

論文審査の結果の要旨

論文題目 操作性を持つスピン系の構築

氏名 長尾 修身

近年、分子磁性と呼ばれる分野が急速な発展を遂げ、高スピン分子、有機強磁性体、光磁石などといった新しいスピン系が、続々と創り出された。本研究は、これまでの静的な強磁性体を追求した段階から一步進み、分子が磁性を担うという特色を最大限に活かすべく、外的刺激(電子授受、圧力、光照射など)に応答する「操作性を持つ」スピン系の実現を目指している。論文は第1部と第2部の2部構成から成り立っているが、一貫して、上記の方向性を追求している。

第I部、第1章「有機安定ラジカルを用いた機能性スピン系の開発にむけて」は序論であり、操作性を持った有機スピン系を構築する際の基本的な分子設計について考察を行い、分子内で複数のスピン間に強磁性的な相互作用を発現させる上で、*m*-フェニレン骨格を介した π 共役系分子が有効であることを、原子価結合法、および分子軌道法の観点から論じている。論旨は明快であり、後に続く研究内容の優れた導入部となっている。

第2章「プロトン誘起電子移動による三重項有機ビラジカルの可逆的発生」では、外部応答性を持つスピン多重度変換系の具体的設計例として、プロトン付加によってアクセプター性が著しく向上する *p*-キノジイミン骨格と、ドナー性の高いトリフェニルアミンとを、*m*-フェニレンを介して分子内に配置したドナーアクセプター共役分子を提案した上で、実際に、この分子を合成し、*p*-キノジイミン骨格にプロトン化が起こると、ドナーであるトリフェニルアミンから電子が移動し、基底三重項種が発生することを、実験的に証明してい

る。生体系における電子移動にはプロトン移動と連動して起こるものが多いが、本系は巧みな分子設計で機能性分子にこのような機構を持ち込んだ点が、審査員より高く評価された。この新しいプロトンの付加・脱離によるスピン多重度変換分子は、ポリ塩化ビニルフィルム中でも可逆的に作動することが確かめられており、磁性薄膜としての今後の展開も期待される。

第3章「三重項ビラジカルを与える長鎖アルキル置換有機分子の二次元配列化」では、容易に酸化されカチオンラジカルを与える二つの *p*-フェニレン骨格を *m*-フェニレンで連結し、さらに基板上での配列制御のために分子両端の窒素原子上にオクタデシル基を導入した分子を合成し、この分子が、電気化学的酸化還元によって、二重項モノカチオンラジカル、基底三重項ビス（カチオンラジカル）を段階的かつ可逆的に与えることを実験的に証明した。さらにその分子が、高配向性グラファイト上に、分子長に対応する 2.8 nm のストライプ状の自己集積化単層膜 (SAM) を形成することを、走査型トンネル顕微鏡で確認し、コンピュータ解析によりその分子配列も明らかにしている。装置の性能の関係で、まだ基板上での一分子酸化・還元には成功していないが、これらの実験結果に基づき、スピン活性な分子の自己集積化単層膜を用いた記録素子としての可能性についても提案を行っている。意欲的な試みと言うことができよう。

第II部、第4章「有機ラジカル配位子によるスピン分極金属微粒子の開発」では、金属微粒子の表面に化学吸着（共有結合形成）することで、金属表面の電子構造と応答しうる π -ラジカルチオール型配位子の開拓を目指している。既に、当該研究室の原田により、 π -ラジカル配位型金微粒子(HexSPN@Au)が合成され、金属表面と有機安定ラジカル間で見出された磁氣的相互作用について議論がなされているが、有機スピンの伝導電子と明確に相互作用する系は、世界的に見てもまだ提示されていない。筆者はここで、有機 π ラジカル配位子と金属微粒子との磁氣的相互作用をさらに大きくするためのアプローチとして、配位子の改良、金属元素の変更が必要であることを指摘している。

第5章「金属微粒子に吸着可能なニトロキシド型有機配位子の開発」では、金属微粒子の電子構造に対して、より強いスピン分極を引き起こすことが可能な有機安定 π ラジカル配位子として、ラジカル部位に *t*-ブチルニトロキシドを用いた新たな配位子を設計し、試行錯誤の後に、化学吸着部位としてヘキサチオールとのヘテロジスルフィドを用いることで、ニトロキシド型配位子の合成に成功している。なお、この新規ラジカル配位子が金基板上に化学吸着することは、多重反射赤外吸収スペクトル、およびサイクリックボルタンメトリーの測定より確認されている。目的化合物の合成に関し、本来ラジカルの消滅剤であるチオールとラジカルを共存させる上で、予想以上の困難があったが、チオールの保護基を工夫す

ることでその合成に漕ぎつけた努力は十分評価できる。

第6章「有機安定ラジカル配位子吸着パラジウム微粒子の性質」では、有機安定ラジカル配位子吸着パラジウム微粒子の作成法を確立し、その磁性・導電性を計測することで新しい物性を見出す研究について論述している。まず、金属微粒子として、金とは電子構造の異なるパラジウム ($(\text{Kr})4d^{10}5s^0$) 微粒子を用いた点に、申請者の物質に対するセンスが伺える。 π -ラジカル配位子が吸着したパラジウム微粒子の合成には、相間移動触媒であるテトラ-*n*-オクチルアンモニウムブロミドで周囲が覆われたパラジウム微粒子を調製し、そこに、ジスルフィド型の π -ラジカル配位子前駆体 HexDSPN の溶液を加え、配位子交換させる方法により、目的とするパラジウム微粒子 HexSPN@Pd を得ている。

このパラジウム微粒子を用いた物性研究を行う上で、微粒子の平均粒径を明らかにすることは、極めて重要である。本研究の注目すべき点として、申請者は、新規物質の合成のみならず、X線小角散乱法を用いた金属微粒子の粒径評価法を確立したことが挙げられよう。これまでのX線小角散乱法では、散乱プロファイルのシミュレーション解析が、広い粒径分布を持った微粒子に対しては十分な精度を持たないという問題があった。この仕事では、散乱プロファイル解析にガンマ分布関数を導入することで、実測値を精度良く再現できることを明らかにした。この仕事は株式会社リガクとの共同研究ではあるが、X線小角散乱法に適した平均粒径の異なる金属微粒子を調製・精製し、解析を行ったことから見て、この仕事における申請者の貢献は大きいものと認められる。

本章の後半において、申請者は、今回新たに得られた π -ラジカル配位型パラジウム微粒子 (HexSPN@Pd) について、磁性測定を行い、 π ラジカルチオールが化学吸着したパラジウム微粒子においては、高温域で伝導電子と有機の π スピンの間に強い反強磁性的相互作用 ($J = -1300 \text{ K}$) が顕在化すること、また楕形電極を用いた微粒子薄膜のコンダクタンス測定より、この試料は 250 K 以上ではほぼ金属的、 200 K から 50 K の領域では半導体 ($\Delta E = 11 \text{ meV}$)、 10 K 以下では粒子間の電子輸送にトンネル伝導が検出されることなど、興味ある知見を得た。さらに、これらの挙動について微粒子内部の電子構造と表面に化学吸着した π ラジカルチオールの電子構造間の相互作用に基づいて、統一的な解釈を与えている。本の論文の中で特に重要な成果といえるであろう。

以上、申請者は現在活発な研究が展開されている“分子磁性”研究分野の中にあって、有機合成、計測・物性評価にわたる幅広い研究を展開し、種々の外場応答性のあるスピンを構築することで、有機スピンの新しい可能性を示した。

よって、本論文は博士（学術）の学位論文として合格であると認められる。