

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 12日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750131

研究課題名（和文） 磁場応答性を目指したヘテロスピングル磁石の構築

研究課題名（英文） Preparations and Magnetic Properties of Heterospin Gel Magnets Introduced the Responsibility by External Field

研究代表者

唐澤 悟（KARASAWA SATORU）

九州大学・薬学研究院・准教授

研究者番号：80315100

研究成果の概要（和文）：

有機スピン源と金属のスピンを用いて得られるヘテロスピンは、分子磁性体構築に有効な手段である。今回、外部刺激の一種である外部磁場を用いて、得られた磁性体の磁氣的性質のオンオフのスイッチングを目指した。スイッチングを達成するために、固体と溶液状態の中間に位置する超分子化合物の一種であるゲルに着目し、ヘテロスピングル磁性体による磁氣的性質を検討した。その結果、我々が分子設計した有機スピン源とニッケルイオンからなるヘテロスピん一次元鎖錯体から、小さいながらも外部磁場オンオフ間で磁化率の差が見出された。

研究成果の概要（英文）：

Heterospin system consisting of the organic spin source and metal ion is one of the powerful and useful methods for construction of the molecule-based magnets. Recently, we succeeded in preparing of the single-molecule magnets by using this heterospin system. This time, the switching system of responsibility by external field for the molecule-based magnet is planned and carried out by using the heterospin gel magnet.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：超分子磁性体

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子磁性体・ヘテロスピん系・超分子・ゲル・外部磁場応答性

## 1. 研究開始当初の背景

有機スピン源と遷移金属のスピン源が磁氣的相互作用することで得られるヘテロスピん系は、様々な磁性体を構築するための有効なアプローチの一つである。近年我々のグループでは、ヘテロスピん系を用いて単分子磁石を構築し、今まで報告のあった金属のみで得られた単分子磁石よりも優れた磁氣的性質を持つことを報告している。これらヘテロスピん単分子磁石の磁氣的性質は、結晶状態および溶液状態中での閉鎖系分子（ゼロ次

元）の磁氣的性質を示したものであり、単分子磁石を一次元、二次元や三次元に連結させた集合体を得ることで、今まで報告例のない新たな分子磁性体の構築が期待される。特に、固体状態と溶液状態の中間に位置する分子集合体の一つである「ゲル状態」で、ヘテロスピん磁性体がどのような磁氣的性質となるか興味を持たれた。

## 2. 研究の目的

ゲルとは、一次元鎖構造を有するナノファイ

バーが三次元ネットワークを形成することによって得られる超分子化合物の代表的な構造体である。この構造体は、比較的弱い分子間相互作用によって形成されているため、磁氣的に強い相互作用を必要とする分子磁性体と関連させた研究はほとんど行われていないのが現状である。そこで今回、我々の開発したヘテロスピン系の分子設計を利用した方法で、強い磁氣的性質を持つゲル磁性体の構築ならびに、得られたゲル磁性体の外部磁場応答性に関する基礎研究を行うこととした。

### 3. 研究の方法

ゲル構築のための一般的な分子設計は、平面性分子に長鎖アルキル鎖を連結させるアプローチである。この方法によって分子は、平面どうしの $\pi\pi$ 相互作用、アルキル基どうしの疎水性相互作用が分子間で働きその結果、集合体を形成し、ゲル状態が得られるのである。我々は上記の方法を改善し、有機スピン源を持つジピリジル化合物 **N0py2** および有機スピン源前駆体であるジピリジルジアゾ化合物 **N2py2** をそれぞれ、長鎖アルキル鎖を持つ遷移金属錯体 **M(hfpip)<sub>2</sub>** と 1:1 の比で混合することによって有機スピン源と金属が交互に結合したヘテロスピン一次元鎖を得る。この一次元鎖を用いて、ゲル化、SQUID (Super Quantum Interference Device) 磁束計を用いた磁氣的性質と外部磁場応答性についての検討を行った (図1)。

