐと、不対電子は π 軌道を占有しているために、ビラジカルとモノラジカルとの間では、磁気的なコミュニケーションはきわめて小さくなる。2 種類の開殻分子（ビラジカルとモノラジカル）を、それぞれの磁気的な自由度を保ったままで、結晶中で必ず共存させることができる。この単成分フェリ磁性アプローチの最初のモデル分子として、ニトロニルニトロキシドラジカルの誘導体（2,4-2 置換フェノール誘導体）を設計・合成した。この有機結晶では、部分的には「異種スピン分子の交互配列」が実現しており、 σ 結合連結系の単成分有機分子として初めてフェリ磁性的な磁化の発散を示した。これは、図 2 の上下方向で、 $S=1$ と $S=1/2$ のスピンの互い違いに揃うためである。しかし、左右に隣接する列の間ではフェリ磁性に都合のよい配列になっておらず、フェリ磁性的なスピン整列が結晶全体におよぶ磁気相転移は起こっていない。

上記のプロトタイプ分子では、2 成分の有機分子の分晶化を回避して一つの結晶として集積化することには成功したが、分子配列の制御というにはまだ十分とは言えない。すなわち、1 次元方向ではフェリ磁性スピン整列が達成されたものの、隣の分子列との間でスピンを打ち消しあう配列になってしまい、フェリ磁性相転移を逃したことになる。中性分子の結晶構造（分子のパッキング）を決定する要因として最も基本的な van der Waals 力（細密充填の原理）を見なおし、擬似的な二等辺三角形型の分子骨格の中に、 $S=1$ と $S=1/2$ の二つの磁気的自由度を盛り込んだ分子群（図 3）を設計・合成した。X 線結晶構造解析の結果、これら 4 種のトリラジカルはすべて、head-to-tail 型の分子配列をとっていることがわかった。擬二等辺

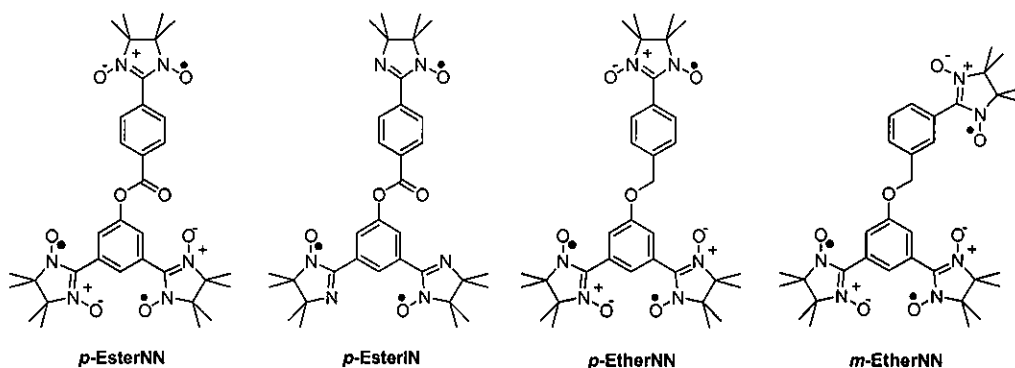


図 3. 単成分フェリ磁性モデル系トリラジカル.

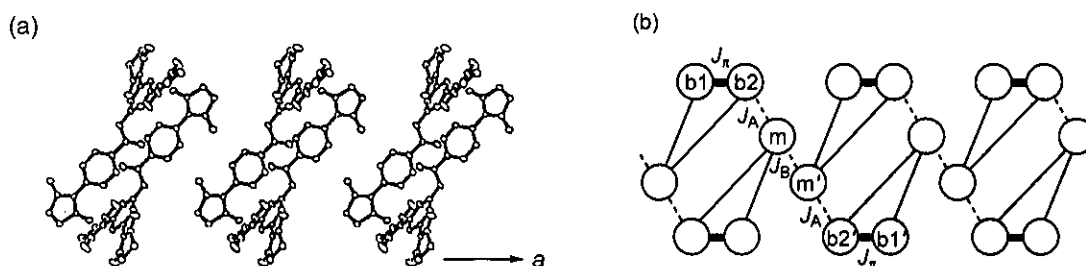


図 4. トリラジカル *p*-EsterNN の分子配列(a) と磁気結合のモデル(b).

