

Title	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
Sub Title	Construction of spin network by chemical modification of organic radical self-assemblies
Author	吉岡, 直樹(Yoshioka, Naoki)
Publisher	
Publication year	2012
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2011.)
JaLC DOI	
Abstract	磁性は、長い間金属、金属酸化物など無機物に特有な特性と考えられてきた。強磁性などのバルク磁性は、結晶構造と密接に関係するので、有機分子で実現するには、有機ラジカルなどの開殻分子の配列技術確立する必要がある。本研究では、水素結合を駆動力として安定有機ラジカルを集積する技術をさらに発展させ、分子結晶において3次元的なスピネットワークを構築することに成功した。
Notes	研究種目：基盤研究(B) 研究期間：2008～2011 課題番号：20310060 研究分野：構造有機化学 科研費の分科・細目：ナノ材料・ ナノバイオサイエンス
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_20310060seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

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

研究成果の概要（和文）：

磁性は、長い間金属、金属酸化物など無機物に特有な特性と考えられてきた。強磁性などのバルク磁性は、結晶構造と密接に関係するので、有機分子で実現するには、有機ラジカルなどの開殻分子の配列技術を確認する必要がある。本研究では、水素結合を駆動力として安定有機ラジカルを集積する技術をさらに発展させ、分子結晶において3次元的なスピネットワークを構築することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Magnetism had been recognized as a unique characteristic of inorganic compounds such as metals and metal oxides. Because bulk magnetic ordering is closely correlated with the arrangement of open-shell molecules in the molecular crystal, supramolecular design techniques such as hydrogen bond is successfully applied to construct spin networks.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	7,900,000	2,370,000	10,270,000

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. 研究開始当初の背景

(1) 有機物のみからなる磁性材料の開発は、全く新しいソフトマテリアルの出現にもつながる基礎的かつ重要な研究課題である。これまで数多くの有機強磁性体が報告されてきたが、スピンの磁気モーメントが自発的に同じ方向を向く転移点は未だ極低温域にあった。

(2) 今後ナノ材料として展開していくためには、磁気特性のさらなる高性能化に向け

た努力が必要であった。しかしながら、分子配列とスピンの整列を同時に実現できる方法論は知られていなかった。

2. 研究の目的

(1) 分子磁性体を効率よく構築するために結晶工学的なアプローチを活用して系統的に研究を展開することが必要である。

(2) 本研究では、常磁性分子に自己組織化能を担持させ、水素結合など非共有結合を駆動

力として集積体を構築し、その構造と磁気特性の相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) NH 型部位を有する複素環骨格のインドールに着目して、その2位にスピン中心であるニトロニルニトロキッドを導入した誘導体を基本骨格とした。
- (2) インドールニトロニルニトロキッド(1)は、分岐型水素結合により分子が積層カラム構造をとった同形結晶を与えやすい(図1)。この集積形態では、分子間に1次元の強磁性的相互作用が発現する($J > 0$)ことを活用した。

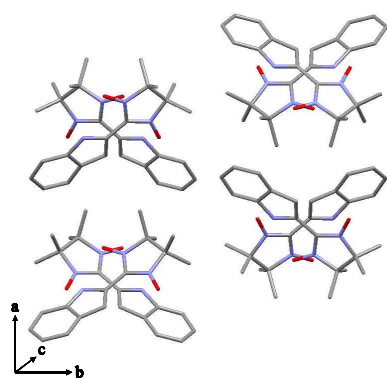


図1 1の結晶構造(c軸投影図)

- (3) さらに、インドール環には5%程度のスピン密度が分極しており、インドール環6位を化学修飾することで、カラム間の磁气的相互作用を制御できる可能性を構造-磁性相関の立場から詳細に検討した。カラム間にも磁气的な相互作用(J')を期待し、有機結晶における高次元スピンネットワークの構築を目指した(図2)。

