

氏 名	井 野 晴 洋
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2280 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Electronic Properties of Organic High-Spin Systems (有機高スピン系の電子物性に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 田 中 一 義 教授 榊 茂 好 教授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、含窒素および含イオウ系の有機ポリラジカルの電子状態およびスピン電子物性に関して、実験的ならびに理論的に詳細に研究した結果をまとめたものであって、序論、本論（6章）、結論からなっている。

序論ではこれまでの分子磁性研究の歴史、とりわけ有機高スピン分子の化学の発展について、その分子設計の理論的概念の概要とともに詳述するとともに、本研究の意義について述べている。

第1章では、又賀によって提唱されたメタフェニレン骨格をもつポリマーのオリゴマーモデル分子の合成を行い、その電子物性を調べている。ラジカル中心として窒素ラジカルカチオンを考えたオリゴ（トリアリールアミン）に注目してその関連化合物を系統的に合成し、それらの酸化還元挙動をもとに無置換体のラジカルカチオンは不安定であること、および全てのフェニル基のパラ位を臭素原子で置換することによりそれらは安定化され、化学的酸化により高スピン状態が発生することを明らかにしている。またX線構造解析の結果から得られた分子構造と電子物性との関係を調べている。

第2章では、ラジカル中心の安定化を図るために、従前あまり注目されていなかった窒素ラジカルカチオンの一種であるウルスターブルー骨格を分子中に持つポリアミンの合成を行い、そのカチオンラジカルのスピン電子物性を調べている。これにより、同分子中のラジカル部位の配置によって、酸化還元挙動が大きく異なり、それと同時に高スピン状態にも顕著な違いが見られることが初めて明らかとなり、デンドリマー型のスピン配置が高スピン分子として有効であることを示唆する結果を得ている。

第3章では、スピン源の安定化のためにパイ共役の発達したビンドシエドラー塩をスピン源とするデンドリマー型のポリラジカルの分子設計と合成を行い、さらにその電子状態を調べている。パルス電子スピン共鳴測定の結果、この分子が段階的な酸化により高スピン化していくことや、その結果としてヘキサカチオンまで安定に酸化しうることを明らかにしている。また一種のアニリングを行うことで、高いスピン多重度を持つ分子種が発生することも示している。

第4章では、上記の含窒素オリゴアニリンをポリマー化する際の分子設計として、いくつかの二次元ポリマーに対してバンド理論を用いた解析を行っている。その結果、ポリマー構造を維持するためには又賀型のポリマーよりもむしろ空孔を持った構造が有効であり、かつ同構造では強磁性相関が保たれることを指摘している。これらの結果から、第3章までの実験的アプローチをさらに拡張した系が高スピンポリマーとなることを予測している。

第5章では、チアントレンという含イオウ分子のジカチオンの電子状態について量子化学計算を用いて詳細に解析しており、とりわけその分子における置換基効果についての詳細な知見を得ている。その結果、メトキシ置換基の位置を変えることによって基底状態のスピン多重度を変更することが可能であるという結果を得ている。この理由として、チアントレンの分子軌道とメトキシ基のもつ軌道の間の軌道相互作用の多寡で半占軌道エネルギー準位を制御することができるためによることを指摘している。

第6章では、分子設計に基づいた新しい高スピン分子を提案している。窒素とイオウを含む2種類のヘテロ環化合物を直

接結合した化合物について量子化学計算による詳細な検討を行い、1,4-チアジンカチオンとジチアジアゾリルという2つのラジカルを結合した分子の場合、それらのラジカル部位を含む分子平面の二面角によらず高スピン相関が保たれることを明らかにしている。この理由として、平面構造ではトリメチレンメタン骨格を有することに起因した高スピン相関が発生し、一方、直交した構造ではフント則が有効に働くことに由来した高スピン相関が発生するためであることを示している。

結論においては、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、スピン電子材料としての応用が期待される高スピン有機分子の電子物性の解明を目的として、含窒素および含イオウ系の有機ポリラジカルの電子状態およびスピン電子物性に関して詳細に解析し、検討した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 窒素原子の安定ラジカルカチオン化が可能なオリゴアミン骨格を分子中に有する各種ポリアミンの合成を行い、そのカチオンラジカルのスピン電子物性を電子スピン共鳴法ならびにパルス電子スピン共鳴法を用いて解析することにより、分子中のラジカル部位の配置によって酸化還元挙動が大きく異なり、それと同時に高スピン状態にも顕著な違いがみられることや、段階的な酸化により高スピン化が進むことを明らかにし、デンドリマー型のスピン配置が高スピン分子として有効であることを示唆する結果を得た。
2. 結晶軌道法に基づく理論的解析によって新規二次元含窒素ポリマーの電子状態を考察し、二次元構造を維持するためには、空孔を有するポリマー構造が不可欠であり、かつ同構造においては強磁性相関が保たれることを見いだした。
3. 新規含イオウ系のジラジカル分子の高スピン化のための有効な分子設計を量子化学計算をもとに行い、スピン制御のうえで軌道相互作用の考察が有効であることを示した。

以上要するに、本論文は含窒素及び含イオウ系有機ポリラジカルのスピン電子物性が、分子構造、化学結合様式の差異、置換基の影響等いくつかの要因により、多様に変化することを実験的ならびに理論的に明らかにしたもので、単一分子のスピン트로ニクス技術の確立に向けて学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。