

Title	一次元ナノ空間を利用した新規有機ラジカル - 一次元鎖の構築とその物理化学的性質 -
Author(s)	小林, 広和
Citation	大阪大学低温センターだより. 2005, 132, p. 13-17
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4095">https://hdl.handle.net/11094/4095</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 一次元ナノ空間を利用した新規有機ラジカル 一次元鎖の構築とその磁氣的性質

総合学術博物館 小林 広和 (内線 5769)

E-mail: hirawk@ch.wani.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

近年、一次元の電子スピン配列をもつ物質の磁性が注目されている。統計力学では、孤立一次元スピン鎖のスピン配向は、0Kで完全秩序することが示されている。実際の系では、一次元スピン鎖内の電子間にはたらく交換相互作用 ( $J_{\text{intra}}$ ) に加え、鎖間の相互作用 ( $J_{\text{inter}}$ ) が依存する。これはスピン間の三次元的な相互作用をもたらす、スピン系の磁気相転移をひき起こす。近年、 $J_{\text{intra}} \gg J_{\text{inter}}$  を満たすような金属錯体がいくつか発見された。これらの系ではスピン鎖は完全に孤立した一次元系とみなすことができ、極低温で交流磁場をかけた際に生じる磁化の緩和時間が数ヶ月のオーダーをもつナノワイヤー単分子磁石として注目を集めている<sup>[1, 2]</sup>。このような低次元磁性体は、情報集積量の大きな記録媒体としての利用が考えられ、室温付近でも安定な磁気記録ユニットとして利用できる物質として、その開発が急務となっている。

一方、一次元スピン鎖を構築するための新たな試みとして、ホスト-ゲスト相互作用を利用し、金属錯体の一次元ナノチャンネル内に酸素などの磁性分子を配列させる方法が提案されている<sup>[3]</sup>。しかしいずれも低温や酸素雰囲気下などの特殊な条件を必要とし、常温、常圧での例は報告されていない。そこでわれわれは、金属錯体を用いず、有機物の一次元ナノチャンネルをテンプレートとし、磁性分子の配列を一次元に制御することにより、このような一次元スピン鎖の構築を試みた。

## 2. トリス ( $\alpha$ -フェニレンジオキシ) シクロトリフォスファゼン (TPP) をテンプレートとした一次元スピン鎖の構築

ホスト-ゲスト相互作用を用いて一次元スピン鎖を構築するためには、均一な構造をもつ一次元ナノチャンネルと、安定な磁性分子を用いる必要がある。そこでわれわれは、有機ゼオライトとして知られる一次元細孔物質、トリス ( $\alpha$ -フェニレンジオキシ) シクロトリフォスファゼン (TPP、図1)<sup>[4]</sup> を包接させることにより、一次元スピン鎖の構築に成功した (TPP/TEMPO包接体)。このTPP/TEMPO包接体は有機物のみから構成され、その一次元スピン鎖は、2p軌道に局在した不対電子のみによって構築される。現在のところ、常温、常圧で2p軌道に局在した不対電子のみで一次元スピン鎖を構築した例は知られていない。また、このような一次元スピン鎖の示す磁氣的性質を調べる上で、モデルの構築が容易になる利点がある。さらにスピン間に相互作用が存在すれば、TPP/TEMPO包接体は新規の有機磁性体となる可能性があり、大変興味深い。

TPPはふつうベンゼンによって再結晶され、そのナノチャンネルに溶媒分子を包接できる。ゲスト分子は、減圧下343–373Kで加熱することにより脱着でき、脱着後もその細孔構造は保持される。ゲストフリーのときのナノチャンネルの直径は、0.45–0.5nmである。この細孔径はゲスト分子の断面積に応じて最大1mm程度に広がる。したがって、さまざまなサイズのゲスト分子を包接させることが可能である。われわれはまず、TPPナノチャンネルに対し、本研究室で開発した高圧 $^{129}\text{Xe}$  NMRを用い、細孔の詳細な構造と均一性を調べ、一次元スピン鎖を構築するためのテンプレートとして適することを確認した<sup>[5]</sup>。

