

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05609

研究課題名（和文）局在ニトロキシドラジカル骨格を含む 共役系ポリマーを基盤とする磁性半導体の創製

研究課題名（英文）Design and Synthesis of Magnetic Semiconductor Based on pi-Conjugated Polymers Containing Spin Localized Nitroxide Unit

研究代表者

吉岡 直樹（YOSHIOKA, Naoki）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：30222392

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、局在型および非局在型スピン中心が共存した分子系を構築し磁性半導体の特性を有する分子機能材料の創製を目指した。具体的には、局在型スピン中心としてテトラメチルピロリンオキシルを選択し、これをオリゴチオフェン骨格と縮環させた後、イオンラジカルを発生させ、その磁気特性を検討した。

生成物の化学的安定性は、オリゴチオフェン骨格の置換基の種類に大きく依存した。イオンラジカル発生前後の溶液ESRスペクトルの変化から局在型ラジカルと非局在型ラジカル間にスピン交換が認められたが、固体状態ではイオンラジカル間の強い反強磁性的な相互作用が優勢となり、局在型スピン中心由来の磁気特性のみが観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

導電性プラスチックなどの材料は既に実現しているが、磁石になる有機材料の開発は発展途上である。このような材料では、電荷やスピンの自由電子のようなはたらきをしている。この研究では、分子の中で孤立した不対電子をもつ骨格を含む系に電荷とスピンを発生させ、どのような電子的な変化が現れるか検討した。電荷とスピンを化学的に発生させた状態の安定性は、分子の化学構造に大きく依存することが明らかとなった。溶液状態では、不対電子間に磁気的な相互作用が見られたが、固体状態にすると孤立した不対電子のみの挙動に変化した。自由電子的に振る舞う電荷とスピンの状態を今後改良し、導電性の有機磁性材料が実現することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In the present study, design and synthesis of molecular functional materials exhibiting magnetic semiconductor by constructing molecular systems in which localized and non-localized spin centers coexist. Tetramethylpyrrolinoyl was selected as the localized spin center, and after fusing it with an oligothiophene skeleton, ion radical species were generated, and their magnetic properties were physicochemically investigated.

The chemical stability of the products strongly depended on the type of substituent of the oligothiophene skeleton. Spin exchange between localized and nonlocalized radicals was observed in the solution ESR spectra before and after ion radical generation, but in the solid state, strong antiferromagnetic interactions between ion radicals became dominant, and only magnetic properties derived from localized spin centers were observed.

研究分野：有機機能材料化学

キーワード：ニトロキシド 電子機能 構造磁性相関 有機結晶 分子磁性 スピン整列 チオフェン 共役系

### 1. 研究開始当初の背景

安定有機ラジカルは、有機磁性体の構築においてスピン源として用いられる。スピン源間の分子内相互作用を利用した分子設計では、スピン密度が共役系を介して大きく広がるベンゾトリアジニル(BT)やニトロニルニトロキシドが多く用いられており、ピロリンオキシルなどのスピン密度の広がりが小さい局在型ラジカルを用いた例は少ない。研究代表者は、ピロリンオキシルとBTを縮環したピラジカル(TMIO-BT)を合成し、非共役骨格を介した反強磁性的相互作用の発現を見出している(図1) [1]。

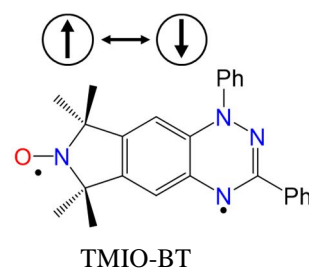
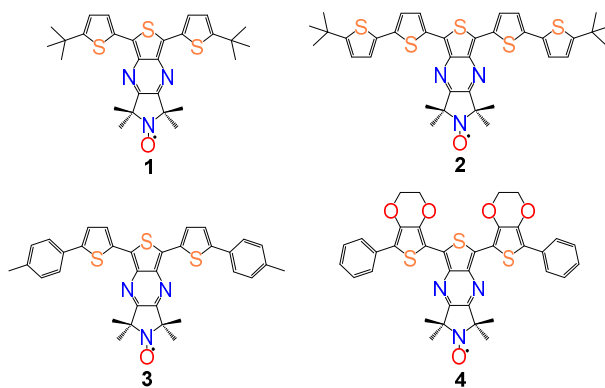


