

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410013

研究課題名(和文) 弱く結合する分子間錯体の集合状態を知る磁気プローブの確立

研究課題名(英文) Magnetic probe to investigate weakly aggregated molecular complex

研究代表者

加藤 立久 (Kato, Tatsuhisa)

京都大学・国際高等教育院・教授

研究者番号：80175702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究題目である「弱く結合する分子間錯体の集合状態を知る磁気プローブの確立」に関する研究の実績として、大きく3項目の研究成果が得られた。N@C60分子と容易に分子錯体を形成するCycloparaphenylene (CPP) ホスト分子について、ラジカルカチオン種の電子スピン共鳴(ESR)測定・電子スピン核スピン二重共鳴(ENDOR)測定で磁気的特性を明らかにした。単結晶中にトラップされたゲスト・ラジカル分子について、X-線回折測定とESR測定の同時測定に成功した。酸素内包フラーレンO2@openC60の基底三重項状態のESR測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：Three major investigations were accomplished by this research project. The first, the magnetic properties of the radical cation of cycloparaphenylene (CPP) were obtained by an electron spin resonance (ESR) and an electron nuclear double resonance (ENDOR) measurements. Secondly the parallel measurement of X-ray diffraction and ESR spectroscopy was done for the host-guest system of radical molecule PT10 in TPP metal-organic framework crystal. Finally the ground state of electron spin triplet was confirmed for O2@openC60 molecule by using multi-frequency ESR measurements.

研究分野：物理化学

キーワード：内包フラーレン 電子スピン共鳴分光 分子錯体 分子磁性

1. 研究開始当初の背景

ラジカル種の磁気特性を観測する方法として、他のホスト分子との分子錯体形成は有効な方法であることが知られていた。また、新しい分子錯体と言える炭素クラスター・フラーレンが出現し、新しいホスト・ゲスト系が研究されるようになった。そのような研究背景の下、「弱く結合する分子間錯体の集合状態を知る磁気プローブの確立」を目指すことを考えた。

2. 研究の目的

「弱く結合する分子間錯体の集合状態を知る磁気プローブの確立」に関する研究目的として、大きく3項目を上げた。第一に $N@C_{60}$ 分子と容易に分子錯体を形成する Cycloparaphenylene (CPP) ホスト分子について、その磁気的特性を明らかにする。第二に、分子錯体の究極の姿として、ホスト単結晶中にトラップされたゲスト・ラジカル分子について、結晶構造と磁気特性の相関関係を明らかにする。第三に C_{60} フラーレンと酸素分子の分子錯体である $O_2@openC_{60}$ の基底三重項状態の磁気測定を行う。これらの研究により、ラジカル種の磁気特性を観測する方法として、他のホスト分子との分子錯体形成は有効な方法であることを示す。

3. 研究の方法

Cycloparaphenylene (CPP) ホスト分子について、化学酸化で得られるラジカルカチオン種の電子スピン共鳴 (ESR) 分光測定と電子スピン核スピン二重共鳴 (ENDOR) 分光測定を行う。第二のホスト単結晶中にトラップされたゲスト・ラジカル分子については、X-線回折測定と ESR 測定の同時測定を行う。第三に C_{60} フラーレンと酸素分子の分子錯体である $O_2@openC_{60}$ については、基底三重項

状態を異なるマイクロ周波数を用いた複数の ESR 測定を行う。

4. 研究成果

第一の研究成果の詳細は、Phenylene リングの数が 6, 8, 10, 12 である CPP ラジカルカチオン種全ての ESR 測定を行い、分子内のプロトン核 1H が等価に電子スピンと相互作用しているスペクトルが得られた。(Figure 1. 参照) つまり、ラジカルカチオンの電子スピンは、全ての Phenylene リングに

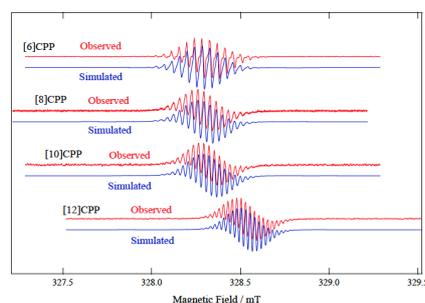


Figure 1. ESR spectra of [n]CPPs (n=6-12) radical cations in CH_2Cl_2 solution recorded at 293K.

