

氏名	山内淳 やまうちじゅん
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第 370 号
学位授与の日付	昭和 46 年 11 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	<b>Linear Antiferromagnetic Interaction in Organic Free Radicals</b>

(有機フリーラジカルにおける一次元反強磁性相互作用)

論文調査委員	(主査) 教授 高木秀夫	教授 雑賀亜幌	教授 辻川郁二
--------	-----------------	---------	---------

## 論文内容の要旨

有機ラジカルの研究は、近年その測定方法が発達し、特に常磁性共鳴吸収 (ESR) の方法が開発されて、非常に多くの成果をあげてきた。化学的に安定な有機ラジカルは結晶としても単離できるので、その固相としての物理化学的性質がいくつか研究されている。主としてその帯磁率が調べられているが、ラジカルのもつスピン間の交換相互作用等に注目して研究されたものは非常に少ない。著者は固体の有機ラジカルを有機磁性体として把握し、その磁氣的性質の解明を試みたのである。

試料としては磁氣的になるべく単純な系が望ましい点から、安定な中性モノラジカルを採りあげている。いずれも粉末試料である。中性モノラジカルは不対電子が各分子に 1 個存在しており、磁氣的にはスピ量子数、 $S=1/2$  の不対電子が結晶格子点に配列していると近似できる。厳密にはこの不対電子の分子内での挙動は、溶液状態の ESR から明らかであるが、分子内のある原子に比較的局在しているラジカルと、分子の骨格全体に広く存在する、すなわち非局在しているラジカルとにわけることができる。前者に属する試料としては、著者らがすでに調べた 2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル (TANOL)、2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシル (TADIN) の他、TANOL-4-誘導体 (誘導体: メチル, エチル, フェニル, シクロヘキシル)、(R-TANOL) を合成し、後者の試料としては 1,3-ビスデフェニレン-2-フェニルアリル (BDPA)、BDPA とベンゼンとの複合体 (BDPA-Bz)、1,3-ビスデフェニレン-2-*p*-クロロフェニルアリル (P-Cl-BDPA) を合成している。なお後者に属するものであるが、Duffy らは *p*-アニルナイトリックオキシド (DANO) について帯磁率を求めている。著者はその測定結果について解析している。その他、著者はポルフィレキンドについても測定を行なっているが、試料の分類としては両者の中間に位する。

以上の有機分子はラジカルを安定化するため大きい分子となっており、格子間隔の大きい分子性結晶であるので、スピン間の相互作用は弱く、極低温における測定が必要である。実験的には約 1.5°K から室温の範囲で帯磁率、ESR の測定を行なっている。

いずれの試料も、その不対電子の局在、非局在に拘らず、その帯磁率は 20°K 以上の高温側でキュリーワイス則に従う。その解析からラジカルの濃度が 100%であることを確かめ、負のワイス定数を与えることから、スピン間の相互作用は反強磁性的であることを結論している。さらに低温に下げるに従って帯磁率はキュリーワイス則からはずれ、幅広い山を示したのち、ゆるやかに減少し、絶対0度に近づくにつれてある一定の値に近づく。この一連の挙動は、イオンラジカル塩にみられる二量体模型や PAC にみられる 1次元イジング模型では説明できず 1次元ハイゼンベルグ模型で定量的によく説明できることを見出した。ただし、ポルフィレキンドについては少し異方的交換相互作用を考えないといけないと述べている。

つぎに、この解釈の妥当性を帯磁率以外の測定結果について吟味している。すなわち著者は ESR の測定をし、一本の吸収線を観測している。その  $g$  値は等方的であり、その線幅については、いずれも帯磁率が極大を示す温度から低温で急激に増加している。定性的には 1次元的なスピン相関が上記の極大温度以下で大きくなり、いわゆる短距離秩序の発達のために、線幅が増加したものと解釈でき、帯磁率から得ている結論を支持していると述べている。定量的には、臨界現象の理論によると温度の  $n$  乗に逆比例するが、実験値の温度変化はもっと急峻であり、指数関数的に変化することを見出している。また、比熱については、すでに TANOL と BDPA-Bz について測定されており、それぞれ 4°K および 3°K にショットキー型の比熱の山が存在する。これらの比熱最大の温度は帯磁率から得られるスピン間の交換相互作用パラメーターを用いて求めた理論値とよい一致を示すことを明らかにした。

著者が考察している有機ラジカルは複雑な結晶構造をもち、そのうち TANOL と DANO はすでに X線回折の結果、単斜晶系であり、ある程度平面性をもっていることがわかっている。他の試料も同様の結晶構造をもつものと考えられる。したがって低対称で、配位数は 2 であると推察される。しかもラジカルの電子軌道は  $2P_z$  軌道であり、これは一軸性の電荷分布をもつことから、磁気相互作用は 1次元的に働いていると推論している。

なお BDPA-Bz と *p*-Cl-BDPA においては帯磁率、ESR にそれぞれ 1.78°K と 2.8°K に異常を認めており、短距離秩序から長距離秩序への転移の可能性があることを示唆している。

