

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 17 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 年度－2011 年度

課題番号：21550047

研究課題名（和文） 伝導電子によるスピン整列機構の検証

研究課題名（英文） A proposal on the mechanism for spin-alignment by a conduction electron

研究代表者 塚田 秀行 (TSUKADA HIDEYUKI)

横浜市立大学 生命ナノシステム科学研究科 教授

研究者番号：40171970

研究成果の概要（和文）：本研究では、側鎖にラジカルを配した  $\pi$  共役系電導体において、伝導電子とラジカル間の相互作用を介してスピン整列を行いその結果強磁性を発現する機構を提案し、そのためのモデル化合物を創製することにある。これが実現可能なら、こうしてできた  $\pi$  共役系電導体スピン種は、電子注入の有／無に対応して、1 分子内の側鎖スピン間の磁氣的相互作用を強磁性的／反強磁性的に変換する応答性有機磁性体としても活用しうる。まず、酸化還元しやすい有機  $\pi$  共役系分子の両端にラジカル部品を置いたいくつかのジラジカルを設計し、DFT 計算によって、1 重項と 3 重項スピン状態のエネルギー差を求めた。更に 1 電子酸化または還元したイオンラジカル 2 重項と 4 重項状態を計算した。その結果、エネルギー差は小さいものの予想通りのスピン整列を示す事がわかった。目的に合う具体的化合物として、ヒドロキノンおよびキノンを骨格にもつニトロニルニトロキシドジラジカルを合成した。

研究成果の概要（英文）：We proposed here a new mechanism for spin-alignment in organic p-conjugated molecules having pendant radicals. When the main chain was 1-electron reduced (or oxidized) to give a conduction electron which interact with the pendant spins to align all pendant spins parallel. In other words, these p-conjugated polyradicals have response functionality to change molecular magnetic property upon 1-electron (or hole) doping. DFT calculations for some conjugated diradicals as well as their oxidized states were performed, and energy differences between singlet-triplet states in neutral diradicals or between doublet and quartet states in ionic diradicals were calculated. The results showed the spin alignment can be achieved. We also prepared di(nitronylnitroxide)-diradicals bearing a hydroquinone (or quinone) skeleton.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：物理有機化学

## 1. 研究開始当初の背景

過去20数年に行われた有機磁性体の合成研究は、有機超伝導体研究などとともに物性有機化学の門戸を開き、有機高スピン分子におけるスピン整列機構などの基礎化学的にも重要な概念を提供してきた。その過程で、様々な共役系有機高スピン分子が合成されたが、その設計指針は、ラジカル中心の位置関係（トポロジー）やスピン分布に注目してスピン整列を行うものであった。その指針は分子間のスピン整列にも有効であり、ラジカル分子の分子性結晶強磁性体はいくつか実現している。トポロジーを考慮した分子設計指針により、一分子内に多数のスピン源を導入した $\pi$ 共役系高スピン種を考案することは容易であるが、実際に高分子 $\pi$ 共役系内にスピン源を入れる際に、強磁性的なスピン整列に適した位置にのみ選択的に導入したり、あるいは、すべてのスピン源を、相互作用しうる位置に途切れなく少なくとも数百スピンをもれなく導入することは難しく、このことが、高分子系強磁性体を実現する上でのネックとなっていた。本研究ではそれを解決するひとつの方法を提案した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、第1に、側鎖にラジカルを配した $\pi$ 共役系電導体において、伝導電子とラジカル間の相互作用を介してスピン整列を行いその結果強磁性を発現する機構を提案し、そのためのモデル化合物を創製することにある。第2は、こうしてできた $\pi$ 共役系電導体スピン種が、電子注入のON/OFFに対応して強磁性を発現する応答性有機磁性体になることを実証することである。

## 3. 研究の方法

量子化学計算を行い、スピン分布、基底スピン多重度などを検討し、研究目的に合致したモデル分子系を検討する。共役系骨格をいくつか選び、またラジカル部品はニトロニトロキシドとした。また計算結果から目的にあう有望な骨格として、ヒドロキノンおよびキノン骨格を持つジラジカルを合成した。

## 4. 研究成果

まず、酸化還元しやすい有機 $\pi$ 共役系分子の両端にラジカル部品を置いたいくつかのジラジカルを設計し、DFT計算によって、1重項と3重項スピン状態のエネルギー差を求めた。更に1電子酸化または還元したイオ

ンラジカル2重項と4重項状態を計算した。その結果、エネルギー差は小さいもの予想通りのスピン整列を示す事がわかった。目的に合う具体的化合物として、ヒドロキノンおよびキノンを骨格にもつニトロニトロキシドジラジカルを合成した。電気化学的測定を行った。

## 5. 主な発表論文等

〔研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線〕

〔雑誌論文〕(計2件)

塚田秀行, 水素ラジカルスポンジを創造できるか, 横浜市大大学論叢, 61巻, 2011, 63-74, 査読無.

塚田秀行, 温和な条件下簡便なロタキサン合成法の開拓 - 磁性機械分子合成に向けて, 横浜市大大学論叢, 60巻 2010, 47-56, 査読無.

〔学会発表〕(計1件)

塚田秀行, 中村寛, 温和な条件下でのロタキサン合成法, 2011年8月25日, 日本化学会関東支部大会, 東京.

〔学会発表〕(計1件)

〔図書〕(計1件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計1件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 秀行 (TSUKADA HIDEYUKI)  
横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究  
科・教授

研究者番号：40171970

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：