三角形型からのずれが 4 種の中で最も大きい *m*-EtherNN でも、head-to-tail 型になっており、ビラジカル部の最近接には、隣の分子のモノラジカル部が位置している。例として、*p*-EsterNN の結晶中での分子配列を図 4 に示す。安定な中性ラジカルの中でも、これらのトリラジカルは、分子のコンフォメーションの自由度が比較的大きく、結晶化の条件（溶媒・温度）によっては多形を与えるものもある。しかし、 σ 結合連結型の π ラジカル複合分子で、分子の電子状態（スピン状態）の制御だけでなく、幾何学的な対称性も制御することで、フェリ磁性を与える必要条件である「スピン多重度の異なる分子の交互配列」が、極めて高い確率で達成できることが示された。

トリラジカル *p*-EsterNN の結晶サンプルについて測定した磁化率の温度変化を図 5 に示す。有機高分子フィルム中に希釈（分子分散）して、分子間の磁気相互作用を無視できる条件で磁化率を測定し（挿入図）、分子内の交換相互作用の大きさを評価した結果、交換相互作用 $|J_A| \gg |J_B|$ の大小関係が成立していることを確かめた。結晶性サンプルの磁化率は、図 4 (b) のモデルでほぼ説明される。このモデルは、不対電子軌道の形状と分子間の相対配向を詳細に解析して得られたもので、スピン-スピン間の磁氣的な結合は、最近接のビラジカル-モノラジカル間 (A) だけでなく、モノラジカル同士の間 (B) にも存在する。 $J_B/k_B = +2$ K（強磁性

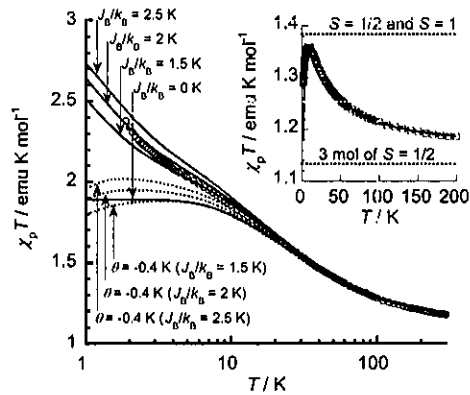


図5. トリラジカル *p*-EsterNN の磁化率.

的) とすると, 実験値をほぼ再現できる. このモデルの妥当性を確かめるために, 超低温 (数十 mK 領域) での磁化率の測定を現在進めている.

2-2 酸-塩基対の水素結合

開設分子の二成分系において共結晶化を達成するためのもうひとつのアプローチとして, 有機酸・有機塩基にそれぞれスピン量子数の異なるラジカルを導入して, 酸-塩基対 (有機塩) の形でヘテロ分子集合系の構築を試みた. 有機酸として, 安息香酸, フェノール, スルホン酸の誘導体を, 塩基として, ピリジン等の誘導体を合成し, 種々の組み合わせで共結晶化を試みた. その結果, 3,5-ピリジン置換ビラジカルと安息香酸置換モノラジカルとの組み合わせ (図6) で共結晶が得られた. ここでは, 分子間の選択的な OH-N 水素結合が共結晶化のドライビングフォースとして有効に働いている. この有機塩では, 最近接の2分子が head-to-tail 型に配列し, ビラジカルとモノラジカルとの交互配列 (図7) が得られている. 単結晶を用いた磁気測定の結果, 5 K で磁気相転移が起こっていることがわかった. これは, 異種スピン量子数を持つ分子間を水素結合で連結し磁気相転移を起こした初めての例であるが,

