

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288038

研究課題名(和文)ヘテロスピ系による外部刺激応答型ゲル磁性体の構築

研究課題名(英文)Construction of the gel molecules based on magnetism in responsive to external stimuli

研究代表者

唐澤 悟 (KARASAWA, SATORU)

九州大学・薬学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80315100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：分子磁性体の分野は、単結晶X線回折を用いた精密な分子構造解明によって発展してきた経緯がある。そのため柔らかい構造を有するゲルを用いた分子磁性体の構築は、構造が不鮮明であるため、ほとんど例がなかった。また一次元構造を基本とするゲル中での金属スピンドウしの磁気的相互作用はそれほど強くないことが予想される。

そこで今回、比較的磁気的相互作用が大きく、構造の柔軟性を有する、有機スピと金属のスピからなるヘテロスピ系で、ゲル磁性体の構築を目指した。また、得られたゲル磁性体が、磁場などの外部刺激に応答する現象についても検討を行った。

研究成果の概要(英文)：For a long time, the field of the molecular magnetism has been developing by precise analysis of the structures for the molecules carrying the spin, using single-crystal X-ray analyses. Therefore, to construct of the gel molecules based on magnetism by using a soft materials of the gel is difficult and is rarely observed in the field of the molecular magnetism. Furthermore, the magnetic interaction between the metal within the gel expected be weaker, therefore, new strategy for the construction of the gel molecules based on magnetism is desirable.

This time, the hetero-spin system consisted of organic spins and metal spins, having the characteristic of a stronger magnetic interaction in addition to flexible structure, is designed and used for the developments of the gel molecules based on magnetism. Furthermore, the responsiveness by external stimuli such as field, using the resulting gel molecules based on magnetism, were investigated in detail.

研究分野：機能性物質科学・物理有機化学

キーワード：分子磁性 ゲル 有機スピ 外部刺激応答性

1. 研究開始当初の背景

分子磁性分野は、無機物ではなく分子性物質に着目しているのが特徴であり、如何にしてスピンを三次元的に整列させるかを焦点に発展してきた経緯がある。できるだけ多くのスピンを三次元的に平行でスピンの整列させることは、高い磁石転移温度を持つ磁性体構築へと繋がり、このことによって実用可能な材料提供へつながる。そのためには精密な分子構造解析が不可欠であり、単結晶X線回折の発展も分子磁性分野の発展を後押ししたと考えられる。このような背景の中、今までの磁性体とは性質を異にする量子磁石の発見が1990年になされた。量子磁石は三次元的なスピンネットワークとは異なり、一分子や一次元鎖などの低次元磁性体でみられ、遅い磁気緩和や寿命を持つのが特徴である。物質としては金属のスピンからのみで構成された錯体において多くの報告例があり、近年では遷移金属からLn(ランタニド)へと展開を進めている。分子設計上最も重要視されるのが磁気異方性であり、単分子や一次元などの分子内において、異方性軸が一つであることが重要で、これによって上向きと下向きの磁気モーメントに量子化され、その間にエネルギー障壁(U_{eff})が生じる。従って、異方性軸を議論するために、量子磁石においても精密な分子構造解析が不可欠である。一方我々のグループでは、金属のスピンからのみで構成された磁性体ではなく、有機のスピンと金属のスピンからなる2p-3dヘテロスピンの系を用いた分子磁性研究を続けてきている。最も特徴的な実績として、ヘテロスピン量子磁石において、金属のスピンのみからなる磁性体よりも優れた量子磁石としてのパラメータを有していたことにある。例えば有機スピン源としてジアゾ基の光照射で発生する三重項カルベンを用いた系においては、Co-カルベン環状二核錯体が、 $U_{\text{eff}} = 130\text{K}$ 、保持力 2T と非常に大きな値を有し、発表当

時は世界最大値であった。一方Ln錯体を用いた2p-4fヘテロスピンにおいても、Tb-カルベン二核錯体が $U_{\text{eff}} = 30\text{K}$ の比較的大きな値を示した。このように磁気異方性の小さな有機スピン源を用いたヘテロスピン系が優れた特徴を示したのは、磁気異方性が重要である量子磁石にとっては一見奇妙である。優れた性質を導いた要因は、磁氣的相互作用が大きいことに起因しており、金属-金属間と比べて、ヘテロスピン系の有機スピン-金属間の相互作用は大きい。このことによって量子磁石のトンネル効果を強く抑制することが可能である。

