

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22538

研究課題名（和文）2次元層状有機強磁性体の構築と機能性の開拓

研究課題名（英文）Development for two-dimensional layered organic ferromagnets

研究代表者

金友 拓哉（Kanetomo, Takuya）

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：70811876

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では有機物のみで構成される強磁性体（有機磁石）の実用化を目的に、固体中の分子およびスピン配列を同時に満足する分子設計の確立を目指した。従来研究されてきた 共役の周期性（スピン分極則）に加えて分子対称性を考慮した常磁性スピロ化合物を新奇に合成した。1つの分子に6カ所のラジカル部位を持つヘキサラジカルは磁気測定より基底3重項を示した。これは各環状ユニットがスピン分極則より基底2重項状態を示し、その上でD2d対称性による強磁性的相互作用が働いたことを示唆しており、異なる指針を組み合わせてスピン配列を制御することに成功したと言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に不安定と知られる有機ラジカル化合物において、複数のラジカル部位を持つオリゴラジカルの開発は未だ挑戦的な課題である。本研究ではスピロビアカリジン母骨格に6つのラジカル部位の挿入に成功した。アクリジン環の2,7,10位にニトロキシドを挿入したトリラジカルは量子化学計算より、SOMOとHOMOのエネルギー準位が逆転した興味深い電子状態が示唆されており、ヘキサラジカルはSOMO-HOMO準位が逆転したユニットが2つ直交した分子構造である。このような特異な電子状態から成る常磁性スピロ化合物は未だ報告例が無いため、分子構造と電子状態の相関を詳細に解明する本研究は学術的に意義深い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to establish a molecular design that simultaneously satisfies both molecular and spin arrangements in solids for the practical application of ferromagnets (organic magnets) composed entirely of organic materials. We have synthesized novel paramagnetic spiro compounds with molecular symmetry in addition to the periodicity of π -conjugation. In particular, a hexaradical, which has six radical sites in one molecule, showed a ground triplet spin state by means of magnetic measurements. This finding suggests that ferrimagnetic and ferromagnetic interactions for two cyclic moieties and the whole molecule, respectively.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分子磁性 有機ラジカル スピロ化合物

1. 研究開始当初の背景

磁性材料は記憶媒体など身の回りにある様々な電子機器に使用されている。この材料はレアメタル (Co など) やレアアース (Nd や Dy など) など戦略資源から作られている。持続的な社会発展のためには、金属を使用しない代替技術の開発が求められる。本研究では有機物のみで構築された強磁性体 (有機磁石) の開発に取り組む。これは金属資源を使用しないことに加えて、柔軟性、軽量性、有機溶媒可溶性や光透過性など従来の磁石には無い特徴を有している。有機磁石を開発する上で、化学的安定性と磁石として振る舞う温度範囲の拡大 (磁気相転移温度 T_c) の2点を同時に満足する必要がある。しかし、有機物は固体中での分子およびスピンの配列制御が無機物 (金属酸化物など) に比べて困難である。実際、多くの先行研究では固体中の分子配列はセレンディピティに強く依存しており、液体窒素温度 (77 K) より高い温度で磁石として利用できる有機磁石の報告例は少ない。そのため、有機磁石を実用化するためには、固体中の分子とスピンの配列を同時に満足する分子設計の確立が重要である。

2. 研究の目的

有機磁性体は分子構造からスピン配列を制御することが可能である。最もよく検討されるのが共役系の周期性 (スピン分極則) を利用した分子設計である。この設計指針は高スピン状態ならびに強い磁氣的相互作用の導入が期待される。しかし、化学的安定性を考慮すると設計し得る分子構造の次元性や多様性には制限がある。そこで、2つの環構造を sp^3 炭素で連結したスピロ骨格に着目した。本骨格は分子構造の対称性 (D_{2d}) より直交する2つの共役系上のスピン間に強磁性的相互作用が生じる。この骨格を利用することで図1に示すような共有結合で連結した格子状の構造体 (COF) による2次元性有機強磁性体への展開が期待できる。しかしながら、複数のラジカル部位を持つスピロ分子の研究例は少なく、合成経路や構造磁性相関が未解明である。本研究では、スピロ骨格による分子対称性および環状フラグメント上での共役の周期性を組み合わせたスピン配列手法の確立を目指した。

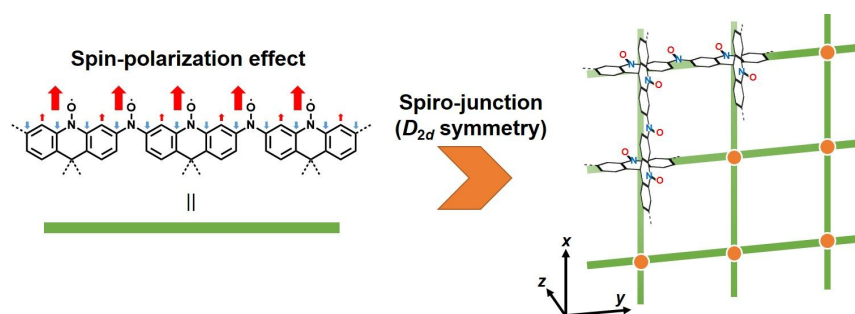


図1 2次元格子状 COF のモデル図

3. 研究の方法

スピロビアクリジン- N,N' -ジオキシルは分子対称性 (D_{2d}) より、各環構造フラグメント上にある不対電子が同一方向に配列 (強磁性的相互作用) する。本研究では各アクリジン環上にニトロキシド基 (NO) を導入し、スピン分極則とスピロ骨格による分子内スピン配列手法がラジカル部位の置換数や位置とどのような相関を示すかを調査した。また、2つの環構造を繋げる原子 (スピロ中心) が磁性に与える影響についても理論および実験的な手法より解明を試みた。

