

論文の内容の要旨

論文題目 スピン分極ドナーの構造化とその物性

氏 名 原田 弦太

本研究では、分子にスピンを担わせ新しいスピン系を実現する「分子磁性」の特徴を生かしながら、スピン系に操作性を持たせることで、スピン分子素子研究の基盤を確立することを目指した。そのアプローチの一つとして、一電子酸化により基底三重項カチオンラジカルを与えるスピン分極ドナーを取り上げ、ドナー部を構造化することにより、スピン多重度変換系としての拡張を行った。次いで、金ナノ粒子をコアに選び、導電性を持つコアをスピン分極させる試みに挑戦した。

第2章「TTF型ポリラジカルドナーの合成と性質」においては、スピン多重度変換系として、高いドナー性を有するTTFをドナーコアに選び、スペーサーとしてのp-フェニルチオ基を介して、安定ラジカルであるニトロニルニトロキシドを、2個導入した誘導体(DTPN)および、4個導入した誘導体(TTPN)を合成した(Figure 1)。なお、4置換体では、NNのメチル基の一つをヘキシル基に置換したことが、その合成に成功した鍵となっている。

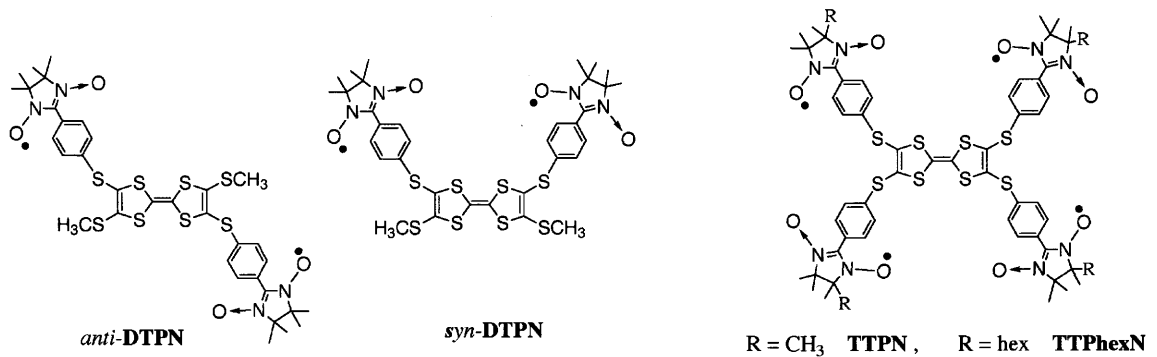


Figure 1 TTF型ポリラジカルドナー

これらのドナーラジカルは、1電子酸化により、それぞれ基底4重項、基底6重項を与える可能性があり、可逆的なスピン変換系としての可能性を秘めている。ジラジカル(DTPN)のDPV(Differential Pulse Voltammetry)を測定したところ、1電子目のドナー部からの酸化波が、2波目の酸化波とほぼ完全に分離していることを見いだした(Figure 2)。この結果より、目的とする1電子酸化種を、電位選択的に発生させることがわかった。