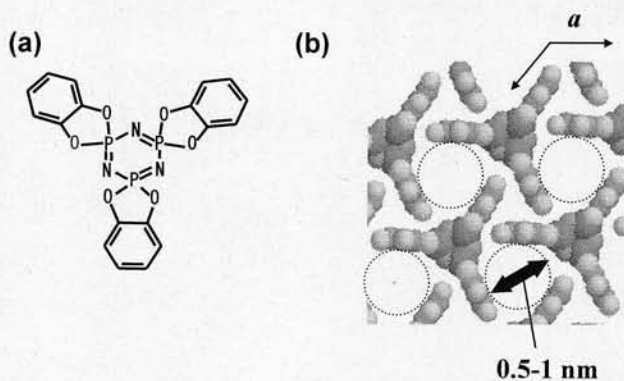


図1 TPP分子 (a) とTPP結晶のc軸投影図 (b)

### 3. TPP/TEMPO包接体の調製とキャラクタリゼーション

TPPは、機能性ゲスト分子を一次元配列させることにより、異方的な電気伝導性や非線形光学的特性を発現させるためのテンプレートとして用いられる<sup>[6]</sup>。すでに、TPPに有機ラジカルである1,3,5-トリチア-2,4,6-トリアザペンタレニル (TTTA) ラジカルを包接させた例は知られている。しかし、チャンネル内のTTTAの配向は無秩序となり、各ラジカルはスピン間相互作用がほとんどなく、孤立した状態となることがESRの結果から明らかになっている<sup>[7]</sup>。そこでわれわれは、安定なTEMPOラジカルをゲストとして用い、吸着法および再結晶法により、包接体の調製を行なった<sup>[8]</sup>。得られた包接体は、熱重量分析 (TG)、粉末および単結晶X線回折、さらにESRによってキャラクタリゼーションを行なった。TGの結果から、TPP単位格子中の1分子のTEMPOラジカルが包接されていることが分かった。また、100Kにおける単結晶XRDを測定し、ホストのTPPのチャンネル構造は維持されているが、ゲストのTEMPO分子の構造については決定できないことを確認した。この結果は、細孔内のTEMPO分子の配向が、静的あるいは動的に乱れている可能性を示唆している。また、得られたTPP/TEMPO包接体をメシチレンに溶かして測定したESRスペクトルから、溶液中でのTEMPOと同じく $^{14}\text{N}$ による超微細結合の三重項ピークが観測されたため、包接体の調製後もTEMPOの構造は保持されていることが明らかとなった。

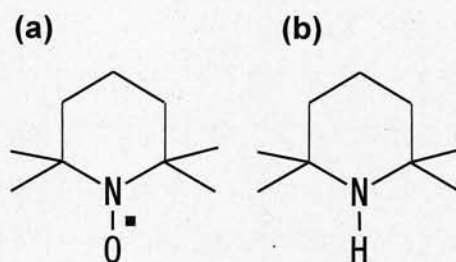


図2 TEMPO (a) とTEMP (b)

### 4. TPP/TEMPOの包接体のスピン間相互作用

このようにして構築したTPP/TEMPO包接体では、チャンネル内のTEMPO分子間にスピン間相互作用がはたらき、その相互作用はスピン配列の次元性を反映すると考えられる。そこで、TPP/TEMPO包接体のESRを測定し、線幅や線型を詳細に解析した<sup>[9]</sup>。一次元スピン鎖内のスピ

ン間距離と相互作用の関連を調べるため、TEMPOと同程度の分子断面積をもち、非ラジカルである2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TEMP、図2 (b)) を共包接させ、スピン間距離を変えたTPP (TEMPO/TEMP) 包接体を調製した。そしてこの物質の粉末ESRを室温で測定した。

