

Title	Preparation of innovative inclusion compounds with organic-radial chains in one-dimensional nanospace and their physicochemical properties
Author(s)	小林, 広和
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45637
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	小 林 広 和 こ ばやし ひろ かず
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 9 1 9 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 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	Preparation of innovative inclusion compounds with organic-radial chains in one-dimensional nanospace and their physicochemical properties (有機ゼオライトの一次元ナノ空間を利用した新規有機ラジカル一次元鎖の構築とその物理化学的性質に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 江 口 太 郎 (副査) 教 授 中 筋 一 弘 教 授 山 口 兆 教 授 小 林 光 助教授 上 田 貴 洋

論 文 内 容 の 要 旨

本研究において、一次元細孔物質トリス(σ フェニレンジオキシ)シクロトリフオスファゼン(TPP)の結晶に TEMPO ラジカルを包接させることにより、有機ラジカルの一次元スピン鎖を構築することにはじめて成功した。

最初に、高圧 ^{129}Xe NMR を用い、TPP が一次元スピン鎖を構築するためのテンプレートとして適した均一でかつフレキシブルな細孔構造を有することを確認した。

次に、これをホスト物質として用い、吸着法と再結晶法の 2 種類の方法により、安定有機ラジカルである TEMPO 分子の包接を行なった。これらの方法で得られた包接体について、熱重量分析 (TG)、粉末 X 線回折および ESR を測定した結果、いずれの調製法においても TPP 単位格子あたり TEMPO 1 分子が包接された TPP/TEMPO 包接体の生成を確認した。

さらに、TEMPO と同程度の分子断面積をもつ非ラジカル分子の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TEMP) を共包接させた TPP/(TEMPO/TEMP) 包接体を調製し、TEMPO のモル分率 (X_{TEMPO}) に対する ESR の線型の変化を検討し、一次元スピン鎖内のスピン間距離と相互作用の関連を調べた。

TPP/(TEMPO/TEMP) 包接体では、TEMPO のベンゼン溶液において観測される三重項とは異なるピークが観測された。TEMPO のモル分率が 0.45 より小さな試料では、スピン間の磁気双極子相互作用による広幅化は見られるものの、軸対称の超微細結合および g テンソルによる分裂が観測された。モル分率が 0.7 よりも大きくなると、スピン間相互作用によると考えられる Gauss 型に近い吸収線が支配的になったが、その線幅はスピン間の双極子相互作用から見積もられる線幅よりも狭かった。特に TPP/TEMPO 包接体では線幅の尖鋭化が著しく、電子交換による線幅の尖鋭化が示唆された。Dietz の方法により ESR の線型解析を行なったところ、TPP/TEMPO 包接体の線型は Gauss 型と Lorentz 型の間であることが分かった。これは、一次元スピン拡散挙動による狭線化の機構がはたらいっていることを意味しており、線幅から見積もった一次元スピン鎖内の交換相互作用は $|J|/k_B \sim 0.05 \text{ K}$ となった。この値は既知の有機強磁性体よりもやや小さいが、一次元配列したスピン間に交換相互作用がはたらくことが明らかになった。

このように、TPP に TEMPO を包接させることにより、2p 軌道に電子が局在した一次元スピン鎖を構築することにはじめて成功した。TPP/TEMPO 包接体の一次元スピン鎖内のスピン間にはスピン拡散過程が確認され、スピン間に交換相互作用が存在することが分かった。すなわち包接体の一次元スピン鎖間と一次元スピン鎖内の相互作用を調整することにより、新規の一次元磁性体を構築できる可能性を示したことになる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、一次元細孔物質トリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリフオスファゼン (TPP) の結晶に典型的な有機ラジカル TEMPO を包接させることにより、有機ラジカルの一次元スピン鎖を構築することにはじめて成功したことを明らかにしたものである。

TPP/TEMPO 包接体では ESR の線幅の尖鋭化が著しく、電子交換による線幅の尖鋭化が示唆された。ESR の線型解析を詳細に行い、TPP/TEMPO 包接体の線型が Gauss 型と Lorentz 型の間であることを示した。これは、一次元スピン拡散挙動による尖鋭化の機構がはたらいっていることを意味しており、線幅から見積もった一次元スピン鎖内の交換相互作用は $|J|/k_B \sim 0.05 \text{ K}$ となった。この値は既知の有機強磁性体よりも小さいが、一次元配列したスピン間に交換相互作用がはたらくことを明らかにした。

このように、TPP に TEMPO を包接させることにより、2p 軌道に電子が局在した一次元スピン鎖を構築することにはじめて成功した。TPP/TEMPO 包接体の一次元スピン鎖内のスピン間にはスピン拡散過程が確認され、スピン間に交換相互作用が存在することが分かった。すなわち包接体の一次元スピン鎖間と一次元スピン鎖内の相互作用を調整することにより、新規の一次元磁性体を構築できる可能性を示したことになる。

以上のような有機ラジカルの包接化合物による低次元磁性体の構築は、新しい方法論の開発であり、博士（理学）として十分価値あるものと認められる。