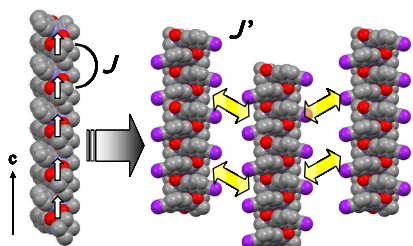


図2 積層カラム構造体と化学修飾によるカラム間相互作用の制御。

- (4) 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。

4. 研究成果

- (1) 6位に塩素を導入した誘導体では、積層カラム内で強磁性的相互作用を維持したが、積層カラム間では、反強磁性的な相互作用がはたらき、磁気転移温度 1.85K のメタ磁性体として振る舞うことを見出した。
- (2) これを同族の臭素、ヨウ素に置換した誘導体では、van der Waals 半径の増大とともに、カラム間相互作用が強まり、結果として、磁気転移温度の増大が認められた。
- (3) C-CH...O-N 水素結合形成によるカラム間の磁気カップリングの可能性、さらには立体的に嵩高い置換基の導入によるカラム内磁気カップリングに及ぼす影響を検討する。具体的には6位にエチニル基を導入した2、エチニル基の末端に TMS 基を導入した3および TES 基を導入した4を新規に合成し、結晶構造と磁気特性を明らかにし、カラム内およびカラム間のスピン整列挙動について議論した。
- (4) X線構造解析の結果、2はa軸方向に水素結合による1と類似の1次元積層カラム構造を維持していた。また、積層カラム間では、エチニル基導入により、隣接するカラム同士で炭素-ニトロキッド酸素間が van der Waals 半径の和よりも小さい 3.18 Å で接近が見られた。また、3では1,2同様の1次元積層カラム構造を形成するのに対し、4ではNH...Oの水素結合により、分子間で接近した鎖を形成し、鎖内で分子同士はほぼ直角をなしていた。スピン磁気モーメントに対応した $\chi_m T$ 値は2においては、純1次元鎖モデルに10Kまで従い、積層カラム構造形成を反映する磁气的挙動を示した(図3)。

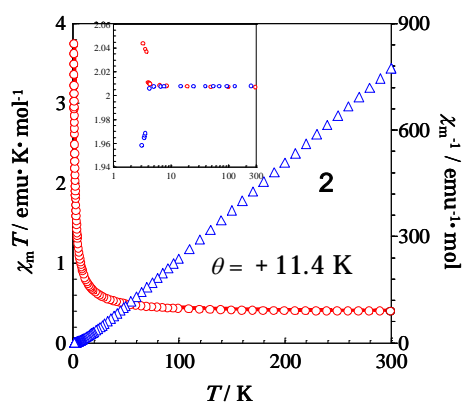


図3 2の磁化率の温度依存性($\chi_m T$ ()
 χ_m^{-1} ()とg値の温度依存性(: 平行,
: 垂直)。

10 K 以下ではこのモデル式から逸脱し、カラム間にも強磁性的な分子場が働いていることが示唆された。3 では $\chi_m T$ 値は 1.8 - 300 K で純次元強磁性鎖モデルに従った (図 4)。一方、4 では $\chi_m T$ 値は温度低下に伴い徐々に増大するが 10 K 付近で極大値を示した。

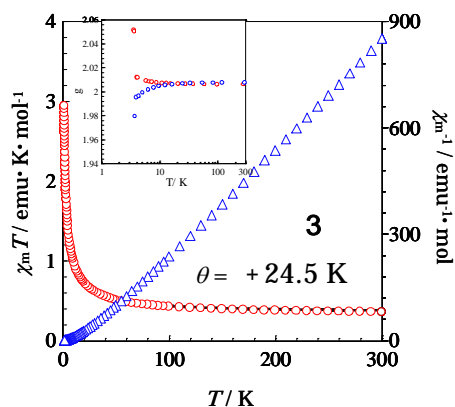


図 4 3 の磁化率の温度依存性 ($\chi_m T$ (●) and χ_m^{-1} (▲) と g 値の温度依存性 (○: 平行, □: 垂直)。

(5) 固体 ESR 測定で g 値の温度依存性を求めた。2, 3 では結晶の長軸方向に磁場を印加すると g 値が低温で大きく増大したのに対し、短軸方向では減少した。これは磁気的にも強い次元鎖が形成されていることが示された。