図1 TMIO-BT におけるスピン間相互作用。

### 2. 研究の目的

TMIO-BT で見られるような縮環構造付近での SOMO-SOMO 接近および非共役骨格上のスピン分極機構によって説明される。本研究では、磁性半導体の構築を念頭に置いて、ピロリンオキシルとカチオンラジカル種間の電子的な相互作用に着目し、ピラジン環を介してピロリンオキシルを縮環させた 1~4 を分子設計した(Scheme 1)。具体的には、2 では共役系の伸長、また、末端にトリル基を導入した 3 では平面性の向上が見込まれる。さらに、EDOT の高い電子供与性を期待し、4 ではカチオンラジカル種の安定性向上を目指した。これらのオリゴマー1~4 の物理化学的性質を検討し、化学的酸化により生成したカチオンラジカル種と局在型ピロリンオキシル間の相互作用を議論する。



Scheme 1

### 3. 研究の方法

ピロリンオキシル骨格を含む1,2-ジケト型の中間体を合成し、ジアミノチオフェンと縮環した。これにチエノ環2,5-位に臭素を導入し、Pd 触媒を用いたカップリング反応を経由して 1~4 を新規に合成した。溶液中の電子状態は、UV/vis、ESR スペクトルおよびサイクリックボルタモグラムで測定した。固体状態における磁気特性は、SQUID 磁束計を用いて物理化学的に評価した。

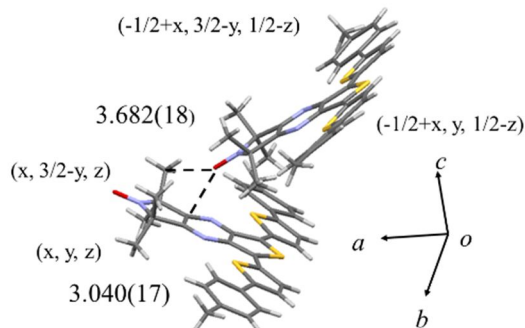


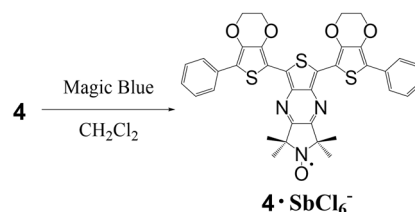
図23の結晶構造

### 4. 研究成果

(1) 2,5 位に *p*-トリルチエニル基を導入した 3 については、ジクロロメタンより溶媒蒸発法にて単結晶の作製に成功し、単結晶構造解析を行うことができた。ターチオフェン骨格および末端トリル基間の共平面性が保たれていることが明らかとなった。また、結晶中では、ニトロキシド酸素と隣接分子のピロリン環の3位炭素間に接近がみられた(図2)。

(2) 化学的酸化を行うためにサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行い、酸化還元電位と導入置換基の影響を定量的に評価した。その結果、1 では0.47 Vおよび0.76 Vに可逆的な酸化還元波が観測された(図3)。0.76 Vのピークがニトロキシドに帰属され、チオフェン主鎖が優先的に酸化されることが示唆された。2 では0.24 V、0.45 Vおよび0.74 V、4 では0.05 V、0.45 Vおよび0.75 Vにピークが見られた。