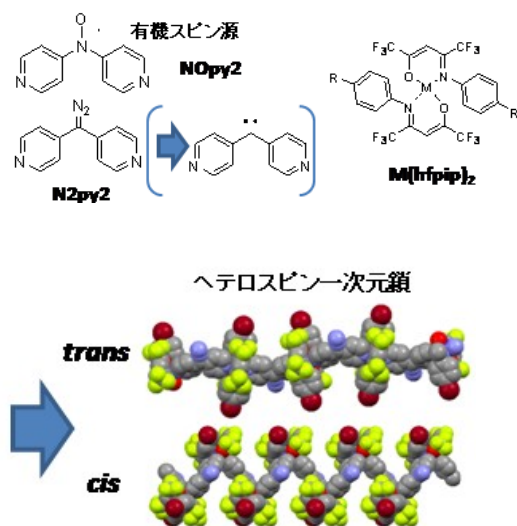


図1：ヘテロスピン一次元鎖を用いたゲル磁性体構築法

### 4. 研究成果

#### 1) **N0py2** を用いたコバルト錯体

**N0py2** を下記のスキームに従って合成し、溶液中でのESR (Electron Spin Resonance) 測定を行った (図2)。その結果、十分なスピン

がピリジル基上に観測されたことから、得られる一次元鎖中での有機スピン源と金属のスピンは十分な強さで磁氣的相互作用することが予想された。

#### スキーム (**N0py2** の合成ルート)

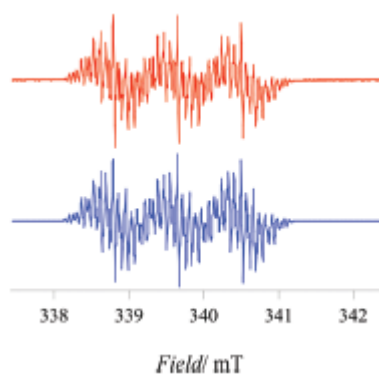
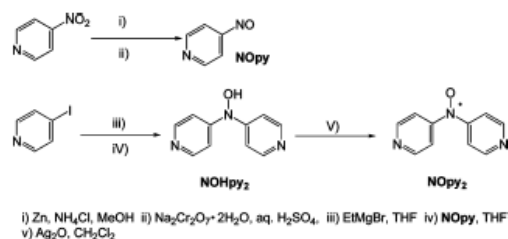


図2：**N0py2** のトルエン中でのESR スペクトルとそのシミュレーション (Xバンド)

得られた **N0py2** とフェニル基に様々な置換基を導入した **Co(hfpip)<sub>2</sub>** とを混合することによって、8種類のヘテロスピンコバルト錯体の構築に成功した。それぞれの錯体について単結晶構造解析により分子構造を明らかにすることができた。置換基の種類によって **N0py2** のピリジル基がコバルトイオンに対してシスまたはトランスに配位した一次元鎖構造を有する錯体を作り分けることが出来た (図3)。

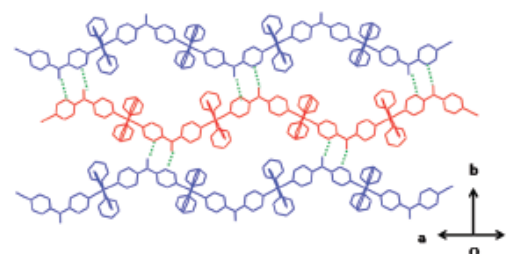


図3：**[Co<sup>II</sup>(hfpip)<sub>2</sub> N0py2]<sub>n</sub>** 一次元鎖錯体のX線結晶構造解析 (置換基はH)

これらの一次元鎖錯体を用いて磁化率の測

定を行った結果 (図 4)、 $\text{N0py2}$  とコバルトイオンは一次元鎖中で強磁性的な相互作用をしており、その交換相互作用  $J/k_B$  は約 10 ケルビン程度であった。また、5 ケルビン以下の温度で、遅い磁気緩和が観測されたことから、この一次元鎖錯体は量子ナノ磁石であることを明らかとした。この研究成果は、報告論文リスト 1 に発表した。また今回見積もられた有機スピン源とコバルトイオンとの交換相互作用の値は、ゲル構造を形成した際に十分な大きさの磁氣的相互作用であると考えられ、次に  $\text{Co}(\text{hfpip})_2$  の金属の種類やフェニル基上にアルキル置換基を導入することによって、ゲル磁性体の構築を試みた。錯体の平面性が高いことが知られているニッケル (II) を用いて検討した結果、流動性の高い液体は得られたものの、不完全なゲル状態であった。またフェニル基に長鎖アルキル鎖を導入した化合物は、一次元鎖の構築に至っておらず、今後新たな分子設計およびゲル構築法の検討が必要であった。