4. 研究成果

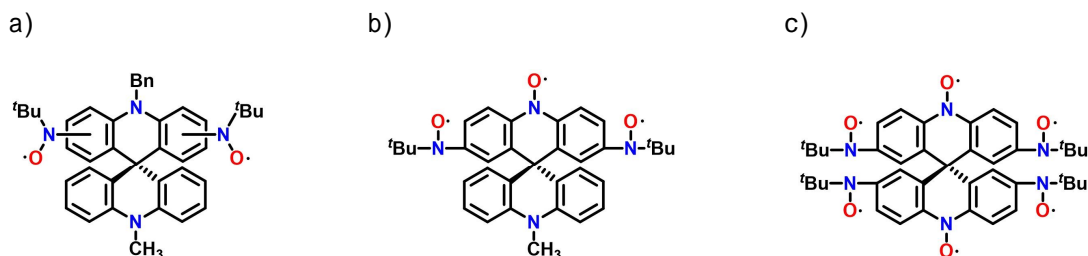


図2 (a) ビラジカル (2,7 位 : 1-pp、3,6 位 : 1-mm、2,6 位 : 1-pm)、(b) トリラジカル 2、(c) ヘキサラジカル 3 の分子構造図

はじめにスピロビアクリジン骨格の 1 つの環上に複数のラジカル部位の挿入を試みた。具体的には図 2a と b に示すビラジカルおよびトリラジカルを合成した。ビラジカル種は 3 つの構造異性体をそれぞれ合成し、結晶構造および磁気測定を行った。離れた 2 カ所の NO 部位はベンゼン環および孤立電子対 (LP) を持つ N 原子を介して磁氣的な相互作用を示す。2,7 位 (1-pp) および 3,6 位 (1-mm) では 2 つのスピン間に反強磁性的な相互作用が働いていた。一方、2,6 位 (1-pm) では強磁性的相互作用が発現した。これら相互作用の違いはスピン分極則と N 原子上の LP から説明できる。また、相互作用の大きさは 1-pp > 1-mm 体となり、1-pp 体におけるキノイド型の寄与構造が強く反映したことを示唆する結果であった。本研究結果の一部は日本化学会の第 101 春季年会で報告した。

化合物 1-pp より合成したトリラジカル 2 (図 2b) は構造解析から結合交替が観測された。これはビラジカル 1-pp 同様、キノイド型の寄与構造の影響を強く受けていることを示唆する。これにより、3 か所のラジカル部位間には強い反強磁性的相互作用が働いており、基底 2 重項状態 ($S = 1/2$) を示すことが磁気測定よりわかった。この結果は量子化学計算からも支持された。また、同計算より、不対電子が収容される軌道 (SOMO) が 2 電子収容される軌道 (HOMO) よりもエネルギー的に低い SOMO-HOMO 準位が逆転した興味深い電子状態であることが示唆された。

ヘキサラジカル 3 (図 2c) は 2,2',7,7' 位にプロモ基を持つ N,N' -ジベンジルスピロビアクリジンを出発物に合成した。単結晶 X 線構造解析より、1 つの分子内に 6 カ所のニトロキシド部位を確認した。また、部分構造が共通するトリラジカル 2 同様、結合交替が 2 つのアクリジン環で現れた。図 3 は 3 の磁気モーメントの温度依存性を示す。この結果より、アクリジン環上の 3 つのスピン間には反強磁性的相互作用 ($2J/k_B > 200$ K)、2 つのアクリジン環の間では強磁性的相互作用 ($2J/k_B = +7.17(5)$ K) が働くことがわかった。これは分子全体で基底 3 重項状態 ($S = 1$) を示唆する。トリラジカル 2 およびヘキサラジカル 3 の研究結果は日本化学会の第 101 春季年会で報告した。また、両化合物共に実験および量子化学計算による詳細な考察を行った上で、学術論文で研究成果を報告する予定である。

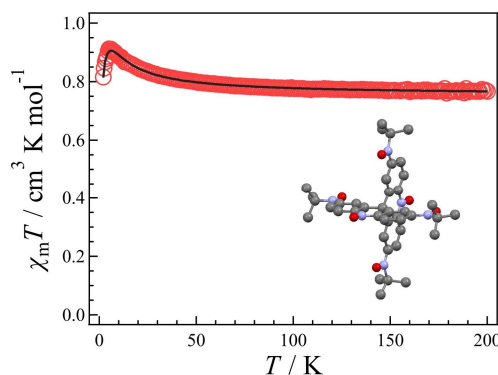


図3 ヘキサラジカル 3 の磁気モーメントの温度依存性 (内挿図は結晶構造)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹之内佑太, 金友拓哉, 榎本真哉
2. 発表標題 アクリジン骨格の基底4重項トリラジカルの合成と磁性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金友拓哉, 福島雄佑, 竹之内佑太, 榎本真哉
2. 発表標題 スピロヘキサラジカルの合成と磁性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------