

研究種目： 若手研究 (B)

研究期間： 2007~2008

課題番号： 19750116

研究課題名 (和文) 超分子的アプローチにより配向した単分子磁石の構築

研究課題名 (英文)

Magnetic Properties and Molecular Structures of Single-molecules Magnets Consisting of Supramolecule Interaction

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

研究成果の概要：

有機スピン源とコバルトイオンの強磁性的相互作用から成るヘテロスピン単分子磁石を超分子的なアプローチに従って分子配向させ、その分子構造と磁氣的性質を明らかとすることを目的とした課題研究であった。(1) 単核単分子磁石の系においては、高高い置換基を導入することでの立体効果若しくはファンデルワールス力の効果により、初めて結晶状態でヘテロスピン単分子磁石の構築に成功した。(2) 疎水性アルキル置換基に焦点を絞り様々なコバルト一次元鎖錯体を構築し、構造と磁気測定を行った結果、アルキル基の伸張と共に分子間の疎水性相互作用が確認された。今後磁氣的相互作用と分子間の構造との相関関係を明らかとする。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：単分子磁石、超分子、コバルト、ヘテロスピン、置換基効果

1. 研究開始当初の背景

報告者のグループでは、ヘテロスピン単核単分子磁石を構築してきた。以前までの報告によると、単分子磁石構築のためには、大きな磁気異方性を持つ金属が強く磁氣的相互作用して得られる高スピン多核クラスターとなる必要性があった。そこで報告者のグループでは今までに報告例の無い特異なアプローチを考案し、磁気異方性をほとんど持たない有機化合物のスピンとコバルトイオンとのコンビネーションによる単分子磁石構築を目指し、実現した。この単分子磁石は、金属を1つしか持たない単核錯体、光を照射する事で磁石となる光応答性

という斬新な特徴を持つ磁石であった。また、単分子磁石は分子間に磁氣的相互作用を持たないことが必要であるため、得られたディスクリート錯体を溶液中に分散させた系での実験系で磁気測定・吸収スペクトルによる構造決定等を行っていた。これらの溶液系において得られた成果として、今までに報告例のない大きな活性化エネルギー障壁 U_{eff} を持つ単分子磁石の構築に成功し、これら分子の固体結晶中での磁氣的挙動に興味を持たれた。更に、超分子的結合即ち弱い分子間力によりこれらのヘテロスピン錯体を結合若しくは相互作用させ、その磁氣的性質の変化やその他物性を調査す

ることは今後の展開、一例として多次元性錯体構築を目指した場合必要であった。

2. 研究の目的

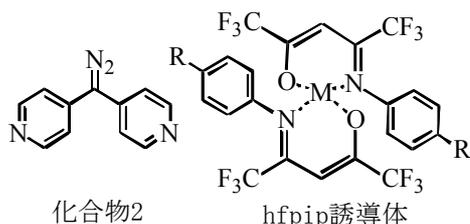
(1) 固体状態でのヘテロスピ単分子磁石を構築することは、一軸性の異方性を特徴とする単分子磁石の性質を考慮した場合、非常に重要な知見が得られることが予想される。従ってスピンの大きな有機スピン配位子を如何にして隣の分子との間に磁氣的相互作用を生じさせない「孤立した系」を作り出すかが鍵となる。一般的に立体的嵩高さを利用し、分子間近接を排除する試みはなされているが、嵩高い置換基の疎水性基とみなし、置換基間のファンデルワールス力を利用し、分子を集合化させ且つ磁氣的相互作用の無い状態を作り出せる可能性を期待した。この方法は、超分子的なアプローチにより分子を配向させることに繋がり、今回主として超分子的アプローチによる配向を目的に試験研究を試みた。

