

氏 名	中 島 暉
	なか じま あきら
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 278 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 48 年 3 月 23 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	Electron Paramagnetic Resonance Studies of TEMPAD Biradical (TEMPAD ビラジカルの常磁性共鳴による研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 辻 川 郁 二 教 授 雑 賀 亜 幌 教 授 丸 山 和 博

論 文 内 容 の 要 旨

申請者はこれまでビス (2, 2, 6, 6- テトラメチルピペリジン -4) アジン -1, 1'- ジオキシル (TEMPAD) について、磁気天秤、常磁性共鳴吸収 (EPR) などの手段を用いてその磁氣的性質を研究している。TEMPAD 粉末の静帯磁率は 77°K 以上でキュリーワイス則 ($\theta = -15^\circ\text{K}$) に従うが、77°K 以下でキュリーワイス則からずれ 16.5°K でゆるやかな極大を示し、更に低温で急速に 0 に近づく。また、TEMPAD 希薄溶液の EPR の超微細構造から分子内の交換相互作用は非常に弱いと考えられるので、上述の常磁率の極大及び大きなワイス定数は分子間の強い交換相互作用により、また、小さい方のワイス定数は主として弱い分子内の交換相互作用によることが結論できる。一方、双極子-双極子相互作用についても同様に、分子内、分子間という区別が考えられ、交換相互作用と併せて TEMPAD の磁氣的性質に大きな影響を与えていると期待される。当申請論文においては希釈単結晶の EPR を測定し、双極子-双極子相互作用テンソルを求め、これら母結晶の分子の配向を定め、純粋結晶の EPR の線幅の変化を検討し、又、その他の磁氣的性質との関連を研究している。

TEMPAD 及び希釈母結晶のビス (2, 2, 6, 6- テトラメチルピペリジン -4) アジン (ジアミン) は市販のトリアセトンアミンから Rassat らの方法により合成し、精製後エーテル溶液から結晶化した。ジアミン結晶は単斜晶系に属するが、 $\beta \approx 90^\circ\text{C}$ であるから abc 軸を直交座標系として用いている。希釈結晶の EPR スペクトルは主として分子内の相互作用を含む部分からなり、変調磁場の幅を 2~10 ガウスにし利得を大きくすると、分子間の幅広い弱い吸収が観測される。これらのスペクトルを解析するために用いたハミルトニアンは分子内についてのゼーマン項、超微細相互作用項、双極子-双極子相互作用項と交換相互作用項、及び分子間についての相互作用の項とからなっている。分子内部分の解析に際しては、ビラジカルの g 値は分子内の 2 つのラジカルの g 値の平均として現われるので、見かけの角度変化が小さく無視できるとし、又、超微細相互作用テンソルの成分は空気酸化によりジアミン中に生じたモノラジカルのその半分の値を用い、テンソルの主軸系は双極子-双極子相互作用テンソルのそれと一致していると

仮定している。解析の結果、双極子-双極子相互作用のテンソルの z 軸が分子内の 2 つの N-O 結合を結ぶ方向にあることが明らかとなり、ジアミン分子の結晶内における配向が定められたのである。

TEMPAD 純粋結晶については、これも単斜晶系に属し、 $\beta \approx 90^\circ$ であるからやはり abc 軸を直交座標系にえらんでいる。EPR スペクトルは対称なローレンツ型の 1 本線からなり、 g 値は等方的で、又、線幅の特異な角度変化がみられている。bc 面内の角度変化が小さいので a 軸方向に結びついた分子間の双極子-双極子相互作用が主として効いていると考えられる。そこで三次元アンダーソン-ワイスの式を用い、双極子-双極子相互作用による自乗偏差としては希釈結晶でえられた分子間の最大の双極子-双極子相互作用の二次モーメントの正規項を、又、交換磁場として 4300 ガウスを用いることによって、理論と実験のよい一致をえている。

以上の結果より、TEMPAD は結晶内で a 軸方向に不対電子の p_z 軌道が伸びており、その重なりが大きいために a 軸方向に分子間の強い交換相互作用による二量体に近い交互性鎖をもっていることが明らかとなり、このモデルにより静帯磁率 EPR の結果が矛盾なく説明されたのである。