2. 研究の目的

このように分子磁性体の分野は、単結晶X線回折を用いた精密な分子構造解明によって発展してきた経緯がある。そのため溶液状態や柔らかい構造を有するゲルを用いた分子磁性体の構築は、構造が不明確であるため、ほとんど例がなかった。また一次元構造を基本とするゲル中での金属スピンどうしの磁氣的相互作用はそれほど強くないことが予想される。このような背景から金属のみのゲル磁性体の発展には限界があり、新たな方向性が求められた。そこで今回先に述べたように、比較的大きな磁氣的相互作用が大きく、構造の柔軟性を有する、有機スピンと金属のスピンからなる2p-3dヘテロスピン系で、ゲル磁性体の構築を目指した。また、得られたゲル磁性体が、磁場などの外部刺激に応答する現象についても検討を行った。

3. 研究の方法

有機スピン源の中で、三重項カルベンと比較的大きな磁氣的相互作用を生じることが可能であるため、三重項カルベンを有機スピン源とした。また三重項カルベンの熱的安定性と金属との配位を考慮して、 D_1Py_2 を有機スピン源前駆体としてゲル合成に用いた。金属錯体としてNi(II)やCo(II)と安定な錯体を形

成することが可能な二座配位子 hfpip-X を用いて、Ni or Co(hfpip-X)₂ を調整した。X 部位においては、ゲル形成を考慮し長鎖アルキル基であるヘキシル基、オクチル基を導入した (図 1)。

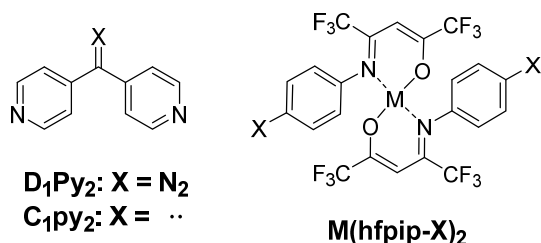


図 1 . D_1Py_2 と $M(hfpip-X)_2$ の分子構造。

D_1Py_2 と $Ni(hfpip-X)_2$ を塩化メチレンに溶解させ 1 : 1 の比率で混合することで、1 : 1 の組成を有する黄色状粉末 1 (X = ヘキシル) と 2 (X = オクチル) を得た。この粉末を様々な溶媒に溶解させてゲル化の生成を確かめた (テーブル 1)。

テーブル 1 . 様々な有機溶媒を用いたゲル化試験の結果。

Entry	溶媒	1(X = ヘキシル)	2(X = オクチル)
1	MeOH	S(h) → P	S(h) → P
2	EtOH	S(h) → P	S(h) → P
3	BuOH	I	I
4	MeCN	I	I
5	Acetone	S	S
6	MTHF	S	S
7	1,4-Dioxane	S	S
8	CH ₂ Cl ₂	S	S
9	CHCl ₃	S	S
10	AcOEt	S	S → P
11	Et ₂ O	S	S
12	n-Hexane	I	I
13	n-Hexane	S(h)	S(h) → P
14	Toluene	S(h)	S(h) → P + WG
15	10% CH ₂ Cl ₂ /EtOH	S → P	S → P
16	20% CH ₂ Cl ₂ /EtOH	G	S → P + G
17	40% CH ₂ Cl ₂ /EtOH	WG	S

それぞれ、S (溶液)、S(加熱溶液)、I (不溶)、P(析出)、G(ゲル)、WG(弱いゲル) を表す。

得られたゲルの形態観察については SEM (走査型電子顕微鏡) をもちいてファイバー構造の特徴を明らかとした。ゲルは液体と固体の両方の性質を有するため、弾性率と粘性率からそれら进行评估した。さらに分子構造については、小角散乱を用いて一次元鎖の構造を分子レベルで明らかとした。磁氣的性質については SQUID 磁束系を用いて、光照射前後の磁

化率を求めた。その際、ゲルサンプルとの対照として粉末と溶液サンプルの結果との比較を行った。

4 . 研究成果

(1) 1 と 2 を用いてのゲル化試験の結果、塩化メチレンとエタノールの混合溶媒からゲルの形成がそれぞれ確認された (テーブル 1 中エントリー 15 - 17 および図 2)。その他の溶媒については、溶液状態のままか不溶でありゲル形成を確認できなかった。

