

Title	Studies on Pyridinyl-Based High-Spin Molecules
Author(s)	松本, 幸三
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3151051">https://doi.org/10.11501/3151051</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

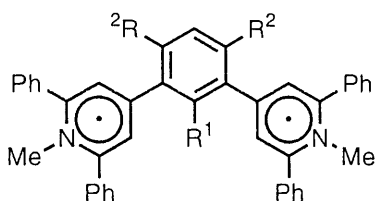
氏名	まつもと こうぞう 松本 幸三
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 14144 号
学位授与年月日	平成10年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 化学専攻
学位論文名	Studies on Pyridinyl-Based High-Spin Molecules (ピリジニルを基盤とする高スピン分子の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 中筋 一弘 教授 植田 育男 教授 岡田 恵次

### 論文内容の要旨

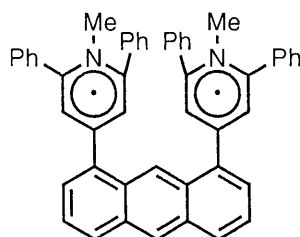
1966年に Dowd らが固体 ESR を用いてトリメチレンメタンを三重項種として初めて観測することに成功したことから有機高スピン分子の化学が始まった。以来、分子磁性や有機強磁性体に対する興味から多くの有機高スピン分子が合成され、現在では有機化学の中心的分野の一つになるまで発展した。しかしながら、有機高スピン分子のスピン源として用いられているラジカル種の種類は比較的少なく、新しいスピン源の開発はこの分野の発展のための重要な課題の一つとなっている。

本研究ではラジカル源としてピリジニルラジカルを選び、これを構成単位とする高スピン分子を合成し物性を検討した。本研究の目的は、ピリジニルラジカルを構成単位とするポリラジカル of 交換相互作用を明らかにし、それらを従来から知られている炭化水素系ポリラジカルと比較し、ピリジニル系ポリラジカルの特徴を実験的に明らかとし、含窒素共役系の特性を解明することにある (第1章)。

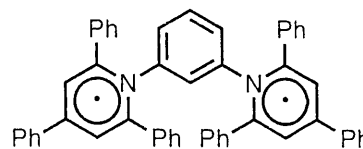
検討した新規なビスピリジニルラジカルは主として 1~12 である。これらのジラジカルはまず相当するビスピリジニウム塩を合成しそれらを 3% Na-Hg で還元することにより発生させた。



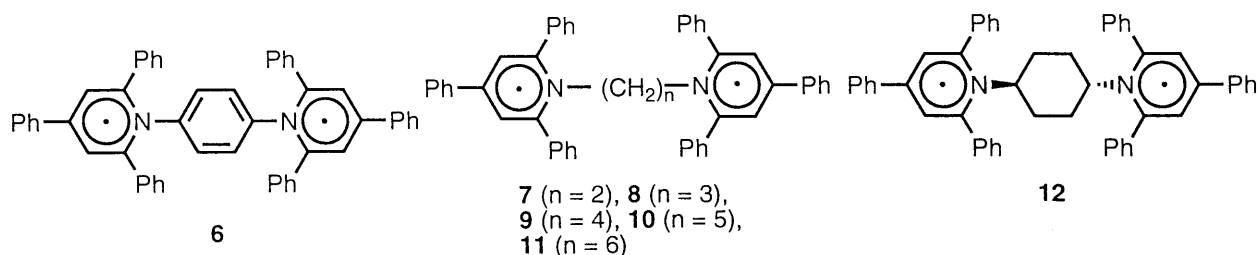
- 1 ( $R^1 = R^2 = H$ )  
 2 ( $R^1 = Me, R^2 = H$ )  
 3 ( $R^1 = H, R^2 = Me$ )



4



5



ジラジカル 1~12は350 nm と550~580 nm に特徴的な吸収を有し、2-メチルテトラヒドロフラン-アセトニトリル混合溶媒中、固体 ESR 法において特徴的な三重項パターンを示した。

まず第2章において  $\pi$ -系スペーサーであるベンゼンの1,3-位にピリジニルの4位炭素で連結した1の三重項状態が安定であることを温度可変 ESR の実験から明らかにした。ジラジカル1の三重項状態が比較的小さな零磁場分裂定数を有していることに関し、1の誘導体2、3やアントラセンをスペーサーとする4を合成してそれらの物性と比較することによって、小さな零磁場分裂定数は1の構造の特徴を表していることを実験的に示した。その途上において4の基底状態は一重項でありその原因は4では二つのピリジニル環が互いに向かい合っているためにこれらの中で空間を通した反強磁性相互作用が生じたためであることをモデル計算を含め明らかとした。

さらに第3章ではピリジニルの1位窒素で連結したメタフェニレン型化合物5とパラフェニレン型化合物6について検討した。ここではジラジカル5の基底状態は一重項であり、また6は基底状態は一重項であるが、三重項状態と一重項状態のエネルギー差 (S-T ギャップ) は大変小さい (ca. 51 cal/mol) ことを明らかにした。これらの結果は、1が安定な三重項状態を有することや4-位炭素で結合した6の構造異性体の S-T ギャップが大きいことと対照的で、炭化水素系ポリラジカルの従来の結果とも大きく異なっており、ピリジニル系ポリラジカルの特性を良く表しているものと考えられる。その原因について、窒素上の孤立電子対の非局在化の効果や、スペーサーとラジカル平面のなす大きな二面角の効果の観点から考察した。

第4章では、これらの  $\pi$ -系スペーサーに導入したピリジニルポリラジカル以外に、 $\sigma$ -系炭素骨格をスペーサーとするジラジカル7~12の交換相互作用についても検討した。ジラジカル7~11はいずれも基底一重項であり、その原因は、メチレン鎖が比較的に長い系であっても、ピリジニルラジカル部が空間的に接近しているためであると推定した。そこで、スペーサー部がより堅い配座をとり得る12を検討し、その三重項が基底状態であることを明らかにした。この結果は、 $\sigma$ -系スペーサーの適当な選択により高スピン状態が達成できることを示すもので興味深い。

このように、本研究では、ピリジニルラジカルを種々の  $\pi$ -系スペーサーに導入し、その交換相互作用を検討し、ピリジニル系高スピン化合物のいくつかの特性を明らかにした。また、 $\sigma$ -系炭素骨格をスペーサーとするピリジニルジラジカルについても検討し、交換相互作用に関する基礎的知見を得た。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、比較的安定な遊離基 (ラジカル) である2,4,6-トリフェニルピリジニルを構成単位とする15種のジラジカルやトリラジカルを合成し、電子状態を詳細に調べ、新規な安定多重項分子の開発に係る基礎的研究の結果をまとめたものである。成果の一部として、パイ電子系をスペーサーとするものについては、ピリジニルの4位炭素と1位窒素原子で結合した構造異性体の間には電子状態に大きな相違があるという興味深い結果を見だしその理由などを考察している。また、シグマ電子系をスペーサーとするものについては、その化学構造を適当に選べば多重項分子の合成も可能であることを明らかにしている。これらの成果は、有機磁性物質の研究に重要な貢献をなすもので、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。