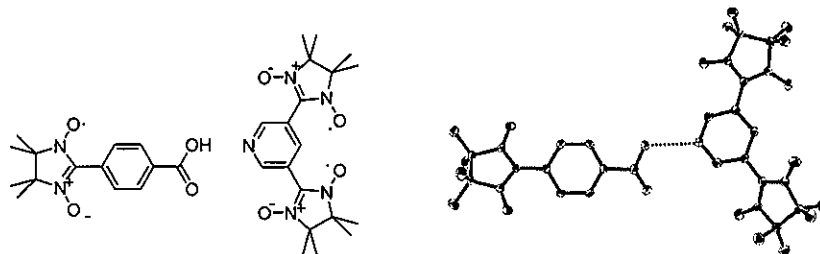


図6. ピリジン-安息香酸ペア.

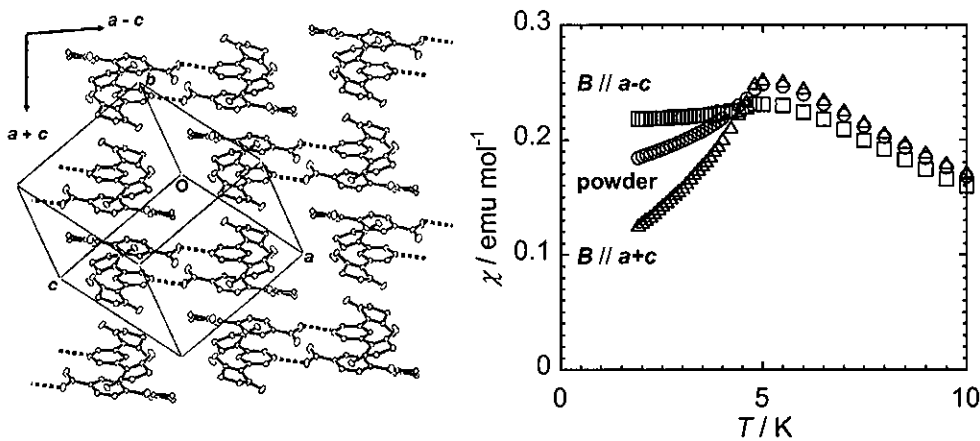


図7. 酸-塩基対の結晶構造 (ac 面) と異方性磁化率.

単結晶を用いた異方性磁化率の測定結果から、フェリ磁性体ではなく、反強磁性体への相転移であると考えられる。

2-3 一般化フェリ磁性

2-3-1 理論計算

既に提案した一般化フェリ磁性理論は、図8の(a)に示したモデルで、分子間の交換相互作用が反強磁性的である ($J_2 < 0, aJ_2 < 0$) と仮定して得られたものである。理論的枠組みのさらなる一般化をはかり、かつ、現実の分子系の多様な分子配列・磁気相互作用パターンに対応するために、理論モデルの拡張を行なった。分子間相互作用の空間的対称性 (トポロジー) が異なるモデルBについて、さらにA, Bともに分子間の交換相互作用が強磁性的 ($J_2 > 0, aJ_2 > 0$) である場合について、大規模な数値計算 (ハミルトニアン行列の厳密対角化と量子統計力学計算) を行なった。その結果、ピラジカル部が基底一重項であり ($J_1 < 0$)、繰り返し基本単位内にスピンプラストレーションが生じている、という条件が満たされていれば、一般