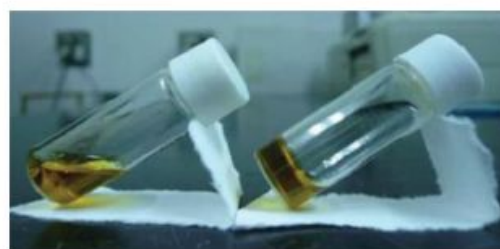
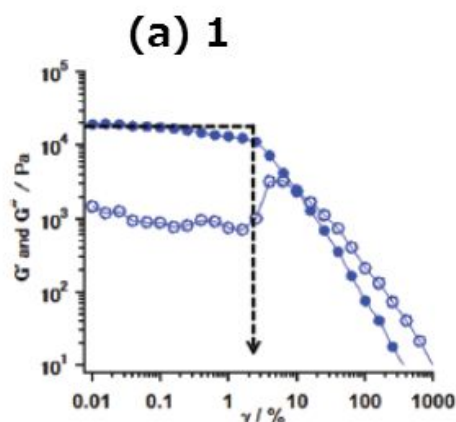


図 2. 1 のゲル化試験。左右は溶解直後の溶液とゲル化した状態をそれぞれ表す。

(2) 得られたゲルの特性を弾性率 (G') と粘性率 (G'') から求めた結果、ヘキシル基を有する 1 のほうがオクチル基を有する 2 に比べてゲルからゾルへの転移がされにくい特性を有していることが明らかとなった (図 3)。その理由はアルキル鎖の長さによっての分子のパッキングの違いに起因していると考えている。



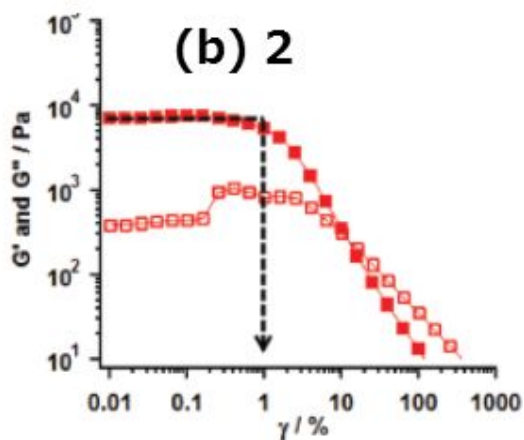


図 3. (a)1 と(b)2 のゲルの安定性、硬さ柔らかさを弾性率と粘性率から求めた。

(3)ゲルを凍結乾燥して得られたキセロゲルを用いての形態観察を SEM で、分子構造解析を X 線小角散乱から検討した。1 のキセロゲルサンプルの SEM において、一次元ファイバー構造が確認された(図 4)。長さは数 μm 以上で、幅は 200 nm 程度であった。一部ゲルに特徴的な三次元的なネットワークが観測されたものの、多くの場所でファイバーは配向されており、結晶としての性質が強いことが示唆された。

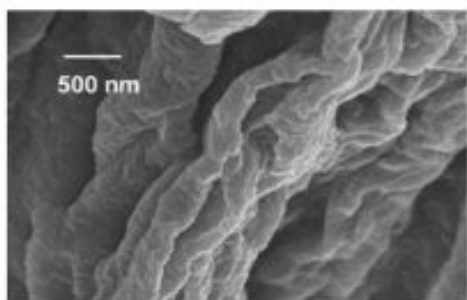


図 4. 1 のゲルを凍結乾燥によって得られたキセロゲル。

1 と 2 は D_1Py_2 と $\text{Ni}(\text{hfpip-X})_2$ が 1 : 1 の組成で交互に連結することによって一次元鎖を形成している。従って小角散乱においては、一次元鎖の幅やピッチの長さの見積もりが可能となる。その結果 1 と 2 のキセロゲルそれぞれで、周期構造に基づくピークが低角側

で観察された(図 5)。類似化合物により得られた単結晶 X 線回折結果をもとにアサインした結果、一次元鎖の 1 ピッチと幅に対応する距離が見積もられた。1 と 2 のアルキル鎖の違いに基づいたピーク観察位置(2)の明確な違いは見られなかった。