等しく非局在化していることが確認できた。また、 1H -ENDOR 測定と ^{13}C -ENDOR 測定に成功し、分子構造の柔軟性に由来する ^{13}C -ENDOR スペクトルのサイドバンドが観測できた。この特徴的な CPP 分子構造の柔らかさは、各種フラーレン分子を効率よく包摂する能力に反映していることを明らかにした。

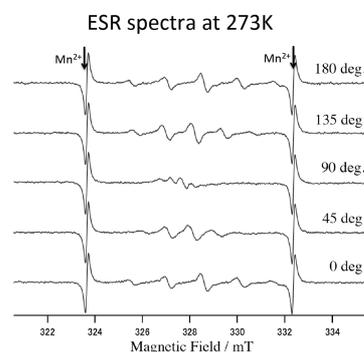


Figure 2. ESR spectra of PTIO radical at the aligned angles measured at 273K.

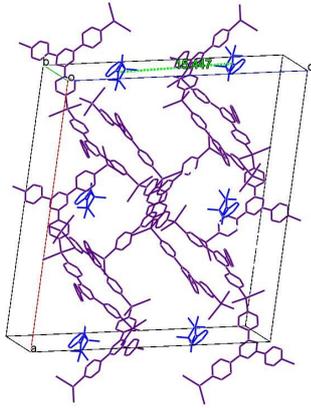


Figure 3. The structure of the mixed crystal of TPT with PTIO radical.

第二の成果については、Figure 2., 3.に示されるようにゲストラジカル分子 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl (PTIO)が金属錯体ホスト単結晶に包摂された混晶の、配向角度に依存する ESR スペクトルと X-線回折による単結晶構造が得られ、その対応関係を明らかにできた。その結果、緩やかな分子間相互作用により、PTIO ラジカル分子がホスト単結晶内で特徴的な配向状態にあることを解明することができた。実際には、配位子 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPT) 分子に金属イオン Zn^{2+} を加えて空孔が配列した金属錯体ホスト単結晶の中に出来上がった疎水性空間に、ゲスト分子 PTIO がホスト分子 TPT のパイ電子と相互作用して包摂されていた。

第三に、分子手術法による化学合成で、ケージを開口させた $openC_{60}$ に高圧下で O_2 を押し込み、(右図を参照)開口部に OH 基



を付加させて、 O_2 を閉じ込めた $O_2@openC_{60}$ の磁気物性を明らかにした。異なる周波数のマイクロ波を用いた ESR 測定 (X-band ESR 測定: Figure 4., W-band ESR 測定: Figure 5.

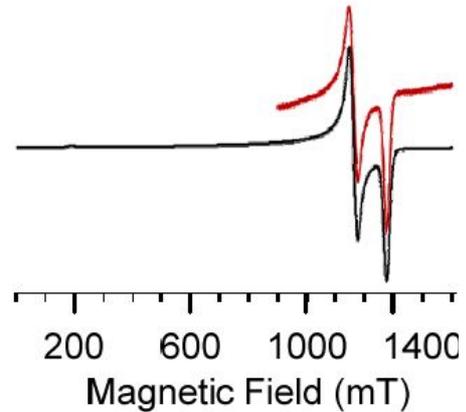


Figure 4. X-band ESR spectrum of $O_2@openC_{60}$, red line: observed spectrum, black line : simulated spectrum.

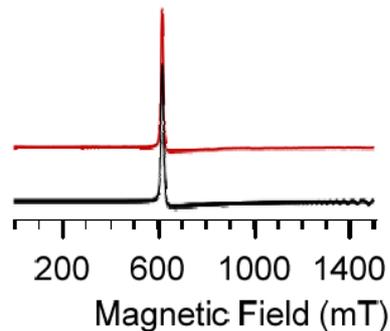


Figure 5. W-band ESR spectrum of $O_2@openC_{60}$, red line: observed spectrum, black line : simulated spectrum.

参照)を行ない、 $O_2@openC_{60}$ は酸素の基底スピン三重項状態を保存していることを証明した。また、電子スピン双極子相互作用と O_2 の炭素ケージ内での制限振動運動に顕著に表れた O_2 と $openC_{60}$ 間の分子間相互作用を観測できた。

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 14 件)

E. Kayahara, T. Koyama, T. Kato, H.

Takaya, N. Yasuda and S. Yamago, "

Isolation and Characterization of the

Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, pp.

