

Study on the Magnetic Properties of Stable Organic  
Radicals Carrying Hydrazyl and Nitroxide-Based  
Spin Centers and the Spin-Spin Interactions  
Through Non-Conjugated Framework

February 2018

Yusuke Takahashi

報告番号	㊦ 乙 第 号	氏 名	高橋 佑典
<p>主 論 文 題 名 : Study on the Magnetic Properties of Stable Organic Radicals Carrying Hydrazyl and Nitroxide-Based Spin Centers and the Spin-Spin Interactions Through Non-Conjugated Framework (ヒドラジルおよびニトロキシドをスピン中心とする安定有機ラジカルの磁気特性と非共役骨格を介したスピン間相互作用に関する研究)</p>			
<p>(内容の要旨)</p> <p>分子磁性体のスピン中心として安定有機ラジカルが広く利用されている。磁性を担うのはスピン中心の対電子の磁気モーメントであり、磁気モーメント間の分子内および分子間の相互作用の様式に依存して多様な磁気特性を発現する。分子は固体中で非共有結合性の分子間力により集積しており、分子配列様式が変化するとその物性、機能は大きく変化する。したがって、分子磁性体を構築するためには、化学的に安定なスピン中心を導入した有機固体の構造-磁性相関を明らかにし、分子内および分子間の磁氣的相互作用を制御するための方法論を確立することは極めて重要である。本研究では、スピン中心としてベンゾトリアジニルおよびピロリン <i>N</i>-オキシニル骨格に着目し、分子配列が磁気特性に与える影響および非共役骨格を介した分子内相互作用について議論した。</p> <p>ベンゾトリアジニル骨格は、<math>\pi</math> 共役系に対電子が非局在化した環状ヒドラジルの一種であり、共役系を介した磁気相互作用が期待できる。第二章では、7 または 6 位に電子求引置換基を導入した 3-<i>tert</i>-ブチルベンゾトリアジニル誘導体を合成し、化学修飾が固体状態における磁気特性に及ぼす影響について議論した。X 線単結晶構造解析により分子構造および集積形態を明らかにし、SQUID 磁気測定により磁気特性に関する知見を整理した。さらに、計算化学的手法により、両者の相関関係について考察した。7 位にトリフルオロメチル基を導入した誘導体では、一次元カラム構造を形成し、カラム方向に強磁性的相互作用がはたらいていた。また、6 位にシアノ基を導入した誘導体では、室温付近においてスピン転移が生じることを見出し、この現象が分子の回転による構造相転移に起因することを明らかにした。</p> <p>複数のスピン中心を含む有機分子の基底スピン状態は、交互炭化水素など <math>\pi</math> 共役系を対象としたスピン整列則で規定され、既存のピラジカル誘導体の多くはその整列則に従って分子設計が行われてきた。第三章、第四章では、ピロリン <i>N</i>-オキシニルをスピン中心の基本骨格としたヘテロピラジカル誘導体の合成を行い、非共役骨格を介した分子内磁気相互作用について議論した。基底スピン状態を ESR 測定で評価し、X 線単結晶構造解析、SQUID 磁気測定、計算化学的手法によりその分子内相互作用について議論した。ベンゾトリアジニルヘテロピラジカル誘導体では、分子内で強い反強磁性的相互作用が観測されたのに対し、ニトロニルニトロキシドおよび 6-オキシソフェルダジニルを置換したヘテロピラジカル誘導体では、分子内で強磁性的な相互作用がはたらいていた。ESR 測定より前者は基底一重項状態、後者は基底三重項状態であることを明らかにし、その分子内相互作用はピロリン環のサイズに起因するスピン間相互作用が主に寄与していることを見出した。これより、ピロリン <i>N</i>-オキシニル骨格を有するピラジカル誘導体を対象として非共役骨格を介した磁氣的相互作用のメカニズムを明らかにした。</p> <p>第五章では、合成したヘテロピラジカルの電子構造ならびに分子内の磁氣的相互作用について計算化学的手法を用いて評価した。さらに、得られた知見を活用し基底三重項分子の設計指針について記述した。</p> <p>以上より、ベンゾトリアジニル誘導体およびヘテロピラジカル誘導体を系統的に合成・評価し、興味深い磁気特性を見出すとともに、非共役骨格を有する分子磁性体を構築する上で有用な設計指針を明らかにした。</p>			

## Thesis Abstract

No. \_\_\_\_\_

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ *Office use only	Name	TAKAHASHI, Yusuke
Thesis Title Study on the Magnetic Properties of Stable Organic Radicals Carrying Hydrazyl and Nitroxide-Based Spin Centers and the Spin-Spin Interactions Through Non-Conjugated Framework			
Thesis Summary <p>Stable organic radicals have been widely applied as spin center in the field of molecule-based magnetism. Their magnetic properties are attributed to the magnetic moment originated from unpaired electron and depend on the configuration of the intra- and intermolecular interaction between the magnetic moments. In the solid state, molecules are assembled by non-covalent intermolecular interaction and their property and function can be modified by the variation of molecular assembly. Therefore, it is important to develop the methodology to control the intra- and intermolecular magnetic interactions to construct the molecule-based magnet. In the present thesis, the author focused on the benzotriazinyl and pyrroline <i>N</i>-oxyl skeleton as spin center and their magneto-structural correlation and intramolecular interaction through non-conjugated framework were discussed.</p> <p>In chapter 2, the magneto-structural correlation and substituent effect on magnetic property for 3-<i>tert</i>-butyl benzotriazinyl derivatives carrying electron withdrawing group at 6- or 7-position were discussed by crystallographic, magnetic, spectroscopic, and computational studies. Interestingly, 6-cyano derivative exhibited magnetic phase transition involving structure phase transition due to the rotation of molecules in solid state.</p> <p>In chapters 3 and 4, hetero biradicals including pyrroline <i>N</i>-oxyl as basic skeleton were synthesized and their intramolecular magnetic interaction through non-conjugated framework was discussed. Their ground spin state of hetero biradicals were evaluated by ESR measurement. Crystallographic analysis, magnetic measurement and computational study revealed their intramolecular interaction was derived from spin-spin interaction due to the size of pyrroline ring.</p> <p>In chapter 5, the electronic structure and intramolecular interaction of prepared hetero biradicals were evaluated by computational study. In addition, the molecular design of ground triplet state using the methodology established throughout the research was described.</p> <p>In summary, systematic syntheses and evaluation of benzotriazinyl and hetero biradical derivatives revealed their interesting magnetic properties. In consequence, the practical design for construction of molecule-based magnets carrying non-conjugated framework was established.</p>			