

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 原田 弦太

近年、分子磁性と呼ばれる分野が急速な発展を遂げた。そこでは有機分子に不対電子を担わせることで、新しいスピン系を創成し、続々と顕著な成果が生みだされている。また、最近では第二世代の有機スピン系として、外的刺激（電子授受、外圧、光照射など）により、スピン系が変調しうる仕組みを組み込んだ、操作性のあるスピンシステムに関心が集まっている。その中において、申請者はスピン分極ドナー（一電子酸化により生成した π -非局在スピンが、ラジカル部の不対電子と正の交換相互作用をもち、基底高スピン種を与えるドナー性ラジカル）をとりあげ、その特性を一層顕著にした新しいスピン系を開発することを研究目標として掲げた。本論文の第一章では、この目的に沿った研究対象として、次の二つの具体的スピン系を提起している。第一は、伝導電子を担いうる TTF 骨格をドナー部とする TTF 系スピン分極ドナーを対象とし、TTF 骨格に複数の安定ラジカルを導入し、電子授受によりスピン多重度が大きく変化する系を設計・合成すること、第二は、上記研究を基盤としつつも、実際にスピン分極ドナーの機能をナノサイエンスの材料として活用することを念頭に置き、内部に伝導電子を有する金ナノ粒子をコアとし、これにスピン分極ドナー（ π -ラジカルチオール）を化学吸着させることで、ナノメートルサイズの有機無機複合型スピン分極ナノコアを合成するというものである。通常、博士課程の研究としては、確実性を重要視し、連続的な展開を考えがちであるが、申請者は第一の課題に次いで飛躍的な新しい課題に挑戦する方向性を打ち出した意欲は注目に値しよう。

第二章において申請者は、第一の目標に関する具体的分子設計として、TTF 骨格にフェニルチオ部位を介して安定ラジカルであるニトロニルニトロキンド(NN)が2つ置換したジラジカルドナー **DTPN**、4つ置換したテトララジカルドナー **TTPN** を設計し、その合成と単離に成功している。注目すべきは、申請者が上記のテトララジカルの合成の問題点であった前駆体の溶解性の悪さを、予め長鎖アルキル基を導入しておくという新規な合成経路により克服し、さらに10段階以上に渡る合成経路の、各段階の最適条件を精査することで、標的化合物の合成に成功した点である。申請者により開発された TTF 型ポリラジカルドナーは、期待通り、良好な溶解性と化学的安定性を有していることがわかった。また、酸化種の挙動を詳細に追跡するため、吸収スペクトルを測定できる小型の電解セルを自作し、酸化種の電子構造について、詳細な知見を得ている。さらにその結果をもとに、低温マトリックス中で、ヨウ素酸化種の電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行い、基底多重項種の検出に成功している。

配座異性体の存在などにより、スペクトルの詳しい解析には至っていないが、この TTF 型ドナーは、アクセプターとの電荷移動錯体の調製によりフェリ磁性体を、あるいはドナー部が混合原子価を持つイオンラジカル塩の合成により磁性金属を与える可能性を有しており、新規有機スピン系の構成要素としての今後の展開が期待される。

第三章において申請者は、スピン分極ドナーのドナー部をさらに構造化するため、 π -ラジカルジスルフィドを前駆体とし、還元的開裂により対応するチオール（スピン分極ドナー）を金ナノ粒子に化学吸着させた、スピン分極ナノコアの合成に挑戦している。金ナノ粒子は、1) バルクの金と比較して表面積が非常に大きい、2) 表面に多くのアルカンチオールが化学吸着すると通常の有機溶媒に可溶となる、3) 電子構造がナノ粒子のサイズに依存して変化し、特に 4 nm 以上の金ナノ粒子は金属的伝導性を有する、といった特徴を有している。従って金表面に π -ラジカルを化学吸着できれば、 π -電子を介してラジカル部の不対電子が金内部の伝導電子と相互作用し、極めて興味深い電子構造が実現しうると期待される。

この π -ラジカルチオール化学吸着型金ナノ粒子の調製は、通常の有機化合物の合成と異なる多くの困難があったが、申請者はラジカル配位子に、長鎖アルキル基を導入するという改良を加えることで、有機溶媒に可溶な π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子を確実に調製することに成功した。さらに、巧みな溶媒選択により再沈を繰り返すことで、目的物のみを単離精製する方法を確立した。この辺りの工夫には、申請者のマテリアルケミストとしてのセンスが生かされており、審査員全員から高い評価を得た。

π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子の、サイズ分布およびラジカルチオール配位子の吸着量を正確に知ることは、本研究において特に重要である。ここで申請者は、粒径分布の測定法として、従来用いられている透過型電子顕微鏡(TEM)による観察のみならず、X 線小角散乱法による平均的な粒径分布解析を試みた。この X 線小角散乱を用いた解析法の開発は理学電機株式会社との共同研究で行われたが、申請者の試料がこの解析にとって格好の材料であることを活かし、解析法の確立に至った点は特筆に値する。その結果、この金ナノ粒子の平均粒子径は約 4.1 nm であることが明らかとなった。さらに、ラジカルチオール配位子の吸着量を、元素分析および磁化率の温度依存性測定から求めたキュリー一定数より明らかにし、平均 4 nm の金ナノ粒子に約 100 個（金表面をほぼ細密充填する量）の有機 π -ラジカルが化学吸着しているとの結論を得ている。

第四章において申請者は、得られた π -ラジカルチオールが化学吸着した金ナノ粒子の物性について記述している。まず、溶液の吸収スペクトルの測定により、表面プラズモン共鳴吸収のピークが観測されたことから、この金ナノ粒子が金属的伝導性を持っていることが示された。さらに、固体状態における ESR の共鳴線が、300 mT にも及ぶ著しい広幅化を起こしていることを見出し、このような広い吸収線は、 π -ラジカル上の不対電子が 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由来すると推論している。

さらに、その機構を考案するにあたり、申請者はジスルフィド型配位子が金表面に還元的開裂を伴って化学吸着する際、金表面の 5d、6s 電子にホールが生じうることを指摘し、メスバウアースペクトルの測定より得られた異性体シフトと四極子分裂の値から、そのことを実証した。その上で、広幅化の原因が、「金の d^{10} 電子構造内に生じたホールにより軌道角運動量が発生し、これが有機 π -ラジカルの不対電子とスピン軌道相互作用したことにある」との結論を得ている。

伝導電子と局在スピン間の交換相互作用の存在に関する確証を得るには、より詳細な実験結果を待たねばならないものの、以上の成果を審査委員会として総合的に判断し、本研究は「ナノメートルサイズの有機無機複合型磁性材料の中でも、金の伝導電子と有機スピンの相互作用を確認した初めての例であり、かつ両者の間に磁氣的相互作用を導入しうる極めて重要な系を提供したもの」として高く評価することができるとの結論を得た。さらに以上の成果は、申請者の優れた合成能力と、注意深い実験・観察および、合理的な推論と検証実験の積み重ねによりもたらされたものと認めることができる。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。