(3) 1~4 のジクロロメタン溶液に、1 当量の Magic Blue (tris(*p*-bromophenyl)-aminiumyl hexachloroantimonate)を加え 1<sup>+</sup>~4<sup>+</sup>の生成を試みた。酸化前後で溶液の色が著しく変化し、4 では濃緑色から濃赤色への変化が見られた。その後ヘキサンを加え、4<sup>+</sup>•SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>を濃緑色粉末として単離した(Scheme 2)。



Scheme 2

(4) 1~4 の電子スペクトルをジクロロメタン中で測定した(図3)。に、EDOTを導入した4では1と比較して80 nmの長波長シフトが見られた。Magic Blue 添加後に1\*についてUV-vis測定すると、1で570 nmに見られたピークが消失し、830 nmおよび700 nmに新たなピークが観測された。1~4ではチエノピラジン骨格に由来する分子内電荷移動吸収帯が観測された(図4)。2~4でも同様のスペクトル変化が見られた。1\*を室温大気下で3日間静置すると、観測されたピーク強度が減少し、溶液中での分解が示唆された。

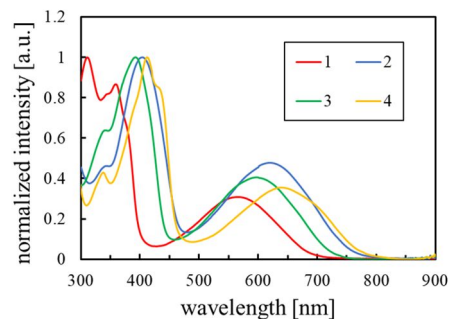


図3 1~4のUV-vis スペクトル

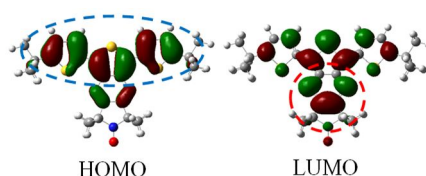


図4 分子内電荷移動吸収帯に関するHOMOとLUMOの広がり。

(5) 1~4のESRスペクトルでは三重線のシグナルが観測された(4:  $a_N = 14.25$  G,  $g$  値は2.0056)(図5)。1\*~3\*では  $a_N$  7 G および  $a_N$  14 G の三重線が混在しており、酸化前後のピラジカル種とモノラジカル種が共存していることが示唆された。単離した4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>では三重線が観測され、 $a_N = 6.94$  G、 $g$  値は2.0040と算出された。4との比較により、酸化によるカチオンラジカル種の生成およびオリゴチオフェン部位のカチオンラジカル種とニトロキシドの間でのスピン交換が観測された。

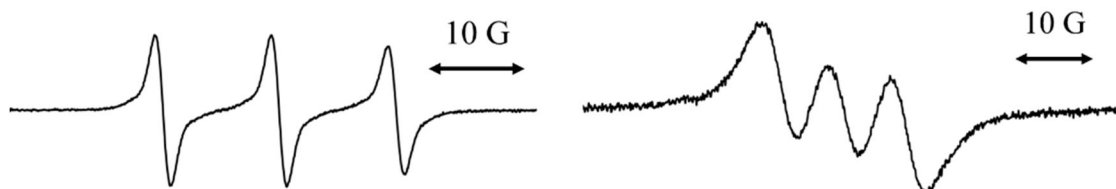


図5 酸化前後における溶液 ESR スペクトルの変化(左:4 右:4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)

(6) 酸化後の溶液にヘキサンを添加し、固形物を単離した。4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>について SQUID 磁束計を用いて固体磁化率測定を行った(図6)。 $\chi_m T$  値は300 Kにおいて0.384 emu K mol<sup>-1</sup>であり4の300 Kにおける  $\chi_m T$  値に近い値であった。また温度降下に伴い  $\chi_m T$  値に大きな変化が見られないことから、固体状態の4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>ではカチオンラジカルに変化が生じ、ニトロキシドのスピンのみが観測されたことが示唆された。

