



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 有機多重項分子の研究  |
| Author(s)    | 工位, 武治  |
| Citation     | 大阪大学, 1973, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30776">https://hdl.handle.net/11094/30776</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|         |                   |      |    |                   |
|---------|-------------------|------|----|-------------------|
| 氏名・(本籍) | 工                 | 位    | 武  | 治                 |
| 学位の種類   | 工                 | 学    | 博  | 士                 |
| 学位記番号   | 第                 | 2799 | 号  |                   |
| 学位授与の日付 | 昭和                | 48年  | 3月 | 24日               |
| 学位授与の要件 | 基礎工学研究科化学系        |      |    |                   |
|         | 学位規則第5条第1項該当      |      |    |                   |
| 学位論文題目  | <b>有機多重項分子の研究</b> |      |    |                   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授        | 又賀   | 昇  |                   |
|         | (副査)<br>教授        | 守谷   | 一郎 | 教授 坪村 宏 助教授 伊藤 公一 |

### 論文内容の要旨

本研究は有機磁性分子の磁気的性質と電子構造の研究の一環として、安定状態で高いスピントリニティ度をもった炭化水素が存在することを実証することを目的におこなわれた。有機分子は原子や遷移金属イオンとは異って対称性が低いので群論的には高々基底三重項迄しか期待できず、その大部分は基底一重項状態にある。したがって、多重項炭化水素は量子化学的見地から極めて興味深い分子であり、その実在は交互炭化水素に関するLonguet-HigginsのMO理論の妥当性に直接的な実験的証明を与えるものである。また、本研究で取扱っている多重項炭化水素の電子構造は、分子全体に非局在化したπ軌道系と二価炭素原子に局在したn軌道系にそれぞれ半数ずつ平行スピントリニティ度を有しそれらは強く相互作用している。このような構造は強磁性体の電子スピントリニティ度の相互作用に類似しており、これらの有機磁性分子はsとp電子をもった軽い原子から構成されている点で、従来の磁性の研究対象とされてきた遷移元素とは異っているので磁性研究の分野に新しい話題を提供するものである。さらに、有機多重項分子は有機化学にとって、高いスピントリニティ度が関与した反応の研究対象として興味深い物質である。論文の第一部では、ベンゼン-1,3,5-トリス(フェニルメチレン)が合成され、極低温での単結晶ESR測定によってこの分子の基底状態でのスピントリニティ度が七重項であることを初めて証明した。この分子はこれ迄知られている炭化水素のうちでもっとも高いスピントリニティ度をもった分子であるだけでなく、七重項ニトレン、sym-C<sub>6</sub>(CN)<sub>3</sub>(N)<sub>3</sub>と並んで最高スピントリニティ度をもった有機分子である。第二部ではp-フェニレン-ビス(フェニルメチレン)の電子構造が取扱われた。そしてこの分子の基底状態は三重項状態であるという従来の報告を否定し、基底一重項状態であることを明確に証明した。さらにこの分子が生成される光分解過程について興味ある結果を得た。第三部では、新しい型のジカルベンの合成とその特異な電子構造が取扱われた。ここでは分子内基底三重項-三重項相互作用が初めて見い出された。さらに分子構造の異った二つの五重項状態が存在することも明らかにされた。

## 論文の審査結果の要旨

炭化水素分子においても、いわゆるtopological な縮重が $\pi$ 一分子軌道に存在するときは、基底状態において高いスピントリニティを持ち得ることが理論的に予測されるが、本論文はその実証に関する基礎的な研究をまとめたものである。基底五重項分子の存在はすでに証明されていたが、本研究では基底七重項状態であると考えられるベンゼン-1,3,5-トリスフェニルメチレンを合成し極低温での単結晶E S R測定により実際に基底七重項であることを証明した。これは現在知られている最も高いスピントリニティを持つ炭化水素である。次にこれとは若干異った型の多重項分子であるビフェニル-3,3'-ビスフェニルメチレンについて同様な研究を行い、この場合には、一重項、三重項、五重項が殆ど縮重して好在し、その電子状態は分子内三重項-三重項相互作用によるとして明確に説明されることを明らかにした。さらに、これらと異なりn-n型スピントリニティの有するP-フェニレン-ビスフェニルメチレンについても詳しい研究を行い興味ある結果を得た。以上は磁性研究及び化学反応中間体の研究に対する極めて有意義な貢献と考えられる。