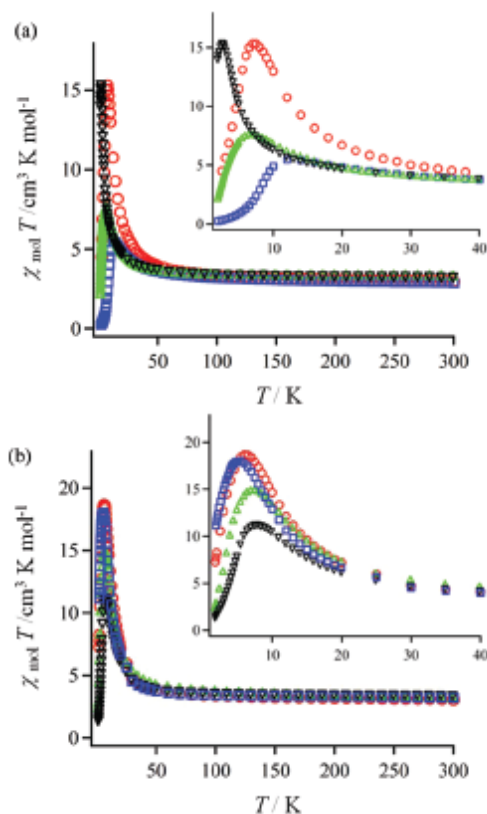


図 4 :  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfpip})_2 \text{N0py2}]_n$  一次元鎖錯体の磁化率の温度依存性 (シス錯体 (a), トランス錯体 (b))

## 2) $\text{N2py2}$ とコバルトイオンを用いたヘテロスピン錯体

$\text{N2py2}$  とフェニル基上にプロモ基を導入した  $\text{Co}(\text{hfpip-Br})_2$  とを混合することで、コバルトイオンにピリジル基がシスまたはトラン

スに配位した一次元鎖錯体  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfpip-Br})_2 \text{N2py2}]_n$  を得た。これらの一次元鎖を照射し、磁氣的測定を行った結果、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfpip})_2 \text{N0py2}]_n$  と同様に遅い磁気緩和が観測され、さらに磁化のヒステレシスを 4 ケルビン以下で観測した (図 5)。温度を変化して測定を行ったところ、ヒステレシスの保持力、残留磁化が温度に依存し、量子ナノ磁石に特徴的な磁気挙動を観測した。

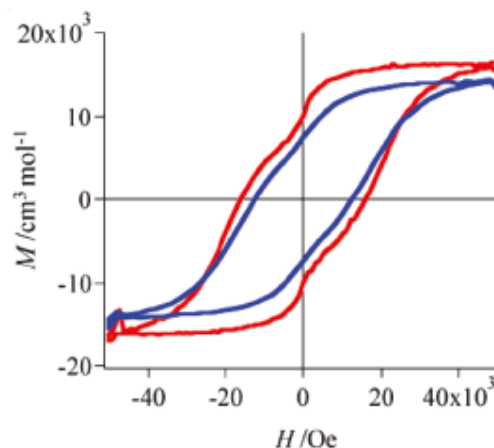


図 5 :  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfpip-Br})_2 \text{N2py2}]_n$  のシス型 (赤) とトランス型 (青) の照射後の 1.9 ケルビンでの磁化のヒステレシス (履歴現象)

この研究成果は報告論文リスト 5 に発表した。

## 3) $\text{N2py2}$ とニッケルイオンを用いたヘテロスピン錯体のゲル化挙動

$\text{N2py2}$  とフェニル基上にヘキシル基を導入した  $\text{Ni}(\text{hfpip-Hex})_2$  とを混合し、1 : 1 の組成を持つ粉末状の錯体を得た。この粉末をエタノール中 20 mM の濃度で溶解させた後、4 °C で静置した結果、ゲル状サンプルの生成を倒立法により確認した。このゲルを凍結乾燥させキセロゲルとし走査型電子顕微鏡 (SEM) で形態観察した結果、数マイクロの幅を持つ一次元ファイバーであることを確認した。このことから得られた錯体は、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{hfpip-Hex})_2 \text{N2py2}]_n$  の一次元鎖錯体であることが示唆された (図 6)。また、ゲルサンプルの磁氣的性質を調べた結果、照射後に発生した有機スピン源の一種である三重項カルベンと、ニッケルイオン (II) は、一次元鎖内で強磁的に相互作用した。この有機スピン源とニッケルイオンとの磁氣的相互作用の大きさは、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfpip})_2 \text{N0py2}]_n$  錯体よりも強いことが示唆された。以上の結果から、今回初めて一次元鎖内で強い磁氣的相互作用を持つ分子磁性ゲルの構築に成功した (未発表)。