図3はTPP/(TEMPO/TEMP) 包接体のESRスペクトルのTEMPOモル分率依存性を表す。いずれのTEMPO/TEMP比においても溶液中のTEMPOが示す等方的な三重線のピーク (図3 (i)) とは異なった。図3 (a) は再結晶法によって調製したTPP/TEMP包接体のESRスペクトルであり、線幅の広い ( $\Delta H=1.8\text{mT}$ ) 等方的な吸収線形が得られている。この結果から、一次元配列しているスピン間に相互作用が存在する可能性が示唆された。また、TEMPOモル分率の低い領域 (図3 (g)、(h)) では軸対称の超微細結合およびgテンソルが観測され、それぞれ $a_{\perp}=1.94\pm 0.03\text{mT}$ 、 $a_{\parallel}=0.60\pm 0.10\text{mT}$ 、 $g_{\perp}=2.0067$ 、 $g_{\parallel}=2.0073$ であった。このことから、チャンネル内のTEMPO分子が軸性回転運動を行なっていることがわかった。一方、TPP/(TEMPO/TEMP) 包接体の室温におけるESRスペクトルの線幅のTEMPOモル分率依存性をプロットしたところ、TEMPOモル分率の高い領域では、一次元スピン鎖内およびスピン鎖間の双極子相互作用によって見積もられる線幅よりも線幅が狭くなっており、TPP/TEMP包接体では線幅の先鋭化が著しかった (図4)。これについてはTEMPO分子の軸性回転運動による線幅の平均化と、電子交換による先鋭化の寄与の両方が考えられる。そこで108–393Kの温度範囲でESRを測定したところ、図5のようになった。室温以上の温度では、ESRの線形、線幅は室温のものとはほぼ一致した。一方、室温以下の温度では、温度が下がるにつれ、線幅が増大した。これは、TPPナノチャンネル内でのTEMPO分子の軸性回