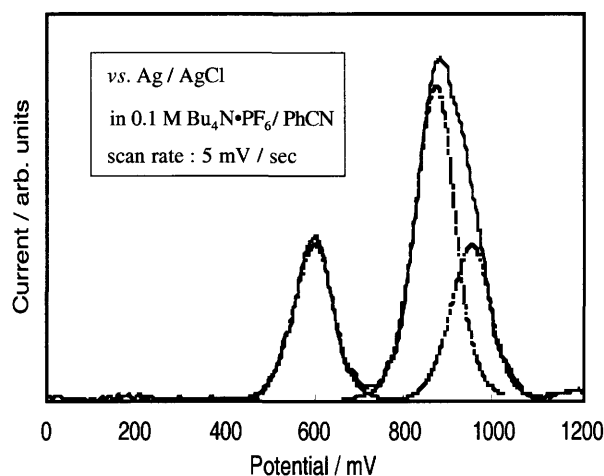


Figure 2 ジラジカル(DTPN)のDPVの測定結果

テトララジカル(TTPN)についても対応する結果が得られているが、1波目と2波目の分離は不十分であり、1電子酸化種の電位選択的な発生は困難である。

これらドナーラジカルの酸化種の同定のために、定電位電解装置(potentiostat)を用いて、ジラジカルの溶液に電位をかけて酸化しながら、吸収スペクトルの変化を観測した。この目的のために、吸収スペクトル測定用の石英セルを接続した小型の電解セルを自作した。このセルと電極を用いてジラジカルの溶液を酸化し、吸収スペクトルから1電子酸化種の生成を確認した。得られた1電子酸化種の溶液を無酸素雰囲気下でESR測定用チューブに移し、4KにおいてESRスペクトルを測定したが、多重項種と思われるシグナルは得られなかった。この結果は、2分子の1電子酸化種がダイマー化し、電荷移動によってカチオンラジカルとしての性質が消失したとして解釈される。また、テトララジカルに関しては、溶液中では効率のよい不均化の過程が存在することが示唆された。

一方、テトララジカルおよびジラジカルの酸化種を、室温でラジカルのTHF溶液に大過剰のヨウ素を加えることによって生成させ、凍結したマトリックス中でサンプルのESRスペクトルを測定したところ、それぞれのドナーラジカルにおいて、多重項種に由来するシグナルが観測された(Figure 3)。両者において、多重項シグナルのピーク強度の温度依存性を測定したところ、Curie則に従った。この結果は、これらの酸化種が基底多重項であることを示している。

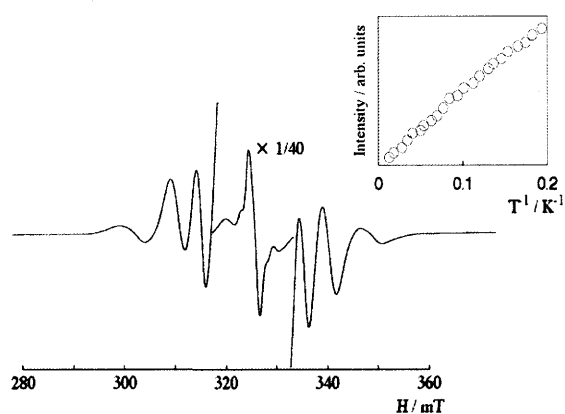


Figure 3 ジラジカル(DTPN)の酸化種のESRスペクトル

第3章「 π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子 (SPN-hex@Au) の合成と同定」においては、スピン分極ドナーを将来の単分子計測に向け、ドナー部の飛躍的な構造化を計画した。即ち、本来なら有機ドナー部を段階的に構造化するのが常法であるが、ここではコアとして、直径4nmの金ナノ粒子を用いることにした。このサイズの金ナノ粒子は、内部に伝導電子を有するので、ここに π -ラジカルチオールを化学吸着させれば、伝導電子と有機ラジカルの不対電子との間に交換相互作用が生じ、特色あるスピン系が得られると期待されたからである。ここにおいても、メチル基の一つをヘキシル基で置換した NN を用いることで、平均粒径4 nmの金ナノ粒子 (Av. Au₁₇₅₀) に約100個の有機ラジカル配位子が、ほぼ最密に化学吸着した金ナノ粒子の合成法およびその精製法を確立することができた (Figure 4)。この点は、本研究の大きな成果と考えている。