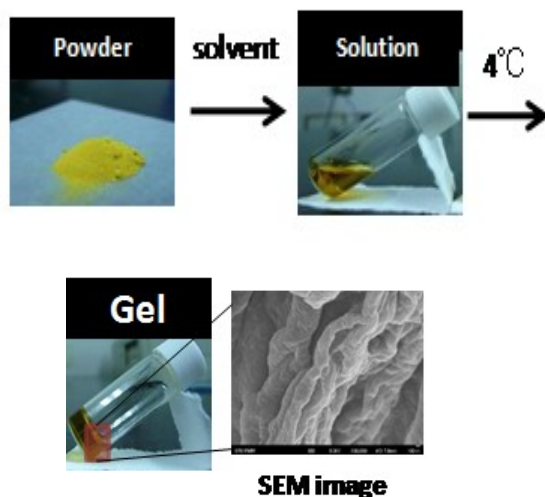


図6：[Ni<sup>II</sup>(hfpip-Hex)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>py<sub>2</sub>]<sub>n</sub>一次元鎖錯体のゲル化挙動（粉末→溶液→ゲル）とキセロゲルのSEM写真

#### 4) N<sub>2</sub>py<sub>2</sub> とニッケルイオンを用いたヘテロスピリン錯体の外部磁場応答性

得られたヘテロスピリンニッケル錯体を用いて、外部磁場応答性について実験を行った。方法は、外部磁場（1 テスラ）オンとオフの状態でそれぞれゲルサンプルを SQUID 中にセットし凍結させ、照射後の磁化率の変化を観察した。その結果、小さい差ながらも外部磁場オンのときに大きな磁化率が観測された。この結果は、流動性を保っているゲル状態では外部磁場による刺激によって分子は安定な状態へ動き、それはスピリンが外部磁場に揃うことが引き金になる。そのアウトプットとして磁化率の差として観測されたと考えている（未発表）。

#### 5) まとめ

今回、有機スピリン源と金属スピリン源を用いたヘテロスピリン系により、ゲル磁性体を構築することならびに外部磁場応答性を見出すことを目的に研究を行った。ジピリジル型有機スピリン源を用いることで、目的とするゲル磁性体が構築でき、ゲル構造体の一次元鎖内で強い磁氣的相互作用を確認した。この磁氣的相互作用は今までの報告例のなかで最も大きな磁氣的相互作用であった。また、外部磁場応答性については、小さいながらも外部磁場オンオフで磁化率の差が見出され、スイッチングの可能性を期待させる。今後の展望として、磁気異方性のより大きな金属を用いることによって、外部磁場オンオフでの磁化率の差を大きくし（絶対値を大きくする）、外部磁場スイッチング機能をゲル磁性体から構築していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕（計 6 件）

1. Kensuke Murashima, Takeaki Watanabe, Shinji Kanegawa, Daisuke Yoshihara, Yuji Inagaki, Satoru Karasawa, and Noboru Koga Preparations, Crystal Structures, and Magnetic Properties of *N,N*-Dipyridylaminoxyl as a New Magnetic Coupler and Its 1-D Cobalt(II) Chains *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4982–4993.
2. Hiroyuki Hayashi, Kengo Ohkubo, Satoru Karasawa, and Noboru Koga, Assemblies of Functional Small-Sized Molecules Having 4-Amio-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl Responsive to Heat and pH in Water and Their Water Proton Relaxivities, *Langmuir*, **2011**, *27*, 12709–12719.
3. Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, and Noboru Koga Heterospin Single-molecule Magnets with Extra-large Anisotropic Barrier *Polyhedron*, **2011**, *30*, 3211–3217.
4. Satoru Karsawa, and Noboru Koga, Magnetic Properties after Irradiation of 1: 4 Complexes Consisting of CoX<sub>2</sub>; X = NCS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and NCO<sup>-</sup>, and Phenylpyridyldiazomethane in Dilute Frozen Solutions: Axial Ligand Effect in Heterospin Single-molecule Magnets, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5186–5195.
5. Satoru Karsawa, and Noboru Koga, Magnetic Behaviors of Heterospin Chains Consisting of Cobalt(II) Complexes and Dipyridylcarbenes *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2055–2057.
6. Masatoshi Ishida, Satoru Karasawa, Uno Hidemitsu, Fumito, Tani, Yoshinori Naruta, Protonation-Induced Formation of a Stable Singlet Biradicaloid Derived from a Modified Sapphyrin Analogue, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5906–5909.

#### 〔学会発表〕（計 14 件）

1. 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, 異なる結晶構造を持つ光応答型ヘテロスピリン環状複核錯体の構造と磁氣的挙動の比較, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月29日大阪国際交流センター（大阪府）
2. Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa and Noboru Koga, Construction of Photoresponsive Cyclic Single-Molecule Magnets in Heterospin Systems, The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, October 8, 2010 Beijing (China).