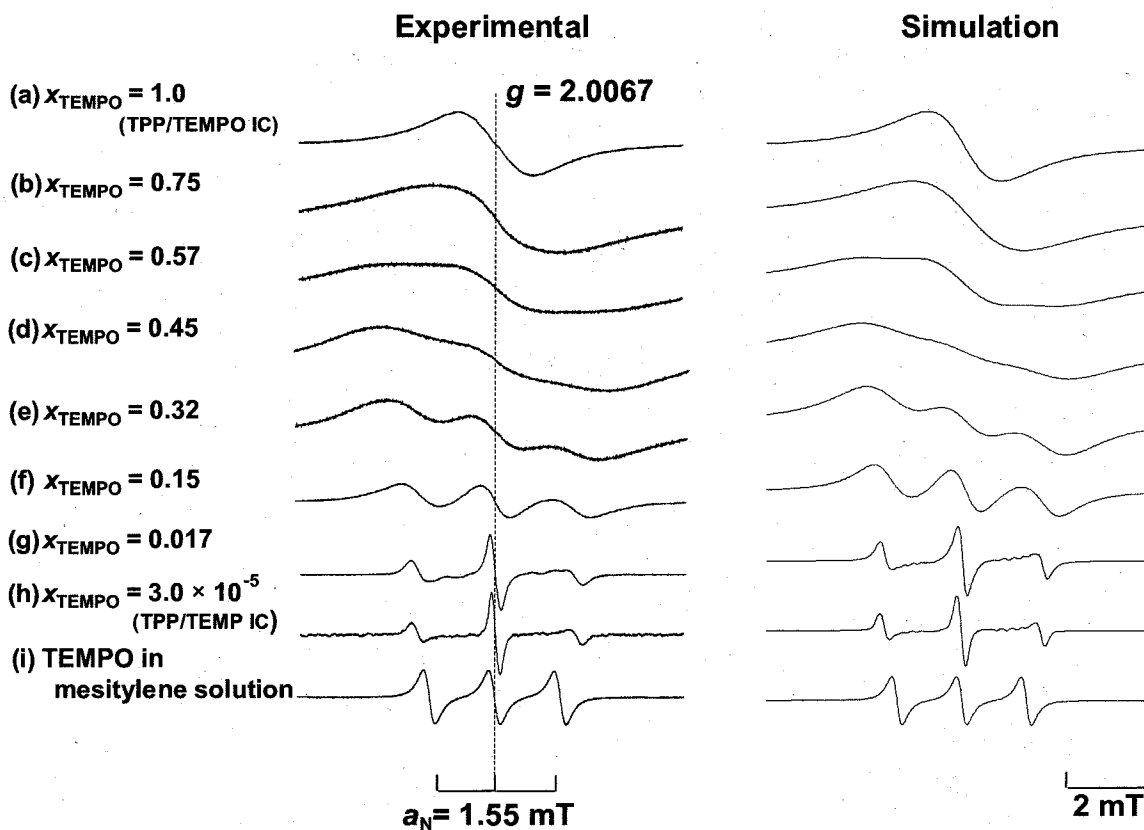


図3 TPP/(TEMPO/TEMP) 包接体のESRスペクトルのTEMPOモル分率依存性。

転運動が、温度の低下とともに徐々に遅くなり、線幅の先鋭化に及ぼす影響が小さくなっていることをあらわしている。108Kでのスペクトルの線幅は、固定格子中でスピンの間に三次元的な双極子相互作用がはたらく場合の線型（図5、一番下）よりも狭くなっている。このことから、軸性回転運動の寄与に加え、交換による線幅の先鋭化の寄与が存在することが明らかになった。Dietzの方法<sup>[10]</sup>に基づいて解析すると、このときの線型はガウス型とローレンツ型の中間の線型となっている（図6）。スピン間に一次元的な交換相互作用が存在するときこのような線型が得られるため、この解析によりTPP/TEMPO包接体が一次元的な交換相互作用を示すことが分かった。線幅から一次元スピン鎖内での交換相互作用を見積もると $|J_{\text{intra}}|/k_B \sim 0.05\text{K}$ となった。この値は分子軌道計算により見積もられたTEMPO誘導体の結晶中での $|J|/k_B$ とほぼ同程度のオーダーとなる<sup>[11]</sup>。このことから、一次元配列したスピン間にスルースペース型の交換相互作用がはたらく、一次元スピン鎖を形成していることが明らかになった。

### まとめと今後の展望

ホスト-ゲスト相互作用を利用したTPP/TEMPO包接体を調製することにより、2p軌道に局在した電子のみにより、一次元スピン鎖を構築することに初めて成功した。また、スピン鎖内のスピン間相互作用は一次元的であり $|J_{\text{intra}}|/k_B \sim 0.05\text{K}$ に相当する交換相互作用の存在を示すことができた。今後は、磁化率の測定

