

研究ノート

分子性物質で磁石を作る

～安定？な不安定分子の性質～

鈴木 修一 (すずき しゅういち)

所属：理学研究科 物質分子系専攻

専門分野：物性有機化学・構造有機化学



人類と磁石との関わりは太古から続いており、今日の日常生活は磁石無しには成り立たないと言っても過言ではありません。磁石になる、または磁石と強く相互作用する物質はある種の限られた鉱物に代表される無機物質に特徴的な性質です。この性質を通常は磁石になり得ない有機物質を中心とする分子性物質で目指そうとする研究は学術的意義が極めて大きいと考えられ、20 世紀後半から我が国を中核として世界的規模で飛躍的に発展を遂げています。本稿においては、この分野に関する私たちの最近の研究を紹介します。

1. はじめに

人類は磁石 (磁性体) を材料として巧みに利用して発展してきました。冷蔵庫にメモを貼り付けたり、こどものおもちゃに使われたりと磁石は身近に感じられるだけでなく、自動車、携帯電話、パソコンなど、私たちの日常生活の至る所に利用されています^{1,2}。また、私たち人類が磁石を利用するのと同様に、渡り鳥や体内に磁石を持つ細菌 (磁性細菌) は器官で磁性を感じ取って方向を見極めていると言われてしています^{3,4}。

磁石の性質を示す、または、磁石と強く相互作用する物質はある種の鉱物や金属、金属酸化物に特徴的な性質として広く知られており、それらの物質内に存在する遷移金属元素がもつ孤立した電子 (電子スピン) に由来し、原子そのものの性質と言えます。一方、有機物質を中心とする分子性物質では磁石としての性質は現れません。磁氣的に不活性 (反磁性) な分子性物質を材料として磁石になる物質を作り出すことができれば学術的に極めて意義深いと考えられます。そのような磁性体構築を分子性物質によって目指す「分子磁性」と呼ばれる分野が、20 世紀後半から我が国を中心に萌芽し、世界的に拡大・発展を遂げてきています^{2,5,6}。本稿では、分子磁性に関する基礎的概念に関する研究を、私たちの研究グループにおける分子磁性を目指した研究に関連させて述べたいと思います。

2. 分子磁性に必要な材料：安定ラジカル分子

分子の最も大きな特徴として、私たちが原子を組み合わせて自由に構造を設計できることが挙げられます。従って、分子磁性には従来の磁性を示す無機物質よりもはるかに自由度と

可能性を秘めていると考えられます。ここで、どのような分子が分子磁性の構成成分として重要でしょうか？ 上述したように電子スピンの担い手であるということからもわかるように、それをもった分子が必要不可欠であります。通常、孤立した電子は構成分子内または分子間で対を作って強固で安定な共有結合を形成してしまい、磁気的な性質は失われてしまいます。ただ幸運なことに、分子内に孤立した電子を残している例としてラジカルと呼ばれる分子が知られています (図 1: 図中のドットが孤立した電子、不対電子を表す)。ラジカル分子は本来反応中間体と認識されてきましたが、1900 年に Gomberg によるトリフェニルメチルラジカル (1) の発見以来⁷、さまざまな検討がなされた結果、置換基や共役 π 電子系の拡張等の化学修飾を分子に施すことで、空気中でも取り扱い可能なラジカル分子がいくつも合成されるようになってきています。その結果、安定なラジカル分子は分子磁性の分野の発展に寄与し、1991 年には *p*-ニトロフェニルニトロニルニトロキシド (2) が低温下で磁石の性質を示すという発見につながりました^{2,5,6}。さらに最近では、分子性物質を利用した関連する広範な基礎および応用研究 (二次電池、電気伝導物質、分子スピントロニクス、量子コンピューターなど) の材料としてラジカル分子が注目を集めるようになってきています^{8,9}。

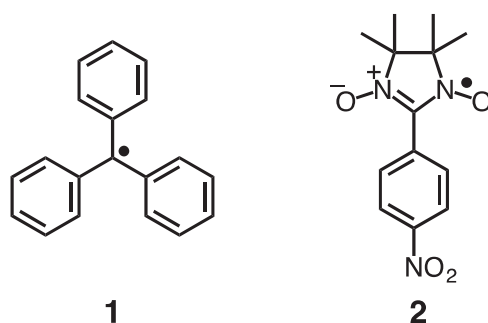


図 1. 代表的な安定ラジカル種。トリフェニルメチルラジカル **1** は固体中では二量体を形成して、不対電子を失ってしまうことが知られています。ラジカル **2** は有機開殻種として初めて強磁性体となった分子です。

3. ラジカル分子を合成する際のガラス器具

安定なラジカル分子が合成できると上述したものの、実際には不安定で過渡的な化学種がほとんどで空気中で取り扱うことは非常に困難です。それらの不安定性の原因を探ることは安定化に向けた指針や新しい性質を見出す種として非常に重要だと、私たち化学 (科学) 者は常に考えています。そのような不安定な分子を取り扱うには特殊な器具・装置が必要となってきます。こんなときに私たちは特殊なガラス器