13722-13726(2013). (DOI:

10.1002/anie.201306881)

Y. Kameoka, T. Sato, T. Koyama, K. Tanaka and T. Kato, " Pseudo Jahn-Teller origin of distortion in [6]cycloparaphenylene", *Chem. Phys. Lett.*, **598**, pp. 69-74(2014). (DOI: 10.1016/j.cplett.2014.02.060)

T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang, T. Koyama, T. Kato, and M. Kato, " Hysteretic vapour response of a heterodinuclear platinum(II)-copper(II) complex derived from the dimer-of-dimer motif and the guest-sbsorbing site ", *Dalton Trans.*, **43**, pp. 7514-7521(2014). (DOI: 10.1039/c4dt00316k)

T. Iwamoto, Z. Slania, N. Mizorogi, J. Guo, T. Akasaka, S. Nagase, H. Takaya, N. Yasuda, T. Kato, and S. Yamago, " Partial Charge Transfer in the Shortest Possible Metallofullerene Peapod, La@C₈₂ [11]Cycloparaphenylene ", *Chem. Eur. J.*, **20**, pp. 14403-14409(2014). (DOI: 10.1002/chem.201403879)

Y. Hisamune, K. Nishimura, K. Isakari, M. Ishida, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, S. Lee, D. Kim, and H. Furuta, " Stable □ Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, pp. 7323-7327(2015). (DOI: 10.1002/anie.201502285)

M. Yamada, H. Kurihara, M.Suzuki, M.Saito, Z. Slanina, F. Uhlik, T. Aizawa, T. Kato, M. M. Olmstead, A. Balch, Y. Maeda, S. Nagase, X. Lu, and T. Akasaka, " Hiding and Recovering Electrons in a Dimetallic Endohedral Fullerene: Air-Stable Products from Radical Additions ", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, pp. 232-238 (2015). (DOI: 10.1021/ja509956y)

E. Kayahara, T. Koyama, T. Kato, and S. Yamago, " Synthesis and Characterization of [n]CPP (n=5, 6, 8, 10, and 12) Radical Cation and Dications: Size-Dependent Absorption, Spin, and Charge delocalization ", *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, pp. 338-344 (2016). (DOI: 10.1021/jacs.5b10855)

K. Zhang, M. Savage, X. Lin, Y. Jiang, M. Ishida, K. Mitsuno, S. Karasawa, T. Kato, W. Zhu, S. Yang, H. Furuta, and Y. Xie, " Rational syntheses of helical π-conjugated oligopyrrolins with a bipyrrrole linkage: geometry control of bis-copper(II) coordination", *Chem. Commun.*, **52**, pp. 5148-5151 (2016). (DOI:

10.1039/c6cc00707d)

A. Tyagi, T. Matsumoto, T. Kato, and H. Yoshida, " Direct C-H bond activation of ethers and successive C-C bond formation with benzene by a bifunctional palladium-titania photocatalyst", *Catal. Sci. Technol.*, **6**, pp. 4577-4583 (2016). (DOI: 10.1039/c5cy02290h)

H. Ueno, S. Aoyagi, Y. Yamazaki, K. Ohkubo, N. Ikuma, H. Okada, T. Kato, Y. Matsuo, S. Fukuzumi, and K. Kokubo, " Electrochemical Reduction of Cationic Li⁺@C₆₀ to Neutral Li⁺@C₆₀⁻: Isolation and Characterization of Endohedral[60]Fulleride", *Chemical Science*, **7**, pp. 5770-5774(2016). (DOI: 10.1039/C6SC01209D)

L. Bao, M. Chen, C. Pan, T. Yamaguchi, T. Kato, M. M. Olmstead, A. L. Balch, T. Akasaka, and X. Lu, " Crystallographic Evidence for Direct Metal-Metal Bonding in a Stable Open-Shell La₂@I_h-C₈₀ Derivative", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, pp. 4242-4246(2016). (DOI: 10.1002/anie.201511930)

M.Uebe, T. Kato, K. Tanaka, and A. Ito, "9, 10 - Diaminoanthracenes Revised: The Influence of N- Substituents on their Electronic States", *Chem. Eur. J.*, **22**, pp. 1 - 9(2016). (DOI: 10.1002/chem.201602490)