参考論文 5 編はイミノキシルポリラジカルとして TEMPAD の他、TEMPOP 等について常磁率 EPR を測定し、交換相互作用、双極子相互作用など、その磁氣的振舞について検討を加えたものであり、本要旨の冒頭にものべたように、主として本申請論文の先駆的研究をなしているものである。

論文審査の結果の要旨

最近、安定な有機フリーラジカルの固体状態における磁氣的性質の研究が数多く行なわれるようになり、電子スピン間の交換相互作用に基づく短距離秩序や長距離秩序、みかたを変えれば低次元性やクラスター性が興味の中心になってきている。中でも、イミノキシルラジカル類は不対電子が N-O 結合付近に局在しており、局在スピン系として遷移金属化合物同様、多様な磁氣的振舞が期待されるものである。又、双極子-双極子相互作用に関する研究は種々の三重項状態についてなされてきたが、ビラジカルについての研究はまだ殆んど行なわれていない。

申請者は TEMPAD (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4) アジン-1, 1'-ジオキシル) の純粋結晶、及び (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4) アジン (ジアミン) を母結晶とした希釈結晶について EPR を測定し、双極子-双極子相互作用テンソルを求め、これより母結晶内における分子の配向を定め、又、純粋結晶の EPR の線幅の変化を検討し、更に常磁率などの磁氣的性質との関連を研究している。

希釈結晶の EPR スペクトルは主として分子内の相互作用を含む部分からなり、変調磁場の幅を 2~10 ガウスにし利得を大きくすると分子間の幅広い弱い吸収が観測される。分子内の相互作用の解析においてはビラジカルの g 値は分子内の 2 つのラジカルの g 値の平均として現われるので見かけの角度変化が小さく無視できるとし、又、超微細相互作用テンソルの成分は空気酸化によりジアミン中に生じたモノラジカルのその半分の値を用い、テンソルの主軸系は双極子-双極子相互作用テンソルのそれと一致していると仮定している。解析の結果、双極子-双極子相互作用テンソルの z 軸が分子内の 2 つの N-O 結合を結ぶ方向にあることがわかり、結晶内における分子配向が定められたのである。

TEMPAD の純粋結晶の EPR スペクトルは対称なローレンツ型の 1 本線からなり、 g 値は等方的であり、又、線幅について特異な角度変化があることが観測された。bc 面内の角度変化は小さいので、 a 軸方向に結びついた分子間の双極子-双極子相互作用が主に効くと考えられる。したがって三次元アンダーソン-ワイスの式を用い、双極子-双極子相互作用による自乗偏差としては稀釈結晶での分子間の最大の双極子-双極子相互作用の二次モーメントを用い、又、交換磁場として 4300 ガウスを用いることによって、実験結果をよく説明することができたのである。

結局 TEMPAD は結晶内での a 軸方向に不対電子の p_z 軌道が伸びてその重なりが大きいので a 軸方向に分子間の強い交換相互作用による二量体に近い交互性鎖をもつことが明らかになり、又、帯磁率 EPR の実験結果が矛盾なく説明できたのであり、当研究分野において貴重な貢献をなしたものと言える。

参考論文 5 編はイミノキシルポリラジカルとして TEMPAD の他、TEMPOP 等について帯磁率 EPR を測定し、その磁気的挙動を検討したものである。特に TEMPAD についてはその帯磁率が 77°K 以下でキュリー-ワイス則からずれ、16.5°K で極大を示すこと、ならびに稀釈系の帯磁率より大小 2 種類のワイス定数があることを見出し、帯磁率の極大と大きいワイス定数は分子間における、又、小さいワイス定数は分子内における交換相互作用に基づくことを明らかとしたもので、本申請論文の先駆的役割を果たしたものである。

要するに、主論文ならびに参考論文によって有機ラジカル結晶の磁性分野の発展に寄与したものであり、又、申請者がすぐれた学識と研究能力をもつことがわかる。

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。