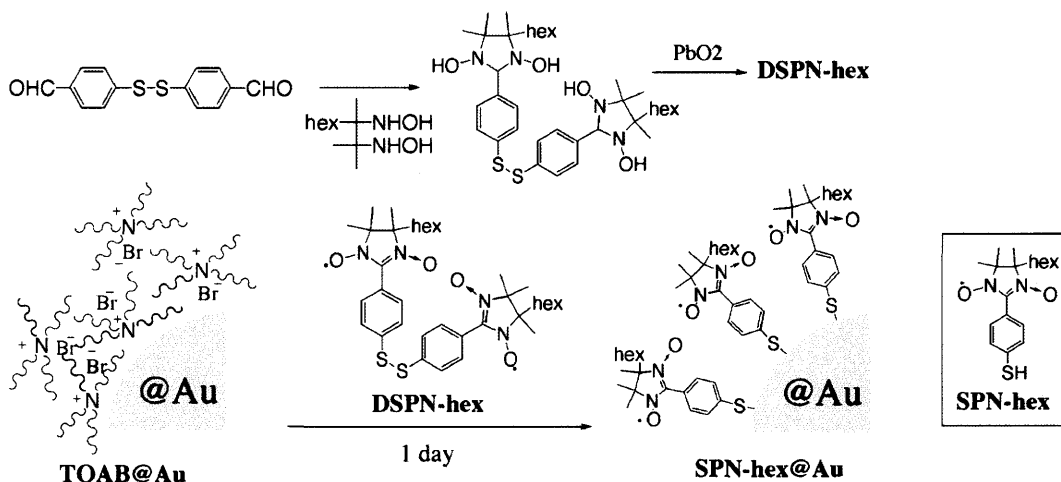


Figure 4 SPN-hex@Au の合成

一方、生成した π -ラジカルチオール化学吸着型金ナノ粒子の粒径分布を明らかにすることは、本研究において重要な意味を持つ。そこで、この金ナノ粒子の、電解放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) による観察を行った (Figure 5 (a), (b))。任意に200個抽出したサイズ分布のヒストグラムを Figure 5 (c) に示す。これより、平均粒子径は4.1 nmと見積もられ、比較的サイズがそろっていることが分かった。また、得られた SPN-hex@Au は元素分析の結果から、金原子とラジカルの比は約14:1と見積もられた。これは金ナノ粒子粒径をを4.1 nmと仮定した場合、125個のラジルが化学吸着していることに相当し、ほぼ最密に吸着していることが分かった。

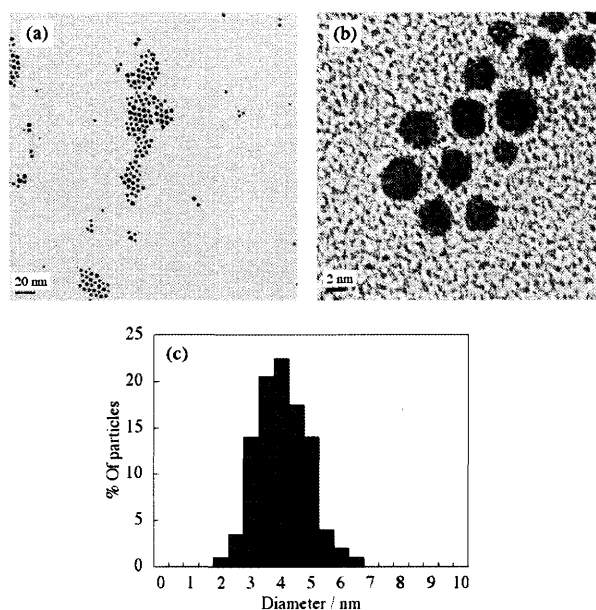


Figure 5 透過型電子顕微鏡観察

TEMによる観察結果をより確実なものとするため、X線小角散乱を用いて、溶液中の金ナノ粒子のサイズ分布の評価を行った。X線小角散乱法を用いた場合、短時間で容易に、かつ平均的な粒径分布を決定することができる。**SPN-hex@Au** および、参照化合物としてのドデカンチオールが化学吸着した金ナノ粒子 (**DT@Au**) のトルエン溶液を、0.7 mm Φ のガラスキャピラリーに注入し、理学電機社製高分解能X線回折測定装置 (ATX-E) を用いて、小角領域 ($2\theta < 8^\circ$) の散乱プロファイルを測定した。このプロファイルの非線形最小二乗プロファイルフィッティングにより、金ナノ粒子の平均粒径と分散とを見積もることに成功した (Figure 6)。