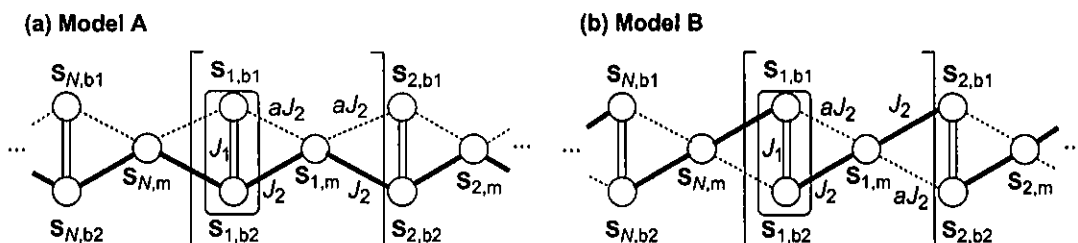


図8. 拡張版一般化フェリ磁性モデル. 丸は $S = 1/2$ のスピンを表し、二重線と実線・点線は、それぞれ、分子内、分子間の交換相互作用を表す。

化フェリ磁性スピン整列は起こり得ることが明らかになった。あとに述べるように、モデル A, B ともに、それぞれ理論モデルに対応する現実の物質系が得られた。

2-3-2 モデル錯体

安定な基底一重項のピラジカルのうち、ニトロニルニトロキシドピラジカル **bnn** やイミノニトロキシドピラジカル **bin** (図 9) のような遷移金属イオンに対するキレート配位能を持つものを用いることで、図 8 のモデルスピンハミルトニアンを現実の分子系で具現化した化合物を多核金属錯体の形で得ようと考え、金属イオンや対アニオンの種々の組み合わせを検討した。数種の錯体について X 線結晶構造解析に成功したが、そのうち、 $[\text{Ni}(\text{hfac})_2]$ と **bnn** の組み合わせから得られた錯体の結晶構造を図 10 に示す。この錯体では、鎖状モデル中の繰り返し単位 (図 9(c)) の三角形型錯体が実現しており、さらにその三角錯体部分が結晶学的に非

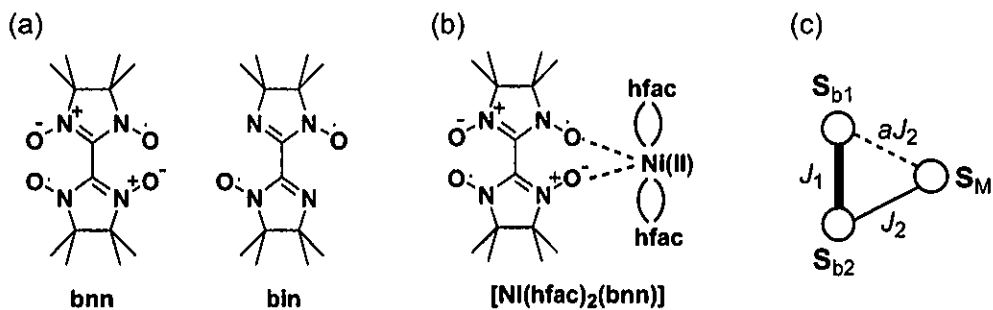


図 9. (a) ピラジカル **bnn**, **bin**. (b) $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{bnn})]$. (c) 錯体磁気結合系の模式図.

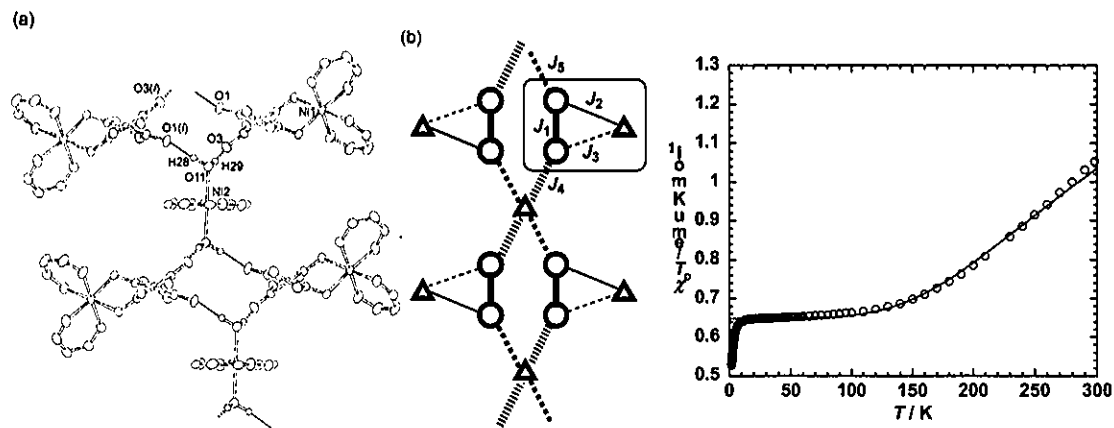


図 10. $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{bnn})]$ 錯体の結晶構造(a)と磁気結合系の模式図(b). ○と△は、ピラジカルを構成する 2 つの $S=1/2$ スピンと Ni(II) の $S=1$ スピンをそれぞれ表す. 右側の図は磁化率の温度変化を示す.

