

氏名(本籍)	にむらしげあき 二村 憲朗 (東京都)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第1,507号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	ESR Study of Spin-Spin Couplings in Dinitrenes (ジナイトレン類のスピン間相互作用のESRによる研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 菊池 修
副査	筑波大学教授 理学博士 池田 龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 安藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 矢部 明

論 文 の 要 旨

有機分子よりなる強磁性体を合成する研究と関連して、スピン多重度の大きい分子が注目されている。これらの高スピン化合物の設計にはスピンスピン相互作用の解析が必要であり、炭化水素 π 電子系に対しては π トポロジーの対称性理論が有効に適用されている。一方、ヘテロ原子を含む系についての高スピン化合物の研究例は少なく、スピンスピン相互作用が明らかにされていない。本論文では、ヘテロ原子を含む系を対象とし、どのような状況で高スピン状態が安定化されるか、また、ヘテロ原子を導入したことによる摂動がスピンスピン相互作用にどのような影響を与えるか、スピン源として基底三重項であるフェニルナイトレンを二個連結した分子を対象としたESR実験と分子軌道理論に基づいて解析した。

論文の内容は大きく2つに分けられる。第1部の硫黄原子を介したスピンスピン相互作用の研究では、トポロジーの異なる3種のジナイトレノジフェニルスルフィドを用いた。4, 4'-ジナイトレノジフェニルスルフィド(44SN)のESRスペクトルではジナイトレンの五重項による特徴的なシグナルが観測され、2個のナイトレンが硫黄原子を通して相互作用していることが認められた。この五重項シグナル強度は温度の逆数に比例して変化したことから、基底状態であることが確認され、2個のナイトレンはスピンが強磁性的に相互作用していることが明らかとなった。この結果は2個のナイトレンが酸素原子で結ばれた44ENが基底一重項であることと異なっている。この違いを調べる目的でPM3-CI計算で一重項と五重項のエネルギー差を計算したところ、44SNではフェニル基の捻れ角が小さいと基底一重項となるが、50度以上で逆転して五重項が基底状態となった。酸素原子で連結された44ENについて同じ計算を行ったところ、60度以上で同様の逆転が起こり五重項が基底状態となった。そこでUHF/6-31G*計算でこれらの最安定構造を求めたところ、44SNの捻れ角が59度、44ENの捻れ角が50度となり、44SNではフェニル基の捻れによって基底状態が五重項になっているのに対して、44ENの捻れ角では逆転が起こらず一重項状態が基底状態となっていると理解できた。34SNと33SNについても同様の実験と理論計算により、いずれも基底五重項であることが明らかになった。これらの研究結果から、硫黄原子でフェニルナイトレンを連結した系では、トポロジーの異なる異性体であっても強磁性的な相互作用が起こり得ることが示され、スピンスピン相互作用にはこれまで注目されなかった分子のコンホメーションも極めて重要であることが明らかとなった。

第2部ではキノイド型ジナイトレンのスピン間相互作用を調べた。分子のコンホメーションがスピンスピン相互作用

用に大きな影響を与えることがわかったので、原子または原子団を連結基とするスピン間相互作用を直接調べるために4, 4'-ジナイトレン (BPDN) のオルト位に第二の連結基で結合して平面性を保った分子を合成し、スピン間相互作用の連結基による違いを調べた。BPDNのほか、オルト位間をS, O, CH₂, CO, C₂H₂, C₂H₄で連結された6種についてESR実験と分子軌道計算により一重項-三重項エネルギー差を調べた。ESRスペクトルにはすべてについて三重項状態が観測されたが、これは熱的励起三重項状態であり、基底一重項とのエネルギー差はキノイド型電子構造に対するジナイトレン型電子構造の寄与の大きさと関連することを見出した。この結果から、キノイド型ジナイトレンでは、相互作用パスが増えたことによるスピン間相互作用への影響は、N原子の σ スピンの π 電子系へ誘起するスピンの量を変化させることであり、これにより一重項-三重項エネルギー差が変化することを明らかにした。

審 査 の 要 旨

本論文はヘテロ原子で連結された2個の三重項ナイトレンを用い、ESR法による実験と分子軌道計算による理論の両面から2個のスピン間の相互作用を解析した。硫黄原子で連結した系では、トポロジーの異なる3個の異性体すべてで強磁性的相互作用が起こることが示され、トポロジーの他に分子のコンホメーションがスピン間相互作用に重要な役割を果たすことを見出した。このことは、例えば平面分子で反強磁性的相互作用が働いている系であっても、その平面性を崩すことにより強磁性的相互作用に変化させる可能性を示すもので、高スピン有機強磁性体を開発する上で貴重な知見といえる。キノイド型ジナイトレンのスピン間相互作用が、2個のN原子を結ぶ π 系の共鳴安定化エネルギーの大きさを解析できたことも極めて興味深い。これらの研究結果は、スピンスピン相互作用研究の発展に大きく寄与するもので、高スピン有機分子の合成ならびに有機強磁性体の開発の基礎的研究として高く評価できる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。