



Title	スピン多重度の高い有機化合物
Author(s)	伊藤, 公一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1974, 6, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6751">https://hdl.handle.net/11094/6751</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## スピン多重度の高い有機化合物

基礎工学部 伊藤 公一

有機化合物の辞典“Beilstein”を眺めると、化学の長い歴史の中で化学者が見出し、あるいは創り出してきた有機化合物の数がいかに膨大なものであるかに一種の感動を覚える。しかし磁性の点からみると、そのほとんど全部は反磁性であって常磁性の分子はごく僅かである。しかもその大部分は  $S = 1/2$  の遊離基 (free radical) である。そのほかに  $S = 1$  のものが2種類ほど知られていたが、一般に有機化合物は幾何学的な対称性が低いために縮重軌道に限られるので、それより高いスピン多重度の分子は存在しないと思われていた。しかしここ数年来主として我々と Bell 研究所のグループによって、 $S = 3$  までの分子がいくつか実験的に得られるようになった。これらの分子のほとんどは  $77^\circ\text{K}$  以下でのみ安定に存在するので、液体ヘリウムや液体水素のお世話になっている。

それでは幾何学的対称性が低いにもかかわらずこのようなスピン多重度の高い分子が基底状態で存在するのはなぜだろうか？ それは分子のいわゆる  $\pi$  分子軌道の持っているトポロジー的性質によるものである。一例として炭素原子のみでできている

## 1. 3-quinodimethane について説明す

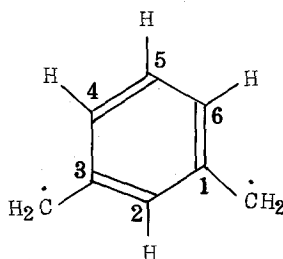
る。炭素は4つの手(原子価電子)を持っているが、結合に与らないで余った電子は $\cdot$ で示してある。この2つの電子は実は分子面に垂直な  $\pi$  軌道に属して、ベンゼン環の6つの  $\pi$  電子と同様に分子全体に拡がっている。ところでこの

8つの  $\pi$  電子をエネルギーの低い方から  $\pi$  軌道

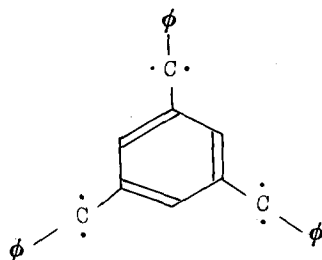
につめていくと、最後に2つの電子を2重に縮重した軌道につめることになる。したがってHund 則によって2つのスピンは平行になって、分子全体を動きまわる。

この縮重軌道の数と平行スピンの数は量子化学理論による簡単なruleで予測できるが、面白いことに2つの  $\cdot\text{CH}_2$  が1, 3の位置(メタ)でなく1, 2あるいは1, 4の位置(オルト, あるいはパラ)についた分子では縮重軌道は無くなり、したがって反磁性となってしまふ。このように分子を構成する原子のつながり方によって縮重軌道が生ずるが、この縮重の原因は一見してわかるように幾何学的対称性によるものではなく、その意味でトポロジー的縮重と我々は呼んでいる。

この性質をうまく使くと、沢山の電子スピンを平行にそろえることができる。例として最近我々が合成した benzene-1,3,5-tris-phenylmethylenes ( $S=3$ ) を示そう。 $\phi$  はベンゼン環  $\text{C}_6\text{H}_5$ -



の略である。この分子の3つの炭素原子は結合の手を2つしか持っていないので2価炭素と呼ばれている。さてこの分子の $\pi$ 系にはトポロジーに起因する3重縮重軌道がある。それに加えてこの分子では $n$ 軌道と呼ばれ、各2価炭素上に局在して $\pi$ 軌道と直交する3つの縮重軌道がある。しかもこの $\pi$ 系の縮重軌道と $n$ 軌道の軌道エネルギーは



ほぼ等しいので、合計6つの原子価電子はHund則によって互にスピンを平行にしてこれら6つの軌道を占めるのである(実は $n$ と $\pi$ の軌道エネルギーの差は $-\dot{C}-$ の結合角に依存するのであるが詳しいことは省略する。)

すなわち平行スピンのうち3つは各2価炭素上に局在し、他の3つは分子全体を動きまわっていると考えられている。この事情はZenerらによる強磁性体の $s-d$ ,  $s-f$  相互作用に類似していて興味深い。

化学的には、この分子は低温における光分解反応によって作られる。図1は4.2 °K で光分解したのち、同じ温度で測定した単結晶のESRスペクトルである(周波数24317MHz)。

2S=6本の典型的な微細構造を示しており、したがって $S=3$ であって、 $g=2.0038$ ,  $D=+0.04158\text{ cm}^{-1}$ ,  $E=0.01026\text{ cm}^{-1}$ とすると角度変化が非常によく合う。これらのパラメータが上記の電子構造を支持するものであることも理論屋によって示されている。

ここでは一例について述べたが、同様な有機化合物が現在までに7つ報告されている。ところでこれを高分子に拡張したらどうだろうかとは誰も想像するところであろう。図2はこれまでに述べた(A), (B), と新たに(C)をunitとする仮想的な高分子である。この有機強磁性体については、理論的にも化学的にもいくつか問題があり、実現のメドはたっていないのが現状である(詳しいことは少し古くなりましたが、物性 12, 635 (1971)をご覧ください)。

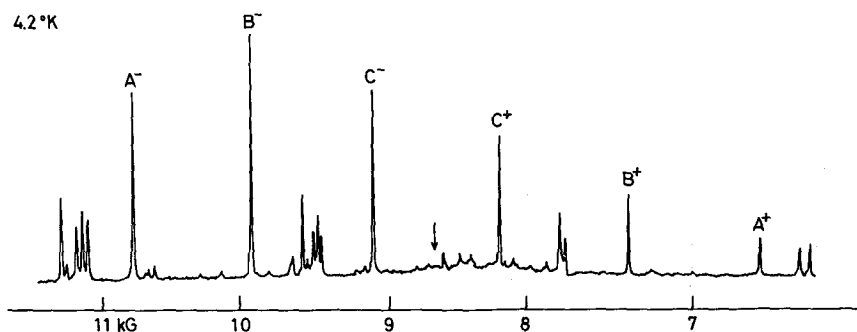


図 1.