等価な Ni(II)イオンを介して水素結合により架橋された一次元鎖構造をとっていることがわかった。常磁性磁化率 χ_p と温度 T の積 $\chi_p T$ (図 10 右側) は、室温から 100 K 付近まで温度の低下とともに減少し、その後 12 K まで一定値をとった。この停滞値は基底 1 重項ビラジカル bnn が錯体中で $S=1$ を形成していることを示している。これは、分子間で競合的に働く反強磁性相互作用によって、基底一重項ビラジカルが $S=1$ のスピンを基底状態で担うことを実験的に示した最初の例である。[Ni(hfac)₂bnn]錯体によって、一般化フェリ磁性理論モデルの本質的な部分が実証された。また、金属イオンとして Cu(II)を用いることで、理論モデルの B で、分子間の交換相互作用が強磁性的な場合に相当する錯体が得られている。

2-3-3 単成分アプローチ

単成分フェリ磁性アプローチのビラジカルーモノラジカル複合体の中で、ビラジカル部分を基底一重項の分子で置き換えると、一般化フェリ磁性のモデル系を単成分で構築できることになる。*p*-フェニレン型のビラジカルフェノール誘導体を新たに設計・合成し、これから、エステル連結型のトリラジカルを合成した。*m*-EsterNN(S)では、ビラジカル同士が近接しており、スピン多重度の異なる分子種同士の交互配列は得られていない。一方、より二等辺三角形に近い *p*-EsterNN(S)では、狙い通りに、ビラジカル部分とモノラジカル部分との交互配列が実現しており (図 11)、ここでも、分子の幾何学的な対称性 (擬二等辺三角形型) が交互分子配列に強く影響していることがわかる。最近接のビラジカルーモノラジカルペアの内部では、反強磁性的な磁気結合が認められたが、隣のペアとの間の磁気結合はかなり弱

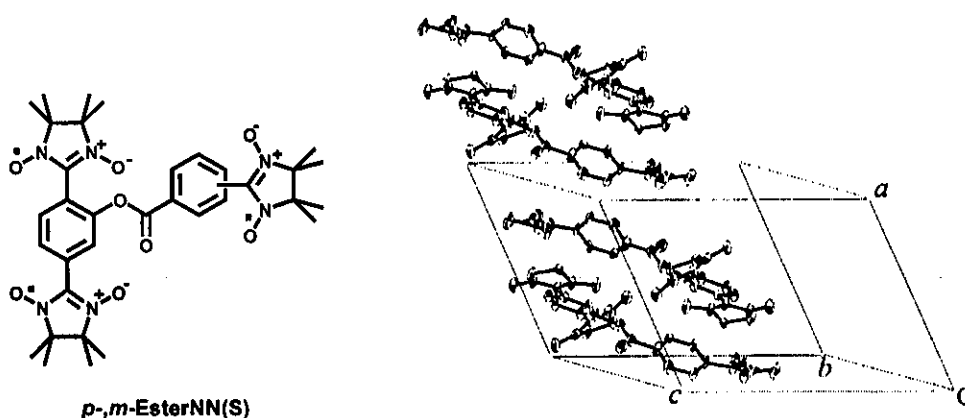


図 11. 基底一重項部位を持つ単成分フェリ磁性モデルトリラジカル *p*-,*m*-EsterNN(S)と *p*-EsterNN(S)の結晶構造。

く、測定温度範囲内（測定最低温度 1.9 K）では、一般化フェリ磁性で予想される磁気挙動は見られていない。現在、ペア間の磁気相互作用が顕在化する超低温（数十 mK）領域での磁化率の測定を検討している。