(2) また単分子磁石自体の配向実験をベースに、単分子磁石を連結した一次元錯体に焦点を絞り、長鎖アルキル疎水性置換基を導入した一次元錯体分子を構築した。この事により、一次元鎖間の超分子的相互作用を持つヘテロスピ一次元鎖系の構築が可能となり、構造・磁氣的性質を詳細に検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 単核ディスクリット単分子磁石を用いたアプローチでは、アミノキシルを有機ラジカルとして用いて、嵩高くスピン分極の小さい置換基 *tert* ブチル基を導入した有機ラジカル化合物 1 とコバルトチオシアネート、コバルトイソシアネートとを混合し、4 : 1 の組成を持つヘテロスピ錯体を構築した。その構造解析、SQUID 磁束計を用いた磁氣的性質を明らかとした。

(2) 一次元鎖系では、ジピリジルジアゾメタン 2 を基盤架橋型配位子として用い、ヘキサフルオロアセチルアセトンから合成したイミノ骨格を持つ hfpip 誘導体を準備しコバルト錯体とした後、2 と hfpip 誘導体を混合する事で、様々なアルキル基を持つ 2 とコバルト hfpip 誘導体が交互に連結した一次元鎖構造の錯体を得た。これらについても同様に、X 線結晶構造解析、磁気測定を行った。



4. 研究成果

(1) 化合物 1 とコバルトイオンで得られた単核錯体の X 線結晶構造解析を行った結果、Z 軸に対アニオンが、XY 平面にピリジル基が結合したコンプレクス型オクタヘドラル錯体 3、4 が得られた (図 1)。これらの磁氣的測定を行った結果、いずれも交流磁化率の温度依存性から、虚部の周波数依存性が確認され (図 2)、更にチオシアネートが対アニオンの化合物 3 に比べて、イソシアネートが対アニオンの化合物 4 の方が、活性化エネルギー障壁が大きいことが明らかとなった。これらのことから、結晶状態で初めて単核単分子磁石の構築を明らかにすることが出来た。活性化エネルギー障壁の挙動は、以前に報告している溶液状態と同様の傾向であることから、対アニオンの配位子場の影響が大きさに関与していることが確かめられた。また、分子間の構造解析より、分子同士は十分な距離で分散しており、分子間の磁氣的相互作用はない若しくは極端に弱いことが示唆された。嵩高い置換基 *tert* ブチル基の配向性効果は、超分子的な役割よりも立体的な嵩高さとして効果が表れていると考えている。

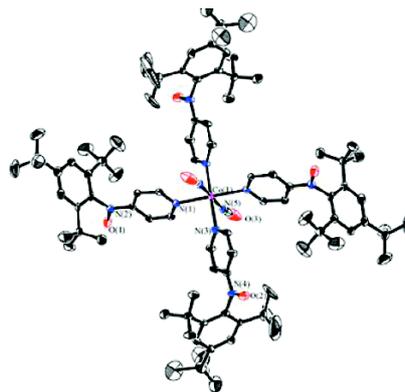


図 1: 化合物 4 の X 線結晶構造解析

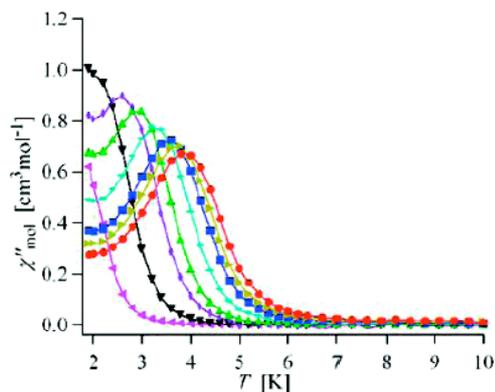


図 2: 化合物 4 の周波数に依存した交流磁化率の周波数の温度依存性

2) 化合物 2 と *i*-プロピル基、ヘキシル基、オキチル基、ドデシル基を持つコバルト hfpip 誘導体を 1 : 1 で混合することで、それぞれ化合物 5、6、7、8 を単結晶として得た。X 線解析の結果 (図 3)、5-7 は構造解析がされ、一次元鎖構造を持つ事が明らかとなった。長鎖アルキル置換基を持つ 6、7 は、一次元鎖間に疎水結合を生じる形で配向していることが確認された。