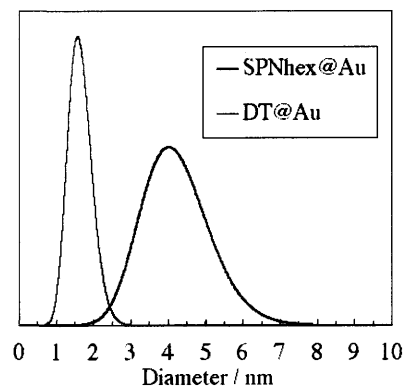


Figure 6 X線小角散乱法を用いた場合の粒径分布

第4章「 π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子 (**SPN-hex@Au**) の性質」においては、**SPN-hex@Au** の物性についての測定結果および考察を述べる。ここでは、 π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子における磁氣的相互作用のみでなく、ジスルフィドを前駆体とし、チオール類と金表面に化学吸着させたときの電子構造にも注目した。その結果、チオール類が化学吸着した金ナノ粒子の電子状態について、メスバウアースペクトルで興味ある知見を得ることができた。

さらに、 π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子の、有機ラジカル配位子の不對電子と金ナノ粒子内の伝導電子との相互作用を、吸収スペクトル、ESRスペクトルの温度依存性により、詳細に評価した。この際、いくつかの比較化合物を用い測定を行ったところ、その吸収スペクトルからは、表面プラズモン共鳴吸収が粒径に依存するだけでなく、リガンドの誘電率の差により共鳴周波数の違いが生ずることが観測された。

π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子の固体状態におけるESRスペクトルにおいては、peak-to-peakの半値幅が30 mTで、全体では360 mTにも及ぶ、著しく広い吸収線が観測された (Figure 7)。このような広い吸収線は、ニトロニルニトロキッド上の不對電子が π -電子を通じ、金の伝導電子を介して互いに相互作用することにより、著しく速い緩和過程を持つことに由来すると考えられる。実際、ピーク強度のマイクロ波パワー依存性の測定からこの傾向が確認された。

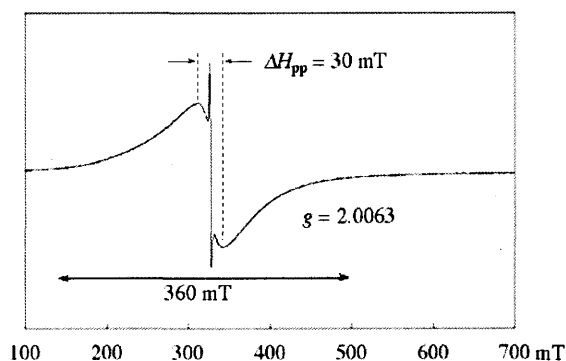


Figure 7 **SPN-hex@Au** の ESR スペクトル

最近、平尾らはメタンチオールが化学吸着した金表面の量子化学計算を行っている。この結果を基に考察し、ESR スペクトルで見いだされた吸収線の著しい広幅化の原因は、ジスルフィドの還元的解裂による化学吸着に伴い、金の $5d^{10}$ 軌道に部分的にホールが生じ、軌道角運動量が発生し、これと有機配位子の対電子とが相互作用したために、対電子の ESR の緩和時間が極めて速くなったことにあるとの解釈を得ている。

以上、スピン分極ドナーの構造化を目指した本研究では、TTF 型ポリラジカルドナーおよび π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子の合成、キャラクタリゼーション、物性評価について詳細な検討を行い、多くの新しい知見を得ることができた。現在、金の伝導電子と有機ラジカルの対電子の相互作用はそれほど大きくはないが、将来、よりスピン分極の大きいリガンドを用いる、金属の種類を変えるなどの改良を行えば、金属ナノ粒子上に化学吸着した有機配位子のスピン間に、強磁性的な相互作用が生じる可能性があると考えている。もしこのようなナノ粒子が誕生すれば、将来の分子性スピン素子としての高い可能性を秘めた、極めて興味深いスピン系になると期待している。