2-3-4 クラウンエーテル錯体

不対電子を担う開殻分子に、さらにイオン電荷を与えると、カチオン・アニオン間の静電力を利用したヘテロスピ分子集合系が構築できる。イオン結晶中では、逆符号の電荷を持つ分子が互いに最近接になり、大きさの異なるスピンの交互に配列した分子集積系が得られる可能性がある。化学的に安定なイオンラジカル系で、スピンの大きさの異なるカチオン・アニオンの組み合わせを探索した。その結果、図 12 に示したような、フェノラートアニオンとクラウンエーテルの組み合わせで、安定な結晶性固体が単離できた。*m* 体、*p* 体ともに、磁化率は $S = 1/2$ スピン 1 モルの値を下回っており、分子集合系全体としての基底状態は、非磁性（反磁性）であることがわかった。これは、一般化フェリ磁性理論で予想される 3 つの磁性相のうち非磁性基底状態に対応しており、理論を部分的に実証するものである。

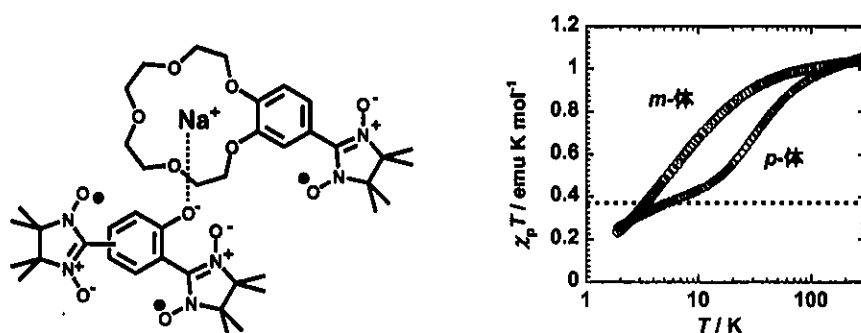


図 12. *m*-, *p*-フェニレン型ビラジカルアニオンのクラウンエーテル錯体と磁化率の温度依存性。磁化率の図中点線は、 $S = 1/2$ スピン 1 モルの値を示す。

3. 今後の展開

複数成分の開殻分子の固体中での配列様式を制御するための方策として、単成分アプローチと超分子化学的アプローチを提案し、従来型および一般化フェリ磁性体モデル系を構築した。本研究により、開殻 2 成分系の共結晶を得るための方法論は確立したが、分子間の磁気相互作用（複数種の交換相互作用）の完全な制御は難しく、フェリ磁性体への磁気相転移や、

一般化フェリ磁性理論の予言する特異な磁気挙動を示す磁性体は得られていない。これらの磁性体を得るためには、従来の考えにとらわれない、より高度な分子配列の制御・分子間相互作用の制御のための方策が必要である。生体分子系の水素結合は、開殻分子集合系の分子配列の人為的制御の手段としても有効であると考えられる。本さきがけ研究の後半では、水素結合に由来する酸-塩基対アプローチの発展系として、核酸分子集合系（オリゴヌクレオチド）の多重点水素結合に着目したモデル系の構築を検討した。天然の核酸塩基に安定有機ラジカル部位をもたせた物質を合成し、結晶中での多重点水素結合による構造制御が可能であることを示し、短報で発表した。核酸塩基間の高選択的・相補的水素結合による塩基対を利用することで高次の構造制御が可能になると考えられる。ここから、「核酸塩基集合系を構造テンプレートとする有機磁性体の構造プログラミング」という具体的な着想に至り、新しい分子配列制御・スピン制御の手段として検討を始めている。このアプローチでは、開殻分子の結晶集積化から「偶然に頼る」要素をさらに排除し、bio-inspired molecular crystal engineering に立脚した、真に分子レベルでの制御が可能な分子集合系磁気デバイスの開拓に寄与するものと考えられる。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり、村井領域総括をはじめとするアドバイザーの先生方の有益なご助言と領域事務所の皆様のご支援に深く感謝いたします。本研究は、グループメンバーである伊瀬智章博士と大学院生の皆さんとともに行なってきたものであり、共同研究者の方々に感謝いたします。

