

自己評価報告書

平成23年3月31日現在

機関番号：32612
研究種目：基盤研究（B）
研究期間：2008～2011
課題番号：20310060
研究課題名（和文） 自己集積型有機ラジカルの化学修飾による高次元スピネットワークの構築
研究課題名（英文） Construction of Spin Network by Chemical Modification of Organic Radical Self-Assemblies
研究代表者
吉岡 直樹 (YOSHIOKA NAOKI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：30222392

研究分野：構造有機化学

科研費の分科・細目：2102

キーワード：有機ラジカル・自己組織化・分子磁性・構造物性相関

1. 研究計画の概要

有機物のみからなる磁性材料の開発は、全く新しい有機機能材料の出現につながる基礎的かつ重要な研究課題である。本研究では、研究代表者が見出した“スピン整列を促す超分子シントン”をベースにラジカル分子に化学修飾を行い、その効果を精密な磁気物性評価から検証し、高性能な純有機ナノ磁性材料を構築する。

2. 研究の進捗状況

本研究では、水素結合により一次元積層体を形成する自己集積型有機ラジカルを研究対象として、化学修飾により、積層カラム間に有効な磁気カップリングを発現させ高次元スピネットワークを有する有機固体を合理的に設計するための方法論を確立することを目的とした。

(1) ベンズイミダゾールの5(6)位にハロゲン（塩素、臭素、ヨウ素）を導入した分子ならびに対応するインドール誘導体の合成研究ならびに構造-磁性相関を中心に議論した。ハロゲンを導入したベンズイミダゾール体のうち、塩素、臭素を導入した誘導体では積層カラム内では強磁性的な相互作用が維持されたが、積層カラム間で反強磁性的な相互作用が強まった。臭素を導入した誘導体では積層構造が大きく変化し積層カラム内の強磁性的な相互作用が確認できなかった。一方、対応する6-インドール体では、塩素、臭素、ヨウ素いずれを導入した誘導体でも積層カラム内で強磁性的なカップリングが観測された。積層カラム間では、結晶軸方向に依存して強磁性的および反強磁性的なカップリングがともに存在した。その結果、1.8～2.2 Kの温度でメタ磁性体に転移した。この転移温度は、

これまでの純有機メタ磁性体に比べ桁高く積層カラム構造をとる本誘導体の特異性が示された。さらに、転移温度以下では、スピンの向きが反転するスピフロップを純有機ラジカル結晶として初めて観測することに成功し、これらの磁気特性がクラス2の反強磁性体であることを明らかにした。シアノ基を導入した誘導体は、極性が高いため2量体を形成した。

(2) エチニル基、シアノ基など π 共役系を有する骨格の導入した誘導体を合成し、ラジカル分子の積層様式と積層カラム間の磁気的な相互作用について議論した。さらにトリメチルシリルエチニルおよびトリエチルシリルエチニル基を有する骨格の導入した誘導体に展開した。

これら有機ラジカル結晶について各種分光学的測定および電気化学的測定を実施した。固体状態における磁気特性は、直流および交流SQUID磁束計を用いて評価した。直流モル磁化率の温度依存性からラジカル分子間の相互作用を詳細に議論した。また、X線構造解析より得られる結晶座標を用いてDFT計算を実施した。実験データとモデル式を非線形最小二乗法で解析し、磁気カップリングパラメータを算出した。その結果、トリメチルシリルエチニル、トリエチルシリルエチニル基では、置換基の π 共役系の効果により積層カラム間の磁気カップリングを増大する効果があることが明らかとなった。

(3) インドール環6位に*tert*-ブチルニトロキド骨格のモデル構造としてピバロイルを導入した誘導体の合成に着手し、基底3重項状態を示す自己集積型バイラジカル分子の合成経路の開拓を目指した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

モノラジカルの化学修飾による効果の検討については、計画通りに進行している。基底3重項化を分子設計に取り入れた研究項目については、保護基の選択などに問題点があり、目的物を得るまでに至っていない。

4. 今後の研究の推進方策

(1)基底3重項化した分子については、類似の嵩高さを有する置換基で検討しながら研究を展開する。

(2)引き続き、複素環部位の化学修飾を行い、バルク磁性を見出すのに適した置換基の探索を計算化学的手法を併用しながら検討していく。

5. 代表的な研究成果

(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3件)

① N. Matsuoka, M. Tsuchimoto, N. Yoshioka, Theoretical Study of Magnetic Properties of Oxovanadium(IV) Complex Self-assemblies with Tetradentate Schiff Base Ligands, *Journal of Physical Chemistry B*, **115** (2011) 掲載決定 査読有り

② N. Matsuoka, H. Kawamura, N. Yoshioka, Magnetic property and crystal structure of bis [N-(4-chlorophenyl) salicylidene aminato] oxovanadium (IV), *Chemical Physics Letters*, **488**, 32-37(2010) 査読有り

③ N. Matsuoka, N. Yoshioka, Electronic structures and magnetic properties of copper(II) complexes with axially coordinated nitronyl nitroxide radicals, *Polyhedron*, **28**, 1875-1879 (2009) 査読有り

[学会発表] (計17件)

① N. Yoshioka, Design of Nitroxy Radical Self-Assemblies Exhibiting Strong Magnetic Interaction, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月18日, Honolulu (U.S.A.).

② N. Yoshioka, Design and Construction of Molecular Magnetic Materials Using Open-Shell Molecules, 1st International Conference on Computation for Science and Technology, 2010年8月5日, Chiang Mai(Thailand).

③ 鹿島 直樹, 吉岡 直樹, 他, ピロール-2-ニトロニルニトロキシドラジカル及び類縁体の集積形態と低温磁気特性, 2009分子科学討論会, 2009年9月24日, 名古屋.

④ 村岡 貴梓, 須藤 信浩, 吉岡 直樹, インドールニトロニルニトロキシドの固体磁気特

性に及ぼす6位ハロゲン導入効果, 2009分子科学討論会, 2009年9月24日, 名古屋.

⑤ N. Yoshioka, et al, Control of Inter-columnar Magnetic Interaction of Indole Nitronyl Nitroxide Derivatives By Chemical Modification of Benzo-ring, 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), 2008年9月11日, Florence (Italy).