



Title	Solid-State NMR and MO-Theoretical Studies on Magnetism of Nitroxides in the Crystalline Phases
Author(s)	丸田, 悟朗
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41541
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	まる た こ ろう 田 悟 朗
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14396 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Solid-State NMR and MO-Theoretical Studies on Magnetism of Nitroxides in the Crystalline Phases (固体NMR法と分子軌道法によるニトロキシド結晶の磁性の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 教授 中村 亘男 教授 齋藤 道夫

論文内容の要旨

p (π) 軌道の不対電子をスピン源とする有機強磁性体が精力的に開発されてきているが、その強磁性の発現機構はいまだ十分に解明されているとは言えない。そこで、有機磁性結晶における分子間の磁気的相互作用およびその原子レベルでの相互作用経路を明らかにするため、高速マジック角回転(MAS)法を用いた固体高分解能¹H-, ²H-, ¹³C-, ¹⁹F-NMRスペクトルに現れるフェルミコンタクトシフトの温度変化を、有機磁性結晶(nitroxide, nitronyl nitroxide, imino nitroxide)18種について測定し、それぞれの結晶内における電子スピン密度分布を決定した。各原子上の電子スピン密度の符号や大きさから、不対電子軌道の形状や配向と、水素原子や炭素原子などの非磁性原子上に化学結合を介して誘起されるスピン分極ネットワークを、結晶状態において明らかにした。さらにこれらの磁性分子の孤立状態や2量体、水素結合に着目したモデルの電子状態を密度汎関数法(UBLYP, UB3LYP)により計算し、理論的解析を行った。その結果、有機磁性結晶の磁気的相互作用とその経路において、以下の事柄が特に重要であることを示した。

- 1) 不対電子軌道は超共役によりラジカルサイトを保護しているメチル基の一部の水素原子にまで及ぶことを実験で確認した。このため、メチル基と隣の分子のラジカルサイトとの接触による磁気的相互作用は、メチル基の配向により、強磁性的にも反強磁性的にもなりうる。
- 2) 水素結合中の水素原子上の超微細結合定数の符号と大きさを測定し、水素結合を介してスピン分極機構が働くことを実験的に示した。この時、水素原子上に誘起された電子スピン密度の符号は、ニトロキシド平面と水素結合平面との二面角により決まる。また、この電子スピンを誘起する機構は、不対電子軌道と、水素供与酸素の軌道との間の超共役である。
- 3) この水素結合を介した磁気的相互作用は、二面角に依存して、強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用にまで変化する。すなわち、二面角が90度に近いときには McConnell の type I の条件が成り立つが、二面角が0度に近いときにはニトロキシド基の酸素原子の、非共有電子対が重要な役割をはたして、「見かけ上」 McConnell の type I の条件を満たさなくなる。
- 4) スピン分極による磁気的相互作用の経路上に非共有電子対をもつヘテロ原子があると、非共有電子対のスピン非局在によりスピン分極は抑えられて、このスピン分極機構による磁気的相互作用は小さくなる。

論文審査の結果の要旨

丸田君は、有機磁性結晶であるニトロキシド分子結晶の電子スピン密度分布を、固体高分解能NMR法により系統的に測定した。また第一原理密度汎関数法をもとにした分子軌道計算を実行して、これらの分子系、とくに水素結合系、の電子スピン誘起機構について解明した。さらに分子間磁気的相互作用と電子スピン密度分布との関係について研究を行い、いくつかの有機強磁性体における強磁性的相互作用について、はじめて合理的な説明を与えた。

よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。