

Title	スピロ共役した不対電子間相互作用を活用した高次元スピネットワークの構築
Sub Title	Construction of high dimensional magnetic network by using spiro-conjugated unpaired electrons
Author	吉岡, 直樹(Yoshioka, Naoki)
Publisher	
Publication year	2016
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2015.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>有機物からなる強磁性体の開発は、機能材料の出現につながる重要な研究課題である。空間的に分子の広がりを持つ開殻分子を設計するために、スピロ共役型分子に着目し、基礎的知見を整理することを目的とした。具体的には、放射状に広がった系の中心構造としてスピロ共役を介した軌道間相互作用に基づき強磁性的なスピン整列が期待されるピアクリジン構造を、また複数のフェニル環を有する窒素中心型安定有機ラジカルを選択した。これらを効率よく合成するために、ラジカル状態で分子を化学修飾する方法を開拓した。さらにヘテロ原子を含むスピン原子を介した軌道間相互作用により、強磁性的にスピン整列することを計算化学的に明らかにした。</p> <p>To design open-shell molecules having a high dimensional magnetic network, synthesis and characterization of biacridine derivatives with hetero spiro atom and chemical modification of nitrogen centered stable organic radicals have been investigated. The physicochemical properties of spirobiacridine dinitroxide derivatives connected by Si or Ge spiro atom were studied. Their molecular and crystal structures were elucidated and their electronic states were evaluated by the spectroscopic methods. Their electronic structures and magnetic interaction were analyzed by the computational method and magnetic measurements. While ground triplet state was implied by the computational method, predominant antiferromagnetic interaction was observed due to the intermolecular close contact between spin centers. The chemical modification of nitrogen centered radicals such as verdazyl and triazynyl derivatives could be successfully conducted by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.</p>
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2013～2015 課題番号：25620066 研究分野：有機機能材料化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_25620066seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620066

研究課題名(和文)スピロ共役した不対電子間相互作用を活用した高次元スピンネットワークの構築

研究課題名(英文)Construction of High Dimensional Magnetic Network by Using Spiro-Conjugated Unpaired Electrons

研究代表者

吉岡 直樹 (YOSHIOKA, Naoki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：30222392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機物からなる強磁性体の開発は、機能材料の出現につながる重要な研究課題である。空間的に分子の広がりを持つ開殻分子を設計するために、スピロ共役型分子に着目し、基礎的知見を整理することを目的とした。具体的には、放射状に広がった系の中心構造としてスピロ共役を介した軌道間相互作用に基づき強磁性的なスピン整列が期待されるビアカリジン構造を、また複数のフェニル環を有する窒素中心型安定有機ラジカルを選択した。これらを効率よく合成するために、ラジカル状態で分子を化学修飾する方法を開拓した。さらにヘテロ原子を含むスピン原子を介した軌道間相互作用により、強磁性的にスピン整列することを計算化学的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To design open-shell molecules having a high dimensional magnetic network, synthesis and characterization of biacridine derivatives with hetero spiro atom and chemical modification of nitrogen centered stable organic radicals have been investigated. The physicochemical properties of spirobiacridine dinitroxide derivatives connected by Si or Ge spiro atom were studied. Their molecular and crystal structures were elucidated and their electronic states were evaluated by the spectroscopic methods. Their electronic structures and magnetic interaction were analyzed by the computational method and magnetic measurements. While ground triplet state was implied by the computational method, predominant antiferromagnetic interaction was observed due to the intermolecular close contact between spin centers. The chemical modification of nitrogen centered radicals such as verdazyl and triazynyl derivatives could be successfully conducted by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

研究分野：有機機能材料化学

キーワード：ラジカル 構造機能相関 分子磁性 電子構造解析 軌道間相互作用 分光学的性質

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機物のみからなる強磁性体の開発は、全く新しい機能材料の出現にもつなげる基礎的かつ重要な研究課題である。

