

氏 名	ひら お やす かず 平 尾 泰 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2817 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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 Oligoarylamines (芳香族オリゴアミン分子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 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は分子中における電子物性、特にスピン物性を理解し制御することを目指したものであり、芳香族オリゴアミン分子の酸化時に発現するラジカルカチオン種に関して、分子内の電子移動過程及びスピン間相互作用について電子スピン共鳴測定を中心とする測定解析を行った研究をまとめたものであり、序論、本論（7章）、結論からなっている。

序論では、芳香族オリゴアミン分子由来のラジカルカチオン種における分子内電子移動過程やスピン間相互作用などの電子物性について整理し、それらの諸物性を制御することを目指したこれまでの研究と課題、及び最近の展開を述べるとともに、本研究の意義について述べている。

第1章では、レドックスサイトとなるトリアニシルアミン骨格2つがスピロ縮合した化合物について、その1電子酸化時に発現する不對電子のレドックスサイト間における分子内電子移動の有無について調べている。化学的酸化によって得られるモノラジカルカチオン種について電子スピン共鳴（ESR）測定から検討し、分子内の不對電子は熱励起によって2つのレドックスサイト間を移動していることを明らかにしている。さらに、このモノラジカルカチオン種が時間経過とともに、トリアニシルアミンのラジカルカチオンへと分解することを見出している。

第2章では、第1章におけるスピロ化合物の誘導体について、中心スピロ原子をケイ素あるいはゲルマニウムに置換した化合物を新たに合成し、両者の電子物性を比較検討している。電気化学的測定から、両化合物ともにスピロ原子を挟んだ2つのレドックスサイト間に電子相関が存在することを明らかにしている。さらに、中心スピロ原子がケイ素のものと比べてゲルマニウム置換体では、この電子相関が弱まることを明らかにしている。

第3章では、分子内混合原子価状態の制御を目指し、局在スピユニットであるニトロキシドラジカル基を芳香族アミン骨格に導入した分子の合成を行い、酸化時の電子状態について調べている。化学的酸化によって得られるジラジカルカチオン種の凍結 ESR 測定から、1電子酸化時に芳香族アミン骨格内に新たに生じたラジカルカチオンとニトロキシドラジカル基の間に磁氣的相互作用が存在することを見出している。また、電気化学的制御に基づく光学吸収スペクトル測定から、置換基導入が混合原子価状態に顕著な影響を与えることを示している。

第4章では、分子中にパラ置換のフェニレンジアミン骨格と、メタ置換の骨格を含む星型芳香族ヘキサアミン分子の合成を行い、酸化時の混合原子価状態を調べている。電気化学的測定からレドックスサイト間の電子相関は、分子中のパラ置換部位のみならずメタ置換部位においても存在することを示している。また1電子酸化時に観測された近赤外領域の吸収帯から、パラ置換部位における不對電子の非局在化とメタ置換部位における分子内電子移動の2種の混合原子価状態を確認している。さらに後者の分子内電子移動は、酸化が進むに従って抑制されることを明らかにしている。

第5章では、1,3,5-ベンゼントリイル骨格を中心に芳香族トリアミン骨格を放射状に3個置換した星型芳香族ノナアミン分子の1電子酸化時における混合原子価状態を調べている。ESR スペクトル及び光学吸収スペクトルの解析から、部分骨格である芳香族トリアミン分子では、不對電子が分子内に広く非局在化することを見出している。また、星型芳香族ノナ

アミン分子においては、熱励起による分子内電子移動が発現することを明らかにしている。さらに、ESR スペクトルのシミュレーションから分子内電子移動機構と熱力学的パラメーターを決定している。

第6章では、第5章の星型芳香族ノナアミン分子について、その誘導体の合成を行い、酸化時のスピン電子状態を調べている。パルス ESR 測定から、2 電子酸化時に 3 重項種、3 電子酸化時に 4 重項種が系中に生じることを見出している。さらに単離したトリ（ラジカルカチオン）塩について磁化率測定を行うことにより、分子内の 3 つのスピン間に強磁性的相互作用が働いていることを明らかにしている。

第7章では、レドックス活性部位となる芳香族アミン骨格がベンゼン環を中心に放射状に 6 個置換した星型芳香族オリゴアミン分子のヘキサラジカルカチオン種のスピン電子状態について調べている。ESR スペクトル信号強度から見積られた磁化率の温度依存性がキュリー則に従わないことから、観測された高スピン種が励起種であることを明らかにしている。またパルス ESR 測定から、系中に存在するスピン種が熱励起によって低スピン状態から高スピン状態へと移ることを確認している。

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、有機分子系における分子内電子移動過程、特にそのスピン間相互作用の解明と制御を目的として、多段階レドックス応答を示す芳香族オリゴアミン分子の酸化時の電子的性質についての電子スピン共鳴法を中心とする詳細な測定解析による研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. スピロ縮合を介する芳香族アミン間における電子相関について、電気化学的測定に基づき明らかにした。また中心スピロ原子がケイ素のものについて、1 電子酸化時に分子内電子移動が発現することを電子スピン共鳴測定から明らかにした。
2. 芳香族オリゴアミン分子の酸化時に発現する混合原子価状態に対して、局在スピンを有する置換基の導入による影響についての知見を得た。
3. 分子中にメタ及びパラフェニレンジアミン構造を有する各種星型芳香族オリゴアミン分子の合成を行い、その酸化体の電子状態を解析することにより、それらが酸化段階や温度変化に応じて様々な混合原子価状態をとることを明らかにした。
4. 上述の星型芳香族オリゴアミン分子の誘導体について、段階的な酸化により高スピン化が進むこと、さらにスピン間には強磁性的相互作用が働くことをパルス電子スピン共鳴測定及び磁化率測定から明らかにした。
5. 高い対称性を有する星型芳香族オリゴアミン分子について、多価ラジカルカチオン種のスピン電子状態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測定解析することにより、熱励起によるスピン電子状態の変化の追跡を行った。

以上要するに、本論文は化学修飾、酸化還元、及び温度変化による電子物性の制御について検討しており、単分子エレクトロニクスにおけるスピン状態制御の基礎の確立に向けて、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19年2月19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。