Y. Yamada, T. Kato and K. Tanaka, "Assembly of Multi-Phthalocyanines on a Porphyrin Template by Fourfold Rotaxane Formation ", *Chem. Eur. J.*, **22**, pp. 12371-12380(2016). (DOI: 10.1002/chem.201601768)

T. Futagoishi, T. Aharen, T. Kato, A. Kato, T. Ihara, T. Tada, M. Murata, A. Wakamiya, H. Kageyama, Y. Kanemitsu, and Y. Murata, "A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **129**, pp. 4325-4329(2017). (DOI: 10.1002/anie.201701212)

[学会発表](計 10件)

香山貴彦, 茅原栄一¹, 山子茂¹, 加藤立久(*1 京大化研), "シクロパラフェニレンカチオンラジカルの超微細構造定数の決定", 第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(大阪大学), 2P21, 平成25年8月5日~7日.

香山貴彦, 茅原栄一¹, 山子茂¹, 加藤立久(*1 京大化研), "Determination of Hyperfine Coupling Constants of [6]Cycloparaphenylene Radical Cation", The Senventh Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin

Devices, Awaji Island, 17 - 20 November 2013.

香山貴彦, 加藤立久, 茅原栄一^{*1}, 山子茂^{*1}(*1 京大化研), "Molecular Structure of [n]Cycloparaphenylene Radical Cation", XXIInd International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Graz, Austria, 18 - 22 August 2014.

加藤立久, 香山貴彦, 亀岡優一郎^{*1}, 茅原栄一^{*2}, 山子茂^{*2}, 佐藤徹^{*1}, 田中一義^{*1}(*1 京大院工, *2 京大化研), "[6]シクロパラフェニレンカチオンラジカルのスピン密度符号の動的な交替", 第47回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(名古屋大学), 3P15, 平成26年9月3日~5日.

中村仁哉, 加藤立久, "New Method for obtaining Highly Resolved ESR spectrum of Aligned Radical", Joint Conference of 9th Asian-Pacific EPR/ESR Society Symposium, 1st International EPR(ESR) Society Symposium, and 53rd SEST Annual Meeting, Nara, Japan, P-78, 12 - 16 November 2014.

山口貴久, 中島なつみ^{*1}, 三谷拓示^{*1}, 菊地耕一^{*1}, 兒玉健^{*1}, 古川貢^{*2}, 加藤立久(*1 首都大学東京, *2 新潟大理), "Gd, Y 金属が2個内包されたフラーレン類の ESR 測定", 第54回電子スピンサイエンス学会年会 SEST2015(朱鷺メッセ・新潟コンベンションセンター), P41, 平成27年11月2日~4日.

山口貴久, 中島なつみ^{*1}, 三谷拓示^{*1}, 菊地耕一^{*1}, 兒玉健^{*1}, 古川貢^{*2}, 加藤立久(*1 首都大学東京, *2 新潟大理), "Gd, Y 金属が2個内包されたフラーレン類の ESR スペクトル", 第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(東京大学伊藤国際学術研究センター), 1P-3, 平成28年2月19日~22日.

加藤梓, 二子石師^{*1}, 村田靖次郎^{*1}, 加藤立久(*1 京大化研), "openC₆₀の中に内包された酸素分子の ESR 測定", 第50回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(東京大学伊藤国際学術研究センター), 3P-2, 平成28年2月19日~22日.

加藤梓, 二子石師^{*1}, 村田靖次郎^{*1}, 加藤立久(*1 京大化研), "openC₆₀の中の酸素分子の三重項状態", 第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(北海道立道民活動センターかでの2・7), 2P-5, 平成28年9月7日~9日.

Hiroshi Ueno^{*1}, Shinobu Aoyagi^{*2}, Nohiko Ikuma^{*3}, Hiroshi Okada^{*4}, Kei Ohkubo^{*3}, Tatsuhisa Kato, Shunichi Fukuzumi^{*5}, Yutaka Matsuo^{*4}, Ken Kokubo^{*3}(*1 Northeast Normal Univ., *2 名市大, *3 阪大, *4 東大, *5 名城大), "

Conclusive Characterization of Li@C₆₀ by X-ray Structure Analysis", 第52回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(東京大学伊藤国際学術研究センター), 1P-2, 平成29年2月28日~3月3日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤立久 (KATO, Tatsuhisa)
京都大学・国際高等教育院・教授
研究者番号: 80175702

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()