

A Thesis for the Degree of Ph.D. in Engineering

Chemical Modification Effect and  
Tailoring Spin Alignment in  
Quinoline-Based Nitroxyl Radical Crystals

March 2026

Graduate School of Science and Technology

Keio University

Masaomi Takii

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |       |   |     |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---|-----|-------|
| 報告番号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 甲 乙 第 | 号 | 氏 名 | 瀧井 優臣 |
| 主 論 文 題 名 :<br>Chemical Modification Effect and Tailoring Spin Alignment<br>in Quinoline-Based Nitroxyl Radical Crystals<br>(キノリンを基盤とするニトロキシラジカル結晶における<br>化学修飾の効果とスピン整列制御)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |       |   |     |       |
| <p>(内容の要旨)</p> <p>安定有機ラジカルなど分子中に不対電子を持つ開殻分子は、基礎科学分野のみならず機能物質として材料化学分野においても盛んに研究されている。中でも不対電子が持つ磁気モーメントを活用した分子磁性研究においては、分子レベルでの設計と分子間相互作用を活用した結晶設計を階層的に行うことで、多様な磁性発現が期待される。磁性材料として有用な強磁性的スピン整列を有機結晶中で実現するためには、結晶構造と不対電子間の相互作用メカニズムの関連性を紐解き、新たな不対電子の整列様式を確立することが必要となる。本研究では、キノリンを基盤とした有機ラジカル分子に嵩高い置換基と分子間相互作用を誘起する置換基を導入することで、これらが分子集積形態に与える影響と磁氣的相互作用の相関を議論した。</p> <p>第一章では、分子磁性体の構築に用いる基礎理論と安定有機ラジカルの物性について述べている。</p> <p>第二章では、5 位にメトキシ基を導入したキノリン <i>N</i>-オキシラジカル誘導体を合成し、電子構造および固体磁気特性に与える置換基効果を議論した。キノリン環は、フェニル環に比べ合成化学的に修飾可能な置換部位が多いため多様な化学修飾が期待される。また、骨格内へのスピン源の導入およびラジカル骨格の周辺への置換によって、キノリン環上に半占軌道 (SOMO) およびスピン密度が分布するため、分子間の磁氣的相互作用を伝達する可能性が期待される。EPR 測定から得られるスピン密度分布および単結晶 X 線構造解析から得られる集積形態と SQUID 磁気測定による磁気特性との相関を明らかにした。計算化学的手法により磁氣的相互作用の経路を特定し、スピン整列様式について考察した。結晶中では <math>\pi</math> スタッキングした二量体を形成しており、この二分子間に強磁性的相互作用がはたらいっていることが示唆された。この強磁性的相互作用はメトキシ基導入により <math>\pi</math> スタッキング様式が変化したためであると考察した。</p> <p>第三章では、5 位にエチニル基を導入した誘導体において、エチニル基末端の水素原子とニトロキシド酸素原子間に水素結合が観測された。エチニル基を介した相互作用は、計算化学的手法では強磁性的であったが、隣接分子との接近により実験的には反強磁性的な相互作用が確認された。一方、5 位にトリメチルシリルエチニル基を導入した誘導体では、トリメチルシリル基とニトロキシド酸素原子間に接近が見られたが、隣接する分子接近により弱いながら強磁性的相互作用が見られた。</p> <p>第四章では、5 位または 7 位にヨウ素を導入したキノリン <i>N</i>-オキシラジカル誘導体を合成し、その構造-磁性相関について議論した。単結晶構造解析、SQUID 磁気測定ならびに計算化学的手法により磁気相互作用経路を特定した。また、5 位にヨウ素を導入した誘導体ではヨウ素とニトロキシド酸素原子間にハロゲン結合が観測された。7 位にヨウ素を導入した誘導体では、<math>\pi</math> スタッキングによるカラム構造が認められ、これに基づき磁氣的には反強磁性連鎖の形成が確認された。</p> <p>第五章では、ニトロニルニトロキシドを置換した 2-フェニルキノリン <i>N</i>-オキシラジカル誘導体を対象に結晶構造と磁性の相関を議論した。2-フェニルキノリン <i>N</i>-オキシラジカル誘導体では、二分子独立の結晶構造が得られ、同一結晶内に磁氣的相互作用の大きさが異なる分子対が共存していた。</p> <p>以上より、本論文ではキノリン骨格を用いた <i>N</i>-オキシラジカルおよびニトロニルニトロキシドを置換した 2-フェニルキノリン <i>N</i>-オキシラジカル誘導体群を系統的に合成し、それらの構造-磁性相関を詳細に議論し、水素結合、ハロゲン結合の導入によりこれらキノリン骨格が分子磁性体の構築に有用な基本骨格となり得ることを明らかにした。</p> |       |   |     |       |