5. 発表論文

- (1) Stable Iminonitroxide Biradical in the Triplet Ground State, K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1494-1495.
- (2) Cytosine-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical: A Key Component for Bio-Inspired Molecule-Based Magnetics, D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 16606-16608.
- (3) Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Triradicals

- Composed of Ground-State Singlet Biradicals and Monoradicals: Spin Clusters in the Crystal, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4486-4492.
- (4) Exchange Interaction in Covalently-Bonded Biradical-Monoradical Composite Molecules, K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3303-3309.
 - (5) Nitronyl Nitroxide Triradical as a Model Compound for Generalized Ferrimagnetism, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Synth. Met.*, **2005**, *154*, 297-300.
 - (6) Magnetic Ordering in a Genuine Organic Crystal of Triangular Antiferromagnetic Spin Units, K. Takeda, Y. Yoshida, Y. Inanaga, T. Kawac, D. Shiomi, T. Ise, M. Kozaki, K. Okada, K. Sato, and T. Takui, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 24435/1-6.
 - (7) Magnetic Properties of Nitronylnitroxide and Iminonitroxide Triradicals as Model Compounds for Generalized Ferrimagnets, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2377-2381.
 - (8) Theoretical Study on Spin Alignments in Ferromagnetic Heterospin Chains with Competing Exchange Interactions: A Generalized Ferrimagnetic System Containing Ground-State Singlet Biradicals, K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9299-9304.
 - (9) Magnetic Phase Transition in a Heteromolecular Hydrogen-Bonded Complex of Nitronylnitroxide Radicals, K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9195-9197.
 - (10) Exchange Interaction of 5,5'-(*m*- and *p*-Phenylene)bis(10-phenyl-5,10-dihydrophenazine) Dications and Related Analogues, E. Terada, T. Okamoto, M. Kozaki, M. E. Masaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10073-10081.
 - (11) Magnetism of Novel Organic Heterospin Composite Systems in Supramolecular Complexes of Nitronyl Nitroxide, Y. Kanzaki, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Synth. Met.*, **2005**, *154*, 293-296.
 - (12) Ground-State Triplet Biradicals of Nitronyl Nitroxide Containing a Nucleobase Substituent as Synthons for Bio-inspired Organic Magnets, H. Tanaka, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Low Temp. Phys.*, in press.
 - (13) Building Blocks for Organic Heterospin, Heteromolecular Complexes as Models for Organic Molecule-Based Ferrimagnets, K. Hayakawa, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Low Temp.*

Phys., in press.

- (14) Magnetic Properties of a Nitronyl Nitroxide Triradical as a Model for Single-Component Molecule-Based Ferrimagnetics, Y. Kanzaki, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Low Temp. Phys.*, in press.
- (15) Design and Synthesis of a Novel Organic Triradical as a Model Compound for Generalized Ferrimagnets, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *J. Low Temp. Phys.*, in press.
- (16) Experimental Evidence for the Triplet-Like Spin State Appearing in Ground-State Singlet Biradicals as a Key Feature for Generalized Ferrimagnetic Spin Alignment, K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, in press.

国際会議での発表（口頭のみ）

- (1) Spin Alignments in Organic Molecule-Based Ferrimagnets, *OCU International Symposium on Molecular Science*, Osaka, August, 2003.
- (2) Hydrogen-Bonded Architecture in Nitronyl Nitroxide Radical Crystals Based on Acid-Base Pairing and Bio-Inspired Nucleobase Pairing, *International Conference on Molecule-Based Magnets*, Tsukuba, October, 2004.