(2) 強磁性などの磁気秩序はバルクな特性であるので、このような電子物性を有する有機化合物または有機固体を設計するために、分子内および分子間においてスピン間で磁気的な相互作用が伝播するように精密な分子設計と軌道設計を実現する必要がある。

(3) 不対電子を有する常磁性中心を鎖状に並べた系、または2次的に配置した系は知られているが、放射状に広がった系についての知見はこれまでに知られていない。

2. 研究の目的

(1) 放射状に常磁性中心を配列する系として、本研究では、デンドリマー型の高スピン分子を構築するための基礎的知見を整理することを目的とした。

(2) 具体的には、放射状に広がった系の中心構造として、スピロ共役を介した軌道間相互作用に基づき強磁性的なスピン整列が期待されるピアクリジン構造を、また側鎖構造として6-オキソトリフェニルフェルダジル、ベンゾトリアジニルなど複数のフェニル環を有する窒素中心型安定有機ラジカルを研究対象とした。

3. 研究の方法

(1) 窒素中心型安定有機ラジカルの物理化学的特性を明らかにするために、新規な6-オキソトリフェニルフェルダジル、ベンゾトリアジニルの誘導体を合成し、それらの分光学的性質、電気化学的性質を検討した。

(2) 溶液状態で ESR 測定を行いスペクトルパターンから、不対電子の広がりを検討した。また固体状態では、SQUID 磁束計を用いて磁化率の温度依存性、磁化の印加磁場依存性を精密に測定した。

(3) 平行して単結晶構造解析を行い、その結晶座標を用いた DFT 計算より SOMO およびス

ピン密度の広がりを算出し、分子間の磁気的相互作用の大きさを見積もった。

(4) ジヒドロアクリジンを基本骨格とする誘導体を合成し、分光学的性質を検討した。化学酸化によりニトロキシモノラジカルを発生させ、それらの化学的安定性および各種分光学的測定に基づいて電子状態を評価した。

(5) Si, Ge など 14 族のスピロ原子とするピアクリジン誘導体を合成し、それらの物理化学的性質を明らかにし、磁気特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ニトロキシラジカルと異なり、6-オキソトリフェニルフェルダジルおよびベンゾトリアジニルラジカルは、比較的高温まで加熱しても安定であり、鈴木-宮浦クロスカップリング反応による化学修飾が可能であることを明らかにした。

(2) ジヒドロアクリジンを基本骨格とするニトロキシラジカルは、ESR 測定より不対電子共役系の中に広く非局在化していることが示されたが、不均化反応を受けやすいことを明らかにした。また含ハロゲン系有機溶媒中では、声らの誘導体が比較的容易に分解することが示された。

(3) 有機金属反応を利用して Si や Ge をスピロ原子とするピアクリジン誘導体を効率よく合成する経路を確立した。生成物を化学的に酸化することで、ピラジカル分子に誘導することに成功した。

(4) スピロ原子を介してジヒドロアクリジンを2つ連結した分子では、DFT 計算より強磁性的なスピン整列が実現することが示唆されたが、有機固体中では、ニトロキシ結合同士の接近により反強磁性的相互作用が優勢になることを構造-磁性相関から明らかにした。

(5) ピアクリジン誘導体にフェルダジルのような嵩高い骨格を導入すると、化学的酸化が困難になり、モノラジカル体のみを生成することが示された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Ryota Suzuki, Reiki Tada, Takumi Hosoda, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis of Ester-Substituted Dihydroacridine Derivatives and Their Spectroscopic Properties”, *New Journal of Chemistry*, **40**, 2920-2926 (2016), 査読有, DOI: 10.1039/c5nj02839f

Ryota Suzuki, Reiki Tada, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis and Physicochemical Properties of Methoxy-Substituted Diphenyl-dihydroacridine and its Si and Ge Bridged Analogues and Corresponding Nitroxide Radical Derivatives”, *Journal of Molecular Structure*, **1106**, 399-406 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.10.095