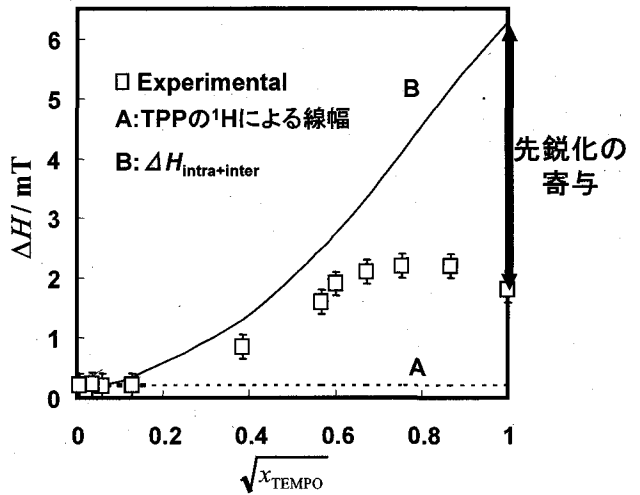


図4 TPP/(TEMPO/TEN)包接体のESR線幅のTEMPOモル分率依存性（室温）

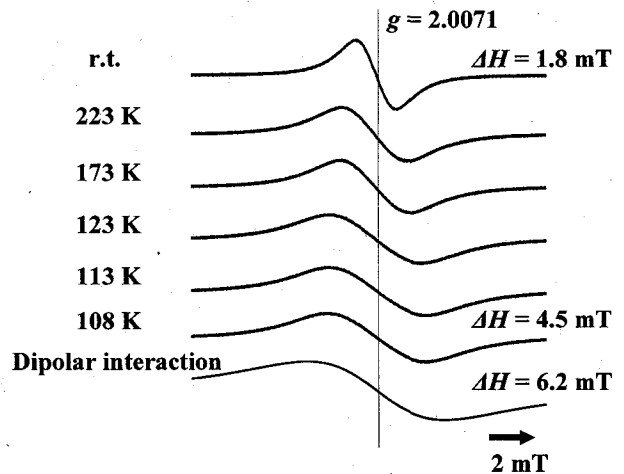


図5 TPP/TEMPO包接体の108K-室温での温度可変ESRスペクトル

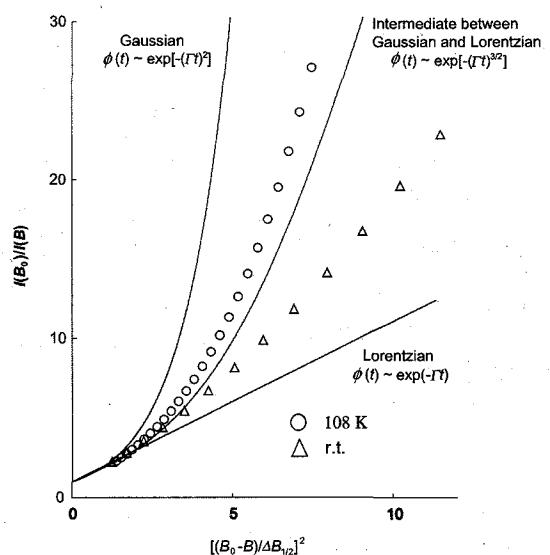


図6 室温と108KにおけるTPP/TEMPO包接体のESR線形

を行ない、TPP/TEMPO包接体がバルクとしてどのような磁性を示すのかを調べる。また、TEMPO以外の有機ラジカルを包接させることにより、有機一次元スピン鎖をもつ物質の構造を明らかにし、スピン間距離とスピン間相互作用との関連を物理化学的観点から詳細に調べ、純有機物のみからなる一次元磁性体の構築を行なう予定である。

## 謝辞

本研究を行なうにあたり、本学理学研究科宇宙地球科学専攻の谷篤史助手に多大なるご支援とアドバイスをいただきました。この場を借りて篤く御礼申し上げます。

## Reference

- [ 1 ] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, and M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1760-1763.
- [ 2 ] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, and C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12837-12844.
- [ 3 ] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata and M. Takata, *Science*, 2002, **298**, 1762-1765.
- [ 4 ] H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2591-2595.
- [ 5 ] H. Kobayashi, T. Ueda, K. Niyakubo and T. Eguchi, *Z. Naturforsch*, 2003, **58a**, 727-734.
- [ 6 ] 小林広和, 化学と工業, 2004, No.57, Vol.1, 47.
- [ 7 ] H. I. Süss, T. Wuest, A. Sieber, R. Althaus, F. Budde, H.-P. Lüthi, G. D. Mcmanus, J. Rawxon and J. Hulliger, *Cryst Eng Comm*, 2002, **4**, 432-439.
- [ 8 ] H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, T. Eguchi and A. Tani, *J. Mater. Chem*, 2005, **13**, 872-879.
- [ 9 ] H. Kobayashi, *Doctral thesis*, Osaka University, 2005.
- [ 10 ] R. E. Dietz, F. R. Merritt, R. Dingle, D. Hone, B. G. Silbernagel and P. M. Richards, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**, 1186-1188.
- [ 11 ] T. Kawakami, A. Oda, S. Takeda, W. Mori, T. Ishida, M. Tasui, F. Iwasaki, T. Nogami and K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **306**, 141-150.