参考論文その 1 は TANOL の磁化率・温度曲線から、その磁性は 1次元反強磁性でハイゼンベルグ模型で説明できることをはじめて示唆したものであり、その 2 はポルフィレキンドラジカルについて、その 3 はデフェニルナイトリックオキシドラジカルについて、その 1 と同様の考察をし、いずれも主論文の先駆をなすものである。その 4 はデフェニルナイトリックオキサイドラジカルとそのメチル誘導体を合成し、溶液状態の ESR の測定から、不対電子が分子の骨格上にひろく分布して、非局在型のラジカルであることを示したものである。その 5 は TANOL 誘導体の ESR の超微細構造の観測から、不対電子が NO 原子上に局在し、局在型のラジカルであることを見出したものである。その 6 は BDPA 系ラジカルの ESR 超微細構造から、分子構造、不対電子のひろがりの様子を詳細に調べたものであり、その 7 はバイラジカルにおけるスピン間相互作用を研究するため、ESR を固体状態で測定し、双極子-双極子相互作用の大きさが分子内の不対電子間の距離に働らくとして妥当な大きさであることを結論し、その 8 は主論文で用いた新しいラジカル、TANOL の誘導体の合成法を示し、そのラジカルの性質を、電子スペクトル、赤外線吸収スペクトルを用いて調べたものである。

## 論文審査の結果の要旨

有機ラジカルは1900年に Gombert によってトリフェニルメチルが合成されて以来、化学的原子価の概念から興味もたれてきたが、近年の測定装置、特に常磁性共鳴吸収 (ESR) の発達により、化学的に短寿命のラジカルをも検出できるようになり、新しい研究がなされている。化学的に安定なラジカルは、結晶状態においても単離でき、その固相としての物理化学的性質は主として帯磁率の結果から調べられている。しかしそのラジカルのもつスピン間の交換相互作用等に注目した研究は少ない。わずかに数種のイオンラジカル塩や電荷移動錯体の磁性が二量体模型により説明され、PAC や  $(\text{NO}_2)_2\text{-DPPH}$  の中性ラジカルの磁性が一応 1 次元イジング模型により説明されている。一方 1 次元の磁性は理論的に厳密に解かれている。そこで著者は多くの安定中性モノラジカルを合成し、有機磁性体として把握してその磁気的性質の解明を行なったのである。

モノラジカルは不対電子が各分子に 1 個存在しており、スピン量子数、 $S=1/2$  の磁性体とみなせる。また帯磁率の測定より、ラジカル濃度は 100% であり、電気的中性であることより、純粋にスピン間の磁気的相互作用のみを問題にすることができる。しかしこれらの試料は分子間距離が大きいので、その相互作用は弱く、極低温における測定が必要である。実験的には約  $1.5^\circ\text{K}$  から室温の範囲で帯磁率、ESR の測定を行なっている。

試料には TANOL 系のもの 6 種と BDPA 系のもの 3 種があり、前者は不対電子が NO の原子に比較的局在しており、後者は分子全体にひろく分布し、いわゆる非局在している。このほかポルフィレキノンも合成しているが、これの不対電子の分布は上記両タイプの間属すると述べている。

いずれの試料も帯磁率は、不対電子の局在非局在に拘らず、 $20^\circ\text{K}$  以上の高温側ではキュリーワイス則に従い、その負のワイス定数を与えることから、スピン間の相互作用は反強磁性的であると結論している。さらに低温に下げるとキュリーワイス則からはずれて、幅広い山を示したのちゆるやかに減少して、絶対 0 度に近づくにつれて一定値をとる。この帯磁率の挙動は従来の二量体模型や 1 次元イジング模型では説明できず、1 次元ハイゼンベルグ模型にて定量的にも説明できることを明らかにしている。

つぎに ESR の吸収線の線幅を問題にしているが、それは帯磁率が極大を示す温度から低温で急激に増加することを見出し、定性的にその極大温度以下で 1 次元的なスピンの相関が大きくなり、いわゆる短距離秩序の発達のために、線幅が増加したものと解釈し、帯磁率からの結論を支持していると述べている。

さらにこの解釈の妥当性について過去に行なわれた比熱の測定結果をとりあげている。その結果は 1 次元ハイゼンベルグ模型に予測される比熱の山がみられ、比熱の最大を示す温度が、帯磁率から得られる交換相互作用のパラメーターを用いて定量的によく説明できることを示している。

また過去に行なわれた X 線による結晶構造解析から、これらの結晶が対称性が悪く、分子はある程度の平面性をもっていること、および不対電子の入っている軌道はその平面に垂直方向に広がる  $2P_z$  軌道であることを考慮し、磁気的相互作用はその平面に垂直に反強磁性的に働く 1 次元ハイゼンベルグ型であると推論している。

参考論文はすべて有機ラジカルに関する研究で、主論文の先駆をなすもの、主論文 2, 3 の試料につい

て不対電子の局在性について論じたもの等でいずれも優れた労作である。

要するに申請者，山内淳は有機中性モノラジカルを磁性体として取り扱い，磁氣的性質を解明したのであって，磁気化学の分野に新しい発展をもたらし，貢献するところ少なしとしない。また参考論文と併せ，申請者の学識と研究能力の優れ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。

なお本学教養部出口安夫教授に審査の一部を依頼したことを附記する。