3. Satoru Karasawa and Noboru Koga, Magnetic Properties of Heterospin One-dimensional Complexes, The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, October 8, 2010 Beijing (China).
4. Satoru Karasawa and Noboru Koga, Construction of Heterospin 1-D Complexes with a Slow Relaxation of the Magnetization, Pacific Chem December 18, 2010, Honolulu, Hawaii (USA).
5. Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa and Noboru Koga, Structures and Magnetic Properties in Photoresponsive Heterospin Dinuclear Single-molecule Magnets Having Various Substituents, Pacific Chem, December 19, 2010, Honolulu, Hawaii (USA)
6. 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, 高スピン磁気カップラーにより連結されたヘテロスピニコバルト一次元錯体の磁氣的性質, 第 91 日本化学会春季年会(開催は中止されたが発表は認められた) 2011 年 3 月 29 日, 神奈川大学 (神奈川県)
7. 村島健介・唐澤 悟・古賀 登, *N, N*-ジ(4-ピリジル)アミノキシルを用いたヘテロスピ金属錯体の構築と磁氣的性質, 第 91 日本化学会春季年会(開催は中止されたが発表は認められた) 2011 年 3 月 29 日, 神奈川大学 (神奈川県)
8. 村島健介・渡邊健朗・吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, ジピリジルアミノキシルを用いたヘテロスピ一次元コバルト錯体の構造と磁氣的性質, 第 61 回錯体化学討論会, 2011 年 9 月 17 日岡山理科大学 (岡山市)
9. 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, 光応答型ヘテロスピニコバルト複核および一次元鎖錯体の構造と磁氣的性質, 第 61 回錯体化学討論会, 2011 年 9 月 17 日, 岡山理科大学 (岡山市)
10. Satoru Karasawa, Daisuke Yoshihara, Noboru Koga, Molecular Structures and Magnetic Properties of Heterospin Magnets Consisting of Organic Radical and Metal Ion, MDF International Workshop (招待講演), 2011 年 10 月 8 日梅田スカイビル (大阪市)
11. Daisuke Yoshihara, Satoru Karasawa, Noboru Koga, Structures and Magnetic Properties of Photoresponsive Heterospin Dinuclear Complexes Consisting of Quintet Dicarbenes and Transition Metal Ions, MDF International Workshop, 2011 年 10 月 7 日梅田スカイビル (大阪市)
12. 吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登鉄(II)、

- コバルト(II)、ニッケル(II)を用いた光応答型ヘテロスピ複核錯体の構造と磁氣的挙動, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日慶應義塾大学 (横浜市)
13. 村島健介・吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, 架橋型アミノキシルを用いたヘテロスピニコバルト 12 核錯体の構造と磁氣的性質, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日慶應義塾大学 (横浜市)
  14. 中野公裕・吉原大輔・唐澤 悟・古賀 登, テトラジアゾモノピリジン化合物を用いたコバルト錯体の合成と光照射後の磁氣的性質, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日慶應義塾大学 (横浜市)

〔図書〕(計 1 件)

唐澤 悟・古賀 登, メカノクロミズムによる固体発光, 化学(化学同人), 2010 年 11 月

〔産業財産権〕

○出願状況(計 4 件)

1. 発明の名称: Thermal Responsive Molecule  
 発明者: 古賀 登・唐澤 悟・林 寛幸  
 権利者: 九州大学  
 出願人: 九州大学  
 出願番号: 12/950098  
 出願年月日: 2010 年 11 月 19 日  
 国内外の別: 国外(米国)
2. 発明の名称: Solid Luminescence Quinoline Derivatives  
 発明者: 古賀 登・唐澤 悟・安倍 雄一郎  
 権利者: 九州大学  
 出願人: 九州大学  
 出願番号: 12/950261 (米国)  
 出願日: 2010 年 11 月 19 日  
 国内外の別: 国外(米国)
3. 発明の名称: 常磁性を有する水溶性ハイパーブランチポリマー  
 発明者: 古賀 登・唐澤 悟・薛蕾・上杉理・田中 章博・平田 修  
 権利者: 九州大学・日産化学工業(株)  
 出願人: 九州大学・日産化学工業(株)  
 出願番号: 特願 2010-264409  
 出願日: 2010 年 11 月 26 日  
 国内外の別: 国内
4. 発明の名称: 常磁性を有する水溶性高分岐ポリマー  
 発明者: 古賀 登・唐澤 悟・林 寛幸・大土井 啓祐・田中 章博・平田 修  
 権利者: 九州大学・日産化学工業(株)  
 出願人: 九州大学・日産化学工業(株)  
 出願番号: 特願 2010-258958  
 出願日: 2010 年 11 月 19 日  
 国内外の別: 国内

[その他]

[http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/  
details/K001111/index.html](http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001111/index.html)

<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・薬学研究院・准教授

研究者番号：80315100