## Thesis Abstract

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                           |      |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------|
| Registration<br>Number                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU"<br>No. _____<br><small>*Office use only</small> | Name | Masaomi Takii |
| Thesis Title<br><br>Chemical Modification Effect and Tailoring Spin Alignment<br>in Quinoline-Based Nitroxyl Radical Crystals                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                           |      |               |
| Thesis Summary<br><p>Open-shell molecules, such as stable organic radicals, are actively investigated not only in fundamental science but also in materials chemistry as functional substances. In molecule-based magnetism, various magnetic properties are anticipated through a hierarchical strategy integrating molecular design and crystal engineering. To realize ferromagnetic spin alignment in quinoline-based radical crystals, bulky substituents and interaction-inducing functional groups were introduced to investigate the correlation between molecular assembled structure and magnetic properties. The quinoline ring can be chemically modified at various positions compared to the phenyl ring, offering structural versatility. Moreover, the introduction or substitution of a spin center around the quinoline ring allows the distribution of the singly occupied molecular orbital (SOMO) and spin density over the quinoline <math>\pi</math>-system, realizing an effective intermolecular magnetic interaction.</p> <p>In Chapter 2, the substituent effect of a methoxy group at the 5-position on the magnetic properties of 2,2-diphenyl-1,2-dihydroquinoline <i>N</i>-oxyl (QN) is described. Characterization using EPR spectroscopy, X-ray crystallography, and SQUID magnetic measurements, together with computational studies, revealed that molecules formed <math>\pi</math>-stacked dimers in the crystal exhibiting ferromagnetic interactions induced by the offset <math>\pi</math>-stacking owing to methoxy substitution.</p> <p>In Chapter 3, the synthesis and physicochemical properties of QN derivatives with ethynyl and trimethylsilylethynyl groups at the 5-position are described. Although hydrogen bonding with ferromagnetic coupling was observed between the hydrogen atom of the ethynyl group and the nitroxide oxygen, dominant antiferromagnetic interaction was experimentally observed due to unexpected short contacts. Conversely, in the trimethylsilylethynyl-substituted QN, weak ferromagnetic interaction was observed.</p> <p>In Chapter 4, the magneto-structural correlations of iodo-substituted QN derivatives are described. While a <math>\pi</math>-stacked geometry with antiferromagnetic interactions was observed for the 7-iodo derivative, the 5-iodo derivative exhibited halogen bond between the nitroxide oxygen and the iodo group with ferromagnetic coupling.</p> <p>In Chapter 5, 2-phenylquinoline derivatives substituted with a nitronyl nitroxide at the 6-position are described. The introduction of quinoline <i>N</i>-oxide allowed two conformationally different molecular structures in the asymmetric unit in the crystal. The magnetic properties indicated the presence of two magnetically isolated layers, reflecting the molecular packing.</p> <p>In summary, the present thesis describes the synthesis and physicochemical properties of substituted QN derivatives and 2-phenylquinoline derivatives carrying a nitronyl nitroxide group and demonstrates that these quinoline-based molecules can be used for the building block of molecule-based magnetic materials by introducing bulky substituents and interaction-inducing functional groups.</p> |                                                                                                                           |      |               |