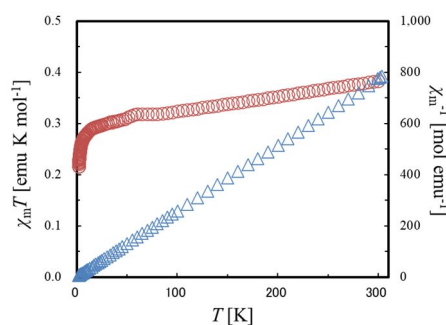


図6 4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>の  $\chi_m T$  (○) および  $\chi^{-1}$  (△) の温度依存性。

(7) DFT 計算(UB3LYP/6-31G(d))を用いて異なるスピン源間の相互作用に関する電子構造解析を行った。4\*におけるピロリンオキシルとカチオンラジカル間には  $2J = +12.5$  cm<sup>-1</sup> 程度の強磁性的相互作用が認められ、反強磁性的な TMIO-BT とは異なった。ピラジン環上における SOMO がニトロキシドの SOMO と直交関係にあることが起因していることを明らかにした(図7)。

(8) 溶液状態の4\* $\cdot$ SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>では2スピン間での交換相互作用が示唆されたが、固体状態ではカチオンラジカルに変化が生じたことが示唆された。以上の知見より、今後磁性半導体を構築していく上で有益な知見を得ることができた。

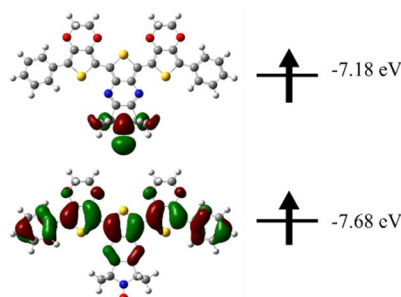


図7 4\*における2つのSOMOの広がり。

<引用文献>

[1] Y. Takahashi, R. Matsuhashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7939-7948.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田村 明誉、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ジイソプロピル-6-オキソフェルダジルを導入したフェロセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 帆、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ピロリンオキシルを縮環したドナー分子の合成とその電子状態
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小浜 侑己、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 Ullmann反応により得られる2,3-dichloronitrobenzene縮環生成物の構造と性質
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Yoshioka, Yusuke Takahashi, Naoya Tsuchiya, Ryo Matsushima, Youhei Miura
2. 発表標題 Synthesis and Magnetic Characterization of Chemically Modified Benzotriazinyl Derivatives
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Yoshioka, Yusuke Takahashi, Naoya Tsuchiya, Ryo Matsushima, Youhei Miura
2. 発表標題 Computational and Experimental Studies on Stable Radical Derivatives with or without Conjugated System
3. 学会等名 6th International Conference on Computational Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根 正太郎、柴田 晃太郎、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ピロリンニトロキッド骨格を縮環したオリゴチエノピラジン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧井 優臣、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 2-ニトロカルコンを出発物質とするスピン非局在型ニトロキッドラジカルの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大場 重幸、佐藤 帆、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ピロリンニトロキッド骨格を縮環させたドナー分子の合成と物理化学的性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久富 雄大、目見田 捷俊、佐久間 聡、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 インドールおよびベンズイミダゾールニトロニルニトロキシドの集積構造および磁気特性に及ぼすメチル基導入の効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Yoshioka, Y. Takahashi, N. Tsuchiya, R. Matsuhashi, Y. Miura
2. 発表標題 Synthesis and Magnetic Characterization of Chemically Modified Benzotriazinyl Mono Radical and Biradical Derivatives
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism 1st ACMM online (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田 晃太郎、原田 祐太郎、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 スピン局在型ニトロキシドを含む誘導体の合成と対応するポリラジカル高分子の電子状態
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧井 優臣、石原 瞭、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ジケトプロキシルをビルディングブロックとした誘導体の合成と物理化学的性質
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 目見田 捷俊、佐久間 聡、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ベンゾイミダゾールニトロニルニトロキシド結晶の磁気特性に及ぼすベンゾ環修飾効果
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