(6) 1 - 4 の鎖内の分子間距離と磁気パラメータの相関を整理した。1 - 3 ではスピン中心同士で接近がみられる。一方 4 では 1 - 3 と異なりスピン中心同士は離れている。このことが鎖内で強い強磁性的相互作用を発現しなかった要因である。さらに、2 と 3 ではスピン中心の酸素-炭素間距離がほぼ等しいにも関わらず、3 ではカラム内で非常に強い強磁性的相互作用を発現した。これは、3 では dL と dS の差が減少し、SOMO 間の重なり積分が小さくなるためと考察した (図 4)。

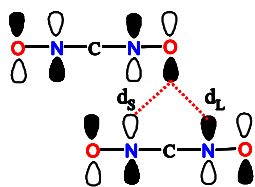


図 5 隣接分子との SOMO 間の相互作用

(7) 結晶座標をもとにした 2 の DFT 計算よりエチニル基までスピン密度が分布しており、磁気カップリングの経路として有効であることが示唆された。このスピン密度の分極がカラム間の磁気伝達に寄与しており、自己

集積型有機ラジカルを化学修飾することで高次元スピンネットワークの構築が可能であることを示すことができた。

(8) さらに、空間群の異なる結晶を形成する類似の異種ラジカルの混晶においても、強磁性的なスピン整列を維持できることを実験的に示すことができた。

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 5 件)

G. Seber, R. S. Freitas, J. T. Mague, A. Paduan-Filho, X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., N. Yoshioka, and P. M. Lahti, Magnetic Tuning of All-Organic Binary Alloys between Two Stable Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3825-3833(2012) 査読有り

N. Matsuoka, N. Yoshioka, Theoretical Study of Intermolecular Magnetic Interaction of Chromium(V)-Nitrido Complex Self-Assembly with Tetradentate Schiff Base Ligands, *Chemical Physics Letters*, **523**, 65-68(2012) 査読有り

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

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

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 2 3 件)

N. Yoshioka, Design of Nitronyl Nitroxide Self-Assemblies Exhibiting Strong Magnetic Interactions, The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011 年 11 月 15 日, Awaji Island (Japan).

Y. Yamaguchi, C. Maeda, N. Yoshioka, Effect of Ring Extension on Crystal Structures and Magnetic Properties of Benzimidazole and Indole Nitronyl Nitroxide Derivatives, The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011 年 11 月 14 日, Awaji Island (Japan).

H. Sugawara, C. Maeda, N. Yoshioka, Effect of Pivaloyl and Nitro Groups on the Solid State

Magnetic Property of Indole Nitronyl Nitroxide, The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011年11月14日, Awaji Island (Japan).

S. Jo, C. Maeda, N.Yoshioka, Effect of Electron Withdrawing Groups on Crystal Structure and Solid State Magnetic Property of Indole Nitronyl Nitroxide, The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2011年11月14日, Awaji Island (Japan).

徐 昱昱、前田 千尋、吉岡 直樹、インドールニトロニルニトロキシドの結晶構造および固体磁気特性に及ぼすシアノ基導入効果、第20回有機結晶シンポジウム、2011年10月21日、富山

山口裕太、前田 千尋、吉岡 直樹、環拡張したベンズイミダゾールニトロニルニトロキシド誘導体の構造と磁気特性イ、第20回有機結晶シンポジウム、2011年10月21日、富山

N. Yoshioka, Design of Nitroxyl Radical Self-Assemblies Exhibiting Strong Magnetic Interaction, 2011 International Conference on Synthesis, Properties and Implications of Nitroxides (SPIN 2011), 2011年9月27日, Marseilles(France).

N. Yoshioka, Design of Nitroxyl 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.).

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).

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。

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。

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).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし