

氏 名	うら べ まさ し 浦 部 匡 史
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2319 号
学位授与の日付	平 成 15 年 9 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 Magnetic Properties of Organic Radicals and Related Compounds (有機ラジカルとその関連化合物の磁気特性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 一 義 教 授 榊 茂 好 教 授 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、含窒素および含イオウ系有機ラジカルおよびそれらを配位子とする金属錯体、ならびにスピン偏極ポリマーのモデルオリゴマーに関して、それらの化合物のスピン電子物性につい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（5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を詳述するとともに、本研究の意義について述べている。

第1章では、平面 π 共役系におけるトポロジー則を用いた従来型の高スピン有機分子と異なり、ラジカル中心が直交する高スピン系として、スピロ骨格を有するジラジカル分子の合成とその電子物性を調べている。具体的にはラジカル中心としてジフェニルニトロキシドに注目し、スピロ骨格中心としてシリコン原子を用いた系を検討している。前駆体となるジフェニルアミンのスピロ分子は可逆な2段階の酸化過程を示し、2つのジフェニルアミン部分は酸化されることにより相互作用を持つことを明らかにしている。さらにこの前駆体からニトロキシドへの変換反応を検討した結果、ビスニトロキシドではなく、モノニトロキシドが生成することも明らかにしている。さらにモノニトロキシドラジカル単結晶のX線構造解析から得られた知見をもとにして、分子構造と磁気物性との関係を調べている。

第2章では、スピン中心としてトリフェニルアミンのカチオンラジカルに注目し、第1章と同様にスピロ骨格中心としてシリコン原子を用いたスピロ分子の合成を行い、そのジカチオンラジカルの磁気物性を調べている。得られたビスアミニウムカチオンラジカルは非常に安定で、室温・大気中において保存できることを示している。また電子スピン共鳴スペクトルや磁化率の温度変化から、このジラジカルの基底状態が高スピン状態であることを明らかにしている。これはスピロ系ポリラジカル分子として初めての例であると考えられる。

第3章では、従来、無機磁性体において知られていた、二重交換相互作用に基づいた高スピン有機ポリマーの新しい設計指針を理論的に検討し、いくつかの候補分子を提案している。局在ラジカルスピンとしてニトロキシドを用い、オリゴアニリン骨格を非局在スピン系を発生させる前駆体として用いることで、少なくとも2サイトモデル分子においては、二重交換相互作用に基づく有効な高スピン相関が得られることを、また4サイトモデルについても低スピン状態が高スピン状態におけるものと同じ分子構造をとるならば、酸化状態において二重交換相互作用による分子の高スピン化が期待されることを、量子化学計算による詳細な検討により予測している。これらの結果は、本系がスピン偏極分子ワイヤーの候補となり得ることを示していると考えられる。

第4章では、ニトロキシド部位を有する新規なラジカル配位子の合成を行い、2価の銅や亜鉛イオンとの配位錯体を合成し、磁気物性を調べるとともに、その理論的解析を実施し、構造と物性の相関を詳細に検討している。合成した配位子はニトロキシド部位を含めた3座配位子と考えられるが、得られた錯体分子は1つの金属イオンに対して2つの配位子がキレート配位した錯体であることを明らかにしている。このうち3スピン系となる銅錯体は、磁化率解析の結果、2つの配位子の

ニトロキシド部位間には磁氣的相互作用は存在せず、直線3スピン系とみなせるとともに、銅イオンとニトロキシド部位間には強い反強磁性的相互作用が存在することを明らかにしている。合わせて実施した量子化学計算も実験結果を支持しており、二重項トリラジカル状態とみなしうることを明らかにしている。

第5章では、含イオウ系のドナー分子であるテトラチアフルバレン系分子にピリジル基を導入した新しいドナー配位子を新たに合成し、これにもとづいていくつかの遷移金属錯体の合成を行い、それらの磁気物性を調べている。その結果、ドナー配位子と中心金属イオンとの間に顕著な電子移動は見られなかったが、鉄錯体では、中間スピン状態である三重項基底状態の錯体が得られることなど、いくつかの知見を得ている。

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有機ラジカル及びその関連化合物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有機ラジカルおよびそれらを配位子とする金属錯体の電子状態ならびにスピン偏極導電性ポリマーのモデルオリゴマー等について、それらの電子物性の詳細な実験的・理論的解析にもとづいて検討した結果をまとめたものであり、主な成果は以下の3点にまとめられる。

1. 窒素原子の安定ラジカルカチオン化が可能なアミン部位をケイ素原子によりスピロ結合させた各種スピロ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超電導量子干渉型磁束計 (SQUID) を用いて解析することにより、分子内でスピロ骨格を介した強磁性的相互作用が存在することを示し、従来の平面 π 共役系を用いた方法とは異なる手法で、ポリラジカルの高スピン化が可能であることを実証した。

2. 量子化学に基づく理論的解析によって新規スピン偏極導電性ポリマーのオリゴマーモデルについてその電子状態を考察し、局在電子と遍歴電子との間に、二重交換相互作用に基づいた強磁性的相互作用が生じ得ることを見いだした。また、二重交換相互作用による強磁性を発現させるには、スピン偏極導電性ポリマー中に適切な空孔密度が必要なことや、遍歴電子が移動するための π 共役の維持が重要であることを見いだした。

3. ラジカル部位を有する配位子の金属と、当該ラジカル部位との相互作用について詳細な考察を行い、中心金属種に依存する磁氣的性質を明らかにした。

以上要するに、本論文は分子構造、化学結合様式の差異、ならびに置換基の影響等いくつかの要因によって、含窒素および含イオウ系有機ラジカルのスピン電子物性が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、単一分子のスピントロニクス技術の確立に向けて学術上、実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8月22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。