

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 電気通信 学研究科	量子・物質工学	専攻 博士前期課程
氏 名	廣瀬 智史	学籍番号	0833040
論文題目	ビアリール骨格を有する新規の <i>m</i> -フェニレンビラジカルの合成とその応用		

要 旨

【導入】

当研究室卒の黒川氏、西巻氏により biphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)(以下 **bpb**n)は室温において基底三重項状態($S=1$)を保持することが明らかにされている。また、**bpb**n は結晶中でラジカル同士が近接しているため強い反強磁性的カップルを示し、加熱して相転移をさせることで常磁性へと変化した。そこで、本研究では新規な **bpb**n 誘導体として塩基性置換基であるピリジル基や、酸性置換基であるカルボキシル基を導入したビラジカルを合成し、その影響を調べた。

また、**pyphbn** と酸性モノラジカルとのイオン性結晶による純有機のフェリ磁性体の合成を試みた。

【結果と考察】

ピリジル基を導入したビラジカル(**xpyphbn**, $x=2$ or 3)とカルボキシル基を導入した **p-COOHbpb**n を合成した。これらのビラジカルの結晶構造や磁性を明らかにした。結晶構造を見ると分子間のニトロキソドラジカル同士は N-O の van der Waals 半径和(3.07 \AA)より離れて位置すること、ニトロキソド窒素が sp^2 混成的であることなどから常磁性相であることが予測できた。また、**p-COOHbpb**n においては分子間のカルボキシル基同士で水素結合を形成し、ダイマーを形成していた。

磁化率測定を行うと本研究における全てのビラジカルで、全温度領域(2-300 K)において $S=1$ の常磁性を示した。これにより、**bpb**n ビラジカルに塩基性や酸性の置換基を導入しても室温で基底三重項状態を保持できることが確認できた。

これにより、これらのビラジカルがフェリ磁性体の原料として有効であることが確認できたため、**pyphbn** と酸性モノラジカルとの塩を得た。これらのビラジカルは磁気測定においてフェリ磁性体となるような相互作用は確認できなかったが、酸-塩基による塩形成時にスピンの失われていないことを確認できた。

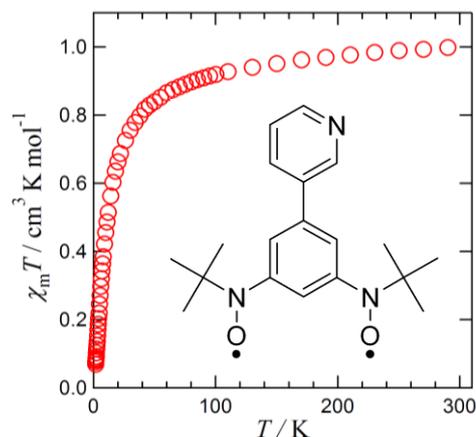


図 1 3pyphbn の磁気測定結果

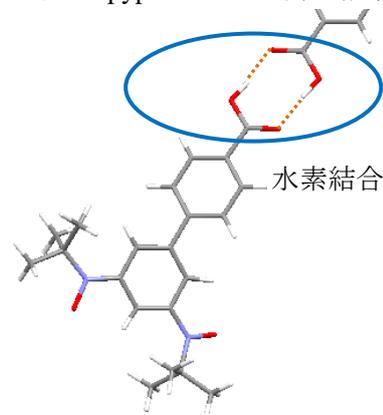


図 1 *p*-COOHbpb の結晶構造