(4)得られたゲルを用いて SQUID による磁気的性質を検討した。粉末と MTHF (2 メチルテトラヒドロフラン) に溶解させたサンプルを対照群とした。粉末サンプルについて照射後三重項カルベンを発生させて得られた磁化率は、5 K に極大値を有し、磁化率

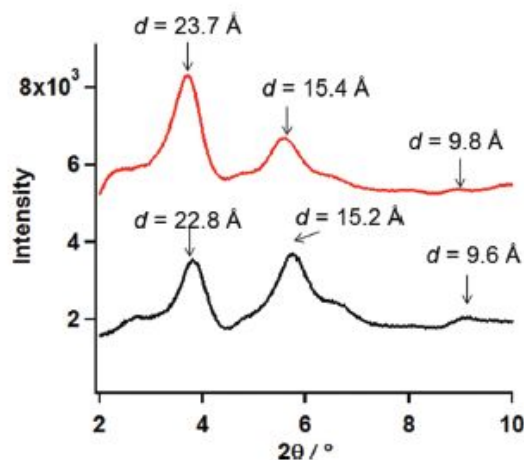


図 5. 1 (黒実線) と 2 (赤実線) のゲルを凍結乾燥によって得られたキセロゲルを使った X 線小角散乱。

$12.6\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ であった(図 6 青四角)。ゲル中では粉末サンプルと同様な磁気挙動であり、6 K に極大値 $12.6\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ を示した(図 6 赤丸)。この値と磁化率の温度依存性の傾きから一次元鎖内での相間長を求めた結果、約 5 ユニットの磁气的結合が生じていることが明らかとなった。一方溶液中では、低温下での磁化の増大は観測されなかったことから、一次元鎖形成が疑われた(図 6 黒色三角)。

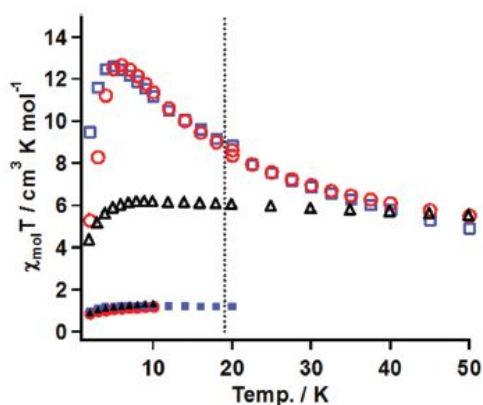
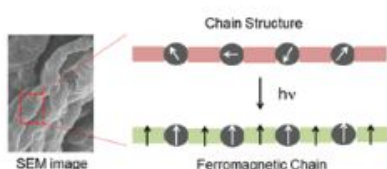


図6. 1のゲル(赤) 粉末(青)と溶液(黒) サンプルの光照射前(塗りつぶし)と光照射後(ブランク)の磁化率の温度依存性。

以上、得られたゲル、粉末と溶液サンプルの光照射後の磁気挙動から、それぞれの条件における構造体及びスピン状態を予想し、図7に示した。粉末とゲル中では、得られた一次元鎖内において約5ユニットの磁氣的結合が生じており、ニッケルのスピンと光照射で発生した三重項カルベンのスピンは強磁性的に相互作用していた(図7a)。一方溶液中では、三重項カルベンとニッケルのスピンは強磁性的に相互相するものの、一次元鎖構造を有しておらず、磁化率の温度依存性が小さかったことから図7bに示すように環状構造を有していることが示唆された。以上のことから今回、ゲルで初めて強磁性的に磁氣的相互作用する系を見出した。またゲル中の一次元鎖内で5ユニットの磁氣的相互作用が生じる現象は大変興味深く、このことは我々のヘテロスピ系によってはじめて見出したと考える。すなわち、三重項カルベンとニッケルが強く磁氣的相互作用していることに起因する。本成果は *Inorg. Chem. Front*, 2015, 2, 917-926 で発表した。

(a)



(b)

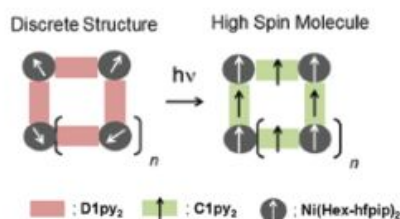


図7. 1のゲル中、粉末中と溶液中の予想分子構造とスピン状態。

今回の知見を踏まえ、今後は以下の展開を狙っている。1) より磁氣的相互作用が強くなる有機スピンの合成、2) Lnを用いて強い磁気異方性の獲得、3) 遷移金属に比べて結合サイトの数が多いLnを用いての安定な磁性ゲルの構築、これらを達成することによって、外部刺激に対して十分満足に応答する分子磁性ゲルを構築していきたい。