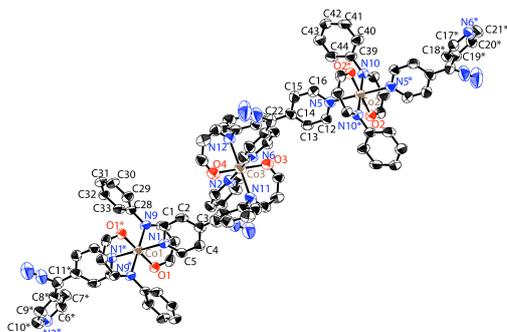


図 3 : 化合物 7 の X 線結晶構造解析 (オキチル基と CF3 基は簡略化のため省略)

これらの照射後、三重項カルベンを発生した後の磁気測定から、置換基に依存した磁気挙動が確認された。ヘキシル体は、アルキル基が比較的長いにも関わらず、磁化率の値は大きく成らず、一方それよりも長い 7、8 及び 5 は、一次元鎖内で十分に電子スピンの整列した一次元鎖磁石の様子が確認された。このように、置換基によって大きく磁気的挙動が変化したことについては現在検討中である。

また、ニッケルを用いた hfpip 誘導体で興味深い挙動が確認された。ヘキシルタイプの誘導体において、エタノール/塩化メチレン混合溶媒中でゲル化が確認された (図 4)。このように、連結型配位子を用いた金属錯体においてゲル化する事は非常に珍しく、十分に超分子的相互作用が一次元鎖間で有効に働いていることを示唆する結果であった。

今後より詳細に超分子的アプローチの評価を行う予定である。

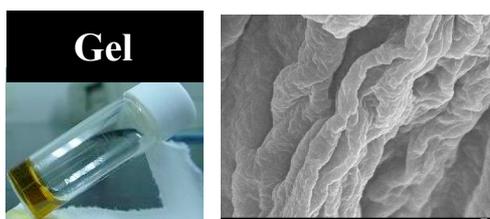


図 4 : ニッケル化合物のゲル化と SEM 画像 (一次元鎖間の相互作用によりファイバー構造を形成した)

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 6 件)

1) Hayashi, H., Karasawa, S., Tanaka, A., Odoi, K., Chikama, K., Kuribayashi, H., and Koga, N Water-proton Relaxivity of Hyperbranched Polymers Carrying TEMPO Radicals *Mag. Reson. Chem*, 47, 201-204, 2009

査読あり

2) Hiroyuki Hayashi, Satoru Karasawa, and Noboru Koga, Molecular Structure and Magnetic Properties of 1-Ethyl-2-(1-oxyl-3-oxo-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)-3-methylimidazolium Arylcarboxylates and Other Salts, *J. Org. Chem*, 73, 8683-8693. 2008

3) Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, and Noboru Koga, Cyclic Single-molecule Magnet in Heterospin System, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10460-10461, 2009

査読あり

4) Shinji Kanegawa, Satoru Karasawa Masataka Maeyama, Motohiro Nakano and Noboru Koga, Crystal Design to Monometallic Single-molecule Magnets Consisting of Cobalt-Aminoxyl Heterospins, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3079-3094, 2008

査読あり

5) Satoru Karasawa, Daisuke Yoshihara, Na tsuki Watanabe, Motohiro Nakano, and Noboru Koga, Formation of Monometallic Single-molecule Magnets with *S* value of 3/2 in Diluted Frozen Solution, *Dalton Trans*, 1418-1420, 2008

査読あり

6) Yuichiro Sato, Hiroyuki Hayashi, Manami Okazaki, Mariko Aso, Satoru Karasawa, Shoji Ueki, Hiroshi Suemune, and Noboru Koga, Water-proton Relaxivities of DNA Oligomers Carrying TEMPO Radicals, *Mag. Reson. Chem*, 46, 1055-1058, 2008

査読あり

[学会発表] (計 18 件)

1) 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, イミン型二座配位子を持つ Co(II)錯体を用いた光応答型ヘテロスピ化合物の磁気的性質, 第 58 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 20 日~22 日, 金沢大学

