

氏 名	向 井 和 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 147 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Anomalous Magnetic Properties of Stable Crystalline Phenoxyl Radicals

(固体フェノオキシラジカル類の異常な磁氣的性質)

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 雑賀重幌

論 文 内 容 の 要 旨

固相における有機ラジカルの磁氣的性質は、非常に興味がある問題であるにもかかわらず、一般に不安定な物質であることと、不対電子がもつ磁気能率間の相互作用が比較的小さく、極低温領域にわたる実験が必要であることなどのためにほとんど研究されていない。

著者は立体障害をもつフェノキシラジカルとして知られているガルビノキシルおよびビスインドフェノキシル (BIP) のラジカルを合成して、おのおのの磁氣的性質を明らかにしたのである。これらの物質は安定な中性ラジカルであり、エーテル溶媒中における ESR の超微細構造の観測から電子状態がよく知られているものである。一方立体障害のために有機ラジカル分子間で不対電子の存在する π 軌道同士が重なり合いにくいことからテトラシアノキノジメタン (TCNQ) ラジカル塩などと異なった磁氣的性質が期待される。すでに著者は、参考論文その 1 において、ガルビノキシルラジカルの静帯磁率の温度変化を求め、82°K に帯磁率の異常を認め、その異常を 1 次転移と推論している。主論文においては、この変態を中心にさらに詳しく調べている。またこの種のラジカルに共通した磁氣的性質の知見を得るため、ガルビノキシルラジカルと分子構造のよく似た、BIP ラジカルをも調べ、対比して考察を進めている。

その磁氣的性質を明らかにするため、静帯磁率、常磁性共鳴吸収 (ESR)、示差熱 (および比熱) を室温から 1.8°K にわたり測定している。得られた結果は次のようである。

ガルビノキシル。常磁性帯磁率 (χ) は室温から温度を下げていくと、キュリー・ワイスの法則に従って増加する (キュリー温度、 $\theta \approx 10^\circ\text{K}$) が、81.5°K で極大を示し、その直下で χ の急激な減少がみられる。この異常は ESR 法の強度測定によっても確かめている。さらに温度を下げると、約 60°K 以降で再び χ はキュリー・ワイスの法則によって増加する。 $(\theta \approx 3^\circ\text{K})$ 。低温側のキュリー・ワイスの法則に従う部分は、試料によってかなりのずれがあり、高温側の外挿値の 10~30% である。

さらに示差熱の昇温測定を行ない、 χ の異常と同じ温度で大きい吸熱現象がみられたことから χ にみられた異常は 1 次の相転移によるものであると結論している。一方不対電子をもたないガルビノキシルに相

当するフェノールについて室温でX線回折図形が相似であることからガルビノキシルと結晶構造が同じであること、しかも示差熱の異常がみられないことを見いだしている。以上の結果から、この1次相転移は磁氣的に誘起された転移であると推論している。すなわち、その温度直下の χ の急激な減少は、各分子に存在する不対電子が2個ずつ対を形成し、その間の交換相互作用(J)は非常に大きいと考えている。低温側における χ の上昇は対を形成せずに残った不対電子($S=1/2$)によるものであり、その残量が試料によって異なっていると考察している。対の形成に関係ある位置としてはガルビノキシルの中央の位置にある $-\text{CH}=\text{}$ のところでであると推論している。

BIP. 室温から温度を下げるに従い、 χ は増加するが、54°Kで幅のある最大値を示し、そのあと徐々に減少する。この様子はTCNQラジカル塩の場合と同様、二量体模型で、一重項三重項平衡の計算を行なった結果、実験値とよく一致している。一重項三重項間のエネルギーおよびJの大きさはそれぞれ60.5 cm^{-1} および30.2 cm^{-1} である。第3ブチル基の反発により π 軌道が互いに重なり合いにくいと考えられるBIPラジカルにおいて比較的に大きいJの値がみられることから、ビフェニルアミノラジカルの場合と同様、BIP分子軸同士が第3ブチル基による反発を最少にするよう、互いに直角に重なり合っているものと推論している。また、二量体模型による理論式と実験値とのわずかなずれは、Jが温度変化することによると考えている。

参考論文3編はいずれも有機ラジカルの磁氣的性質に関する労作である。その1はガルビノキシルの静帯磁率の研究であり、主論文の前駆をなすものであり、その2はESR法を用いて、数種のメチル置換ジフェニルニトロオキシドラジカルのプロトンの超微細結合定数が立体障害により、大きい影響を受け、メチル置換体の位置により、二つのベンゼン環の間のねじれが大きく変わることを論じたものである。その3はフェノール、ニトロオキシドおよびアニリン類のESRスペクトルを20種にのぼる有機溶媒中で観測し、ラジカルの超微細結合定数が溶媒の双極子能率に比例して変化すること、ただし、OH基あるいはNH基をもつ溶媒の場合は例外で、水素結合により生ずる電子の非局在化の効果を併せ考えると説明できることを論じたものである。

論文審査の結果の要旨

固相における有機ラジカルの磁氣的性質に関する研究は、それが一般に不安定なので純粋にとりだすことが難しいという理由もあり、極めて少なく、陰イオンラジカルとしてはTCNQラジカル塩、ビフェニルラジカル塩、陽イオンラジカルとしてはブルスターブルー過塩素酸塩、中性ラジカルとしては N^1N^1 -ジフェニル-N-ピクリルヒドラジル誘導体に限られている。これらの有機ラジカルは、分子間に働らく弱い分子間力によって結合していると考えられる有機分子性結合であるため、金属や化合物などの場合とは異なった磁氣的性質、例えば二量体形成などの事実が明らかにされている。

著者は、比較的に安定な中性ラジカルであり、立体障害をもつフェノキシルラジカルの磁氣的挙動を明らかにした。すなわち、ガルビノキシル、およびBIPのラジカルをとりあげ、 χ の温度変化を求めたところ、前者では81.5°Kに χ の極大、その温度直下に急峻な χ の減少がみられた。この異常が示差熱の測定から1次転移であることを確かめ、またガルビノキシルに相当するフェノールとともにX線解析と示差熱

の結果とを対比することによって、この1次転移が磁氣的に誘起された転移であると推論した。異常点以下では不対電子が2個ずつ対を形成し、その間の交換相互作用が非常に大きいと考えた。また、81.5°K以上の高温領域および約60°K以下の低温領域ではキュリー・ワイスの法則に従う曲線を得た。BIPラジカルの χ -温度曲線では54°Kに幅のある最大値を示す結果を得、これは一重項、三重項の平衡であることを二量体模型によってよく説明できることを明確にした。ガルビノキシル、BIPいずれも、その分子構造の中心の位置にある—CH=、—N=のところで対が形成されていると推論した。ESRスペクトルから両者の試料についてその線幅と形とを論じているが χ の結果と矛盾しない結果を得た。

参考論文はすべて有機ラジカルの磁氣的性質を扱ったもので、一つは主論文の前駆をなすもの、あとの二つは溶媒中における芳香族化合物のESR法による研究で、立体障害によるベンゼン環のねじれ、ラジカルの超微細結合定数と溶媒の双極子能率との関係を論じたものである。

要するに向井和男は、立体障害をもつ安定中性の有機ラジカルについて、帯磁率、ESR法および示差熱の測定を液体ヘリウム温度から常温にわたり行ない、磁氣的性質を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少なくない。参考論文と併せて、著者は有機化合物の物性について深い知識と十分な研究能力とを持っていることが窺われる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。