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 10 件)

Kensuke. Murashima, Satoru Karasawa, Kenji Yoza, Yuji Inagaki and Noboru Koga 3- and 4-(-diazobenzyl) pyridine-N-oxides as photo-responsive magnetic couplers for 2p-4f heterospin systems: formation of carbene-Tb^{III} and carbene-Dy^{III} single-molecule magnets *Dalton Trans.* **2016**, 45, 7067-7077. DOI:10.1039/C6DT00420B.

Hiraku Ogawa, Koya Mori, Kensuke Murashima, Satoru Karasawa, and Noboru Koga One-, Two-, and Three-Dimensional Heterospin Complexes Consisting of 3d Metal Ions, 4-(N-tert-Butyloxylamino)pyridine (4NOpy), and Dicyanamide ion (DCA);

Crystal Structures and Magnetic Properties of $[M^{II}(4NOpy)_x(DCA)_y(CH_3CN)_z]_n$: $M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu, \text{ and } Zn$, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 717-728. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02159.

Koya Mori, Rumi Eguchi, Satoru Karasawa, Noboru Koga, Diazopyridine-Ni(II) Complexes Exhibiting Intra-Chain Ferromagnetic Interaction After Irradiation: Formation of Magnetic Gel, *Inorg. Chem. Front*, **2015**, *2*, 917-926, DOI: 10.1039/C5QI00109A.

Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, Noboru Koga, Heterospin Single-Molecule Magnet Behaviors after Irradiation of Polymorphous 2:2 Cyclic Diazo-Cobalt(II) Complexes, *Inorg Chim. Acta*, **2015**, *428*, 57-64. DOI : 10.1016/j.ica.2015.01.025.

Satoru Karasawa, Kimihiro Nakano, Daisuke Yoshihara, Noriko Yamamoto, Jun-ichi Tanokashira, Takahito Yoshizaki, Yuji Inagaki, Noboru Koga, Magnetic Properties of 1:2 Mixed Cobalt(II) Salicylaldehyde Schiff-Base Complexes with Pyridine Ligands Carrying High-Spin Carbenes (Scar = 2/2, 4/2, 6/2, and 8/2) in Dilute Frozen Solutions: Role of Organic Spin in Heterospin Single-Molecule Magnets *Inorg Chem.* **2014**, *53*, 5447-5457. DOI :10.1021/ic403074d.

Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, Noboru Koga Magnetic behavior of cobalt (II) complex chains connected with a 1,3-phenylenebis (4-pyridylcarbene) magnetic coupler, *Polyhedron*, **2013**, *66*, 194-200. DOI :10.1016/j.poly.2013.04.006.

〔学会発表〕(計 10 件)

村島 健介・唐澤 悟・古賀 登ビスジアゾ化合物を用いた複核希土類錯体の構造と光照射前後の磁性, 第 6 5 回錯体化学討論会 奈良女子大学 2016 年 9 月 21 日 -23 日

Kensuke Murashima, Satoru Karasawa, Noboru Koga Crystal structures and magnetic properties of photoresponsive 2p-4f heterospin complexes 2015 PacifiChem (Honolulu, Hawaii 15th-20th 2015)

Satoru Karasawa, Noboru Koga Magnetic properties of heterospin single-molecule magnets (SMMs) in frozen solution: Roles of Stotal value in SMMs 2015 PacifiChem (Honolulu, Hawaii 15th-20th 2015)

Koya Mori, Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, Noboru Koga Preparations, molecular structures, and magnetic properties of photoresponsive cyclic dinuclear Mn^{II} , Fe^{II} , and Ni^{II} complexes in heterospin systems. 2015 PacifiChem (Honolulu, Hawaii 15th-20th 2015)

森 昂也、唐澤 悟、古賀 登 ヘテロスピン鉄錯体の構造と光照射前後の磁性 第 96 回日本化学会春季年会 (京田辺市、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 24 日)

〔その他〕

ホームページ等

<http://gousei.phar.kyushu-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

唐澤 悟 (KARASAWA, Satoru)

九州大学大学院薬学研究院・准教授

研究者番号 :

80315100