2) 渡邊健朗・金川慎治・唐澤 悟・古賀 登, ビスピリジルアミノキシル金属錯体の合成と磁気的性質, 第 58 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 20 日~22 日, 金沢大学

- 3) 本田 賢・金川慎治・唐澤 悟・古賀 登,ピリジル基を2つ持つ架橋型ビラジカルの合成とその磁氣的性質,第19回基礎有機化学討論会,2008年10月3日~5日,大阪大学
- 4) 江口瑠美・唐澤 悟・古賀 登,長鎖アルキル基を導入した光応答型一次元コバルト錯体の合成とその照射後の磁氣的性質,第19回基礎有機化学討論会,2008年10月3日~5日,大阪大学
- 5) 増本知里・渡邊奈月・唐澤 悟・古賀 登,ジアゾ基で連結された単座—三座配位子の合成とその金属錯体の照射後の磁氣的性質,第19回基礎有機化学討論会,2008年10月3日~5日,大阪大学
- 6) 林 寛幸・唐澤 悟・古賀 登,自己集積化能を有する水溶性ラジカルの合成及びその水プロトン緩和能の評価,第19回基礎有機化学討論会,2008年10月3日~5日,大阪大学
- 7) 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登,光応答型ヘテロスピンの環状複核単分子磁石の構造と磁氣的性質に対する置換基効果,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学
- 8) 岡崎麻奈実・佐藤雄一郎・唐澤 悟・古賀 登,高い水プロトン緩和能を目指したスピラベル化オリゴヌクレオチドの構築,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学
- 9) 増本知里・田中智康・岡崎麻奈実・唐澤 悟・古賀 登,有機スピン源を塩基部に直結したオリゴヌクレオチドの合成とその緩和能評価,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学
- 10) 渡邊健朗・金川慎治・唐澤 悟・古賀 登,ビスピリジルアミノキシルとその金属錯体の磁氣的性質,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学
- 11) 江口瑠美・唐澤 悟・古賀 登,長鎖アルキル基を導入した光応答型一次元錯体の合成とその照射後の磁氣的性質,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学
- 12) 唐澤 悟・古賀 登,一次元鎖構造を有するヘテロスピニコバルト錯体の構造と照射後の磁性,日本化学会第89春季年会,

2009年3月26日~30日,日本大学

13) 林 寛幸・唐澤 悟・古賀 登,自己集積化能を有する水溶性ラジカルの構造及び磁氣的性質,日本化学会第89春季年会,2009年3月26日~30日,日本大学

14) S. Kanegawa, S. Karasawa and N. Koga, Preparation of *N,N*-bis(4-pyridyl)aminoxyl as a novel bridging ligand carrying organic radical, and formation of 1D- and 2D- coordination polymers in Co(II)-aminoxyl heterosupin system, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets, September 21-24, Florence Italy

15) S. Karasawa and N. Koga, Preparation and magnetic properties of heterosupin chain complexes consisted of organic spin and cobalt ion, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets, September 21-24, Florence Italy

16) H. Hayashi, S. Karasawa, A. Tanaka, K. Odoi, K. Chikama, H. Kuribayashi and N. koga, Preparation of hyperbranched polymers carrying TEMPO radicals and their relaxivities, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets, September 21-24, Florence Italy

17) 唐澤 悟・林 寛幸・田中章博・大土井啓祐・近間克己・栗林秀人・古賀 登, TEMPOラジカルを持つハイパーブランチポリマーの合成とその水プロトン緩和能,第47回電子スピンサイエンス学会年会,2008年10月1日~3日,九州大学

18) 岡崎麻奈実・佐藤雄一郎・唐澤 悟・古賀 登,有機スピン結合型オリゴヌクレオチドの合成とその水プロトン緩和能,第47回電子スピンサイエンス学会年会,2008年10月1日~3日,九州大学

〔図書〕(計1件)

林 寛幸,佐藤 雄一郎,唐澤 悟,古賀 登,有機スピン MRI 造影剤の開発,機能材料,28巻,62-67,2008

〔その他〕

ホームページ等

<http://210.233.60.66/~gousei/>

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