Yusuke Takahashi, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis and Properties of the 3-*tert*-Butyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl Radical”, *New Journal of Chemistry*, **39**, 4783-4789 (2015), 査読有, DOI: 10.1039/c5nj00393h

Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “ π -Stacked Structure of Thiadiazolo-Fused Benzotriazinyl Radical: Crystal Structure and Magnetic Properties”, *Chemical Physics Letters*, **626**, 11-14 (2015), 査読有, DOI:10.1016/j.cpllett.2015.03.009

Yusuke Takahashi, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Introduction of Three Aryl Groups to Benzotriazinyl Radical by Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction”, *Chemistry Letters*, **43**, 1236-1238 (2014), 査読有, DOI:10.1246/cl.140335

[学会発表](計12件)

土屋尚也、高橋佑典、三浦洋平、吉岡直樹、
“電子求引性置換基を導入したベンゾトリアジニルの物理化学的性質”、日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)、2016年3月26日。

細田拓見、鈴木良太、三浦洋平、吉岡直樹、
“エステル基を導入したジヒドロフェナザシリン誘導体の合成とその分光学的性質”、日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)、2016年3月25日。

高橋佑典、土屋尚也、三浦洋平、吉岡直樹、
“ベンゾトリアジニルラジカル誘導体における化学修飾の及ぼす効果と構造磁性相関”、日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)、2016年3月24日。

Youhei Miura, Shoto Oshima, Naoki Yoshioka, “Functionalization of 1,5-Diphenyl-6-oxoverdazyl Radical by using Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction”, The 9th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市) 2015年11月10日。

高橋佑典、三浦洋平、吉岡直樹、
“ベンゾトリアジニルニトロキシルヘテロピラジカルの合成と性質”、第9回分子科学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区) 2015年9月16日。

Shota Oshima, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Chemical Modification of Verdazyl Radical Derivative by Suzuki-Miyaura Cross-Coupling”, The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, カザン(ロシア) 2014年9月29日。

鈴木良太、多田励起、三浦洋平、吉岡直樹、
“第14族元素(C, Si, Ge)を有するアクリジン型ニトロキシラジカルの合成と物性評価”、第25回基礎有機化学討論会、東北大学川内北キャンパス(宮城県仙台市) 2014年9月7日。

大島翔太、三浦洋平、吉岡直樹、
“有機金属反応を用いた6-オキソフェルダジル誘導体の化学修飾と物理化学的性質”、日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス(千

千葉県船橋市)、2015年3月26日。

高橋佑典、三浦洋平、吉岡直樹、“電子求引性置換基を導入した 3-*tert*-ブチルベンゾトリアジニルラジカルの合成と物理化学的性質”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市) 2015年3月26日。

Ryota Suzuki, Taku Watanabe, Reiki Tada, Chihiro Maeda, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis and Magnetic Properties of Spiro-Fused Biradicals with Si and Ge for Central Atom”, 4th European Conference on Molecular Magnetism (ECMM-2013), カールスルーエ(ドイツ) 2013年10月6日。

渡邊拓、鈴木良太、三浦洋平、吉岡直樹、“Si, Geをスピロ中心とする 共役ニトロキシバイラジカルの合成と性質”、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学目白キャンパス(東京都豊島区) 2013年9月5日。

高橋佑典、三浦洋平、吉岡直樹、“ベンゾトリアジニルラジカル誘導体の結晶構造と磁気特性”、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学目白キャンパス(東京都豊島区) 2013年9月5日。

〔図書〕(計1件)

Naoki Yoshioka, “Crystal Engineering Approach towards Molecule-Based Magnetic Materials”, Chapter 34 in “Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews 2015”, (Springer, Tokyo, 2015) pp. 669-688.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 直樹 (YOSHIOKA, Naoki)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：30222392