塩見大輔

大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻 助教授

[経歴] 平成 5 年東京大学大学院理学系研究科 博士課程 化学専攻修了, 同年大阪市立大学大学院理学研究科助手, 平成 8 年講師, 平成 10 年より現職。[専門] 物理化学, 磁気化学。

[連絡先] 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138 (勤務先)

E-mail : shiomi@sci.osaka-cu.ac.jp

Quantum Ferrimagnetics Based on Supramolecular Crystal Engineering

Daisuke SHIOMI

Organic molecule-based magnetism and magnetics have been the focus of current topics in an interdisciplinary area of chemistry, physics, and materials science. The last decades have witnessed a rapid development of molecule-based magnetism and spin chemistry, dating back to the first purely organic crystalline ferromagnet discovered in 1991. Another type of spin alignment affording a bulk magnetism in molecular assemblage of organic open-shell molecules is ferrimagnetics, which is conventionally regarded as an antiferromagnetic alignment of different spin quantum numbers, e.g., $S = 1$ and $S = 1/2$, giving net and bulk magnetization. The tendency of organic open-shell molecules to have intermolecular antiferromagnetic exchange interactions seems favorable for the ferrimagnetic spin alignment. Genuinely organic ferrimagnets composed of discrete, two kinds of organic open-shell molecules with differing S 's, however, have not been discovered yet and are an unresolved, challenging issue in materials science. We have proposed two kinds of novel molecular-designing approaches to organic ferrimagnetics. One is "single-component ferrimagnetics" and the other is "supramolecular ferrimagnetics". Model compounds for the two approaches have been designed and synthesized, and their magnetic properties have been examined.

Single-Component Ferrimagnetics

Co-crystallization of multi-component open-shell building block molecules with differing spin quantum numbers is a prerequisite for constructing organic molecule-based ferrimagnetics. In the approach of "single-component ferrimagnetics", a π -biradical with $S = 1$ and a π -monoradical with $S = 1/2$ are connected by σ -bonds, giving magnetic degrees of freedom for both $S = 1$ and $S = 1/2$ in a single molecule of the resultant triradical. We have synthesized nitronyl nitroxide-based triradicals with approximately isosceles triangular geometry. For the triradical compounds, fully head-to-tail molecular packings in three dimensions have been achieved in the crystalline solid state, as found from X-ray crystallography. It has been found that the close packing strategy based on the molecular geometry of isosceles triangles enables us to produce the head-to-tail molecular packings, leading to alternating aggregation of two kinds of open-shell molecular entities in a controllable manner.

Supramolecular Ferrimagnetics

Another approach to co-crystallization of distinct molecular entities leading to organic ferrimagnetics is based on hydrogen bonding as a noncovalent intermolecular interaction, which gives heterospin, heteromolecular assemblages of open-shell molecules. A pyridine-substituted nitronyl nitroxide biradical with a triplet ($S = 1$) ground state has been designed and synthesized. The biradical is found to co-crystallize with a carboxylic acid derivative of nitronyl nitroxide radical with $S = 1/2$. The hydrogen-bonded acid-base complex undergoes a magnetic phase transition at 5 K. This is the first example of hydrogen-bonded heterospin, heteromolecular complex exhibiting a magnetic phase transition. The present results indicate that the hydrogen bond between organic acids and bases is an efficient structure-determining factor of forced co-crystallization of open-shell molecules with inequivalent spins.

Generalized Ferrimagnetics

The approach of supramolecular ferrimagnetics has been invoked to verify experimentally the concept of "generalized ferrimagnetism" which we have developed from theoretical sides. As a model system, ternary compounds have been synthesized, which are composed of a crown-ether derivative of nitronyl nitroxide radical, an alkali metal cation, and an organic anionic biradical of nitronyl nitroxide with a singlet ($S = 0$) ground state. A spinless, diamagnetic ground state has been found for the complexes in the crystalline solid state. The spinless ground state is assignable to one of the exotic ground spin states predicted in the theoretical model of the generalized ferrimagnetism. The occurrence of the spinless ground state is attributed to the internal magnetic degree of freedom in the organic biradical and the multicentered intermolecular interactions, both of which have been neglected in conventional, atom-based magnets and feature in organic molecule-based magnets.