

Title	MAGNETIC PROPERTIES OF AROMATIC HYDRO CARBON ALKALI METAL ION-PAIR SALTS(Abstract_要 旨)
Author(s)	Nishiguchi, Hiroaki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1967-07-24
URL	http://hdl.handle.net/2433/212327
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	西口博昭 にしぐちひろあき
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第209号
学位授与の日付	昭和42年7月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	MAGNETIC PROPERTIES OF AROMATIC HYDRO-CARBON ALKALI METAL ION-PAIR SALTS (芳香族化合物陰イオンラジカル塩の磁氣的性質)

論文調査委員 (主査) 教授 高木秀夫 教授 後藤良造 教授 山本常信 教授 辻川郁二

論文内容の要旨

多くの芳香族化合物は、エーテル溶媒中でアルカリ金属と反応し、陰イオンラジカルとなる。その電子構造に関しては常磁性共鳴吸収 (ESR) および電子スペクトルによって多くの研究がなされている。しかし、固相である芳香族陰イオンラジカル塩に関しては試料の不安定性、試料作製の困難さ等のため、ほとんど研究されていない。著者は、液相の場合には最もよく研究されているビフェニル陰イオンラジカルについて、その陽イオン金属をK, Rb, Cs とする塩の合成に成功し、静帯磁率および ESR の測定を行ない、その磁性を明らかにしたのである。試料の作製には独自の合成法を開発したが、その方法の特徴は、真空封管内にて陰イオンラジカル塩を生成させたことにある。すなわち、超硬質ガラスでできた装置内で、精製したビフェニルを完全脱水したエーテルに溶かし、この溶液とアルカリ金属とを接触的に反応させると、青緑色の陰イオンラジカルが生成した。封管内でこの溶液を濾過した後、結晶生成用容器に移し、真空系に接続し、溶媒を2時間~48時間で徐々に蒸発させることにより、黒色の陰イオンラジカル塩を折出させることができた。ビフェニルに対するアルカリ金属の比は、中和滴定法によりアルカリ金属イオンの量を決定することにより求め、4%の誤差の範囲内でラジカル塩が1:1の錯体を作っていると仮定して求めた量と一致した。

ビフェニル-カリウム (Bp-K と略す。以下Rb, Cs も同じ), Bp-Rb, Bp-Cs 塩の常磁性帯磁率から次の結果を得た。Bp-K 粉末のモル帯磁率は 77°K. から 300°K. にわたり測定したが、キュリーあるいはキュリー-ワイスの法則に全く従わず、 $130 \pm 4^\circ\text{K}$ に最大値をもつなめらかな曲線を示した。この最大値を示す温度は試料作製過程における溶媒の蒸発乾固の時間に依存するが、2日以上蒸発時間ではほぼ一定値 (130°K) に落着いた。この帯磁率の異常性は二量体模型の帯磁率の温度変化により良く示されることから、陰イオンラジカルは2個ずつ会合し、すなわち、二量体をつくり、2個の不对電子 ($S = \frac{1}{2}$) のエネルギー準位は $S = 0$ (基底一重項状態) と $S = 1$ (励起三重項状態) とに分離することが明らかとなった。この準位のエネルギー間隔、 δ は小さいので室温以下で容易に励起されると推論した。Bp-Rb お

よび Bp-Cs の常磁性帯磁率は 77°K から 300°K の範囲内で極大を示さなかったが、Bp-K の場合と同じくその温度変化はキュリーあるいはキュリーワイスの法則よりは、むしろ二量体模型の高温領域における帯磁率に良く一致した。このことから δ の値は Bp-K, Bp-Rb, Bp-Cs の順に減少していることを導びいた。金属のイオン半径がこの順に増加していることから、 δ の減少はスピンスピン間の交換相互作用の減少によるものであると説明した。

次に ESR の測定を行ない、線形および線幅の温度変化を求め、不対電子の動的挙動について考察した。すなわち、Bp-K 試料で単量体と二量体の混合物と思われるもの（帯磁率の温度変化より推定される）では線巾が 1 ガウス程度の吸収線と 6 ガウスの線幅の広い吸収線の重ね合わせたものが観測された。両者の相対強度の温度変化から前者を単量体によるもの、後者を二量体によるものと同定することによって、帯磁率の測定結果についての上述の解釈が再確認された。なお、後者の線幅は温度低下とともに増加し、77°K では 12 ガウスとなった。Bp-Rb では 9 ガウスの線幅の吸収線が観測され、線幅に温度変化はない。これらは温度低下とともに、三重項状態の濃度が減少し、exchange narrowing 効果が起こっているものと推論した。Bp-Rb では室温で線幅 38 ガウスの吸収線が観測され、線幅は温度低下とともに急激に減少し、77°K で 18 ガウスとなった。これは exchange narrowing 効果以外の原因によるものと考えている。

以上のように、ビフェニル陰イオンラジカル塩は二量体模型によってその磁氣的性質が統一的に解釈することができ、 δ は帯磁率の結果から、Bp-K では 0.018 eV, Bp-Rb では 0.01 eV 以下と結論している。そして、アルカリ金属イオンは、2 個の陰イオンラジカルの平面の間に存在することを推論した。

参考論文 4 編はいずれも芳香族化合物の ESR の測定に関する労作である。その 1 は、ターフェニル陰イオンラジカルについて、不対電子とプロトンとの超微細相互作用による吸収線の分裂の観測に成功したものであり、その 2 は、ビフェニル陰イオンラジカルとカリウムイオンとの相互作用による分裂を観測し、イオン対を形成していることを確かめ、その 3 においてイオン対会合が他の芳香族化合物陰イオンラジカルと他のアルカリ金属イオンとの間にも成立することを確かめ、イオン対の結合にイオン結合性にわずかに共有結合性が混っていることを結論した。その 4 は、オルト置換メチルビフェニル陰イオンラジカルのメチル基の立体障害がビフェニル環の電子状態に及ぼす影響を求めたものである。

論文審査の結果の要旨

一般に芳香族陰イオンラジカル塩は有機半導体の特殊例と考えられ、その物性には大きい関心がもたれているが、試料の不安定性、試料作製の困難さ等のためほとんど研究されていない。著者はこの試料の合成法を独自で開発し、ビフェニル陰イオンラジカル塩を合成し、静帯磁率および常磁性共鳴吸収 (ESR) の測定を行ない、その磁氣的性質を解明したのである。

ビフェニル陰イオンラジカルはエーテル溶媒中でイオン対と呼ばれる 1:1 の錯体を形成する典型的なラジカルであり（参考論文 2 および 3）、これを密閉脱気した装置内で作り、溶媒を徐々に蒸発させることにより、乾固させてラジカル塩を合成している。

ビフェニル対アルカリ金属の比は中和滴定法によって決定しており、ラジカル塩が 1:1 の錯体である

ことを確かめている。

かくして、ビフェニルカリウム (Bp-K と略す。以下Rb, Cs も同じ), Bp-Rb および Bp-Cs 塩を合成し, まず常磁性帯磁率の 77°K から 300°K にわたる温度変化を求めている。いずれも, キュリーあるいはキュリーワイスの法則に従わず, 検討の結果, 陰イオンラジカル塩は 2 個ずつ会合して, いわゆる二量体を形成していると結論している。帯磁率の温度変化から二量体の基底一重項状態と励起三重項状態との間のエネルギー間隔を求め, Bp-K, Bp-Rb, Bp-Cs の順に小さくなっていることを見出した。この順に金属イオン半径が大きくなっていることから, 金属イオンは 2 個の陰イオンラジカルの平面の間に存在していると推論している。

次に常磁性共鳴吸収の測定を行なって, スペクトルの線形および線幅の温度変化を求め, 不対電子の動的挙動について考察し, 二量体の考えを支持する結論を得ている。特にその線幅の温度変化については, 三重項状態の濃度変化による Exchange narrowing 効果によると推論している。ただし, Bp-Cs の線幅には問題が残っている。

なお, 77°K 以下極低温にいたる帯磁率および比熱の測定が望ましいのであるが, 多量の試料を得ることの困難等のため実行されていない。しかし, それらの結果からさらに詳細がわかるとしても, 以上の結論には信頼がおける。

参考論文 4 編はいずれもエーテル溶液中の芳香族化合物陰イオンラジカルの ESR の測定に関するもので, プロトンによる超微細構造, アルカリ金属イオンとの会合状態, オルト位置のメチル基による立体障害につき解明したすぐれた労作である。

要するに, 西口博昭は, 芳香族化合物陰イオンラジカル塩の磁氣的性質を静的および動的測定の両面より解明したのであって, 有機化合物の固体物性の発展に貢献するところが大きい。参考論文と併せて, 著者は有機物性について深い知識と十分な研究能力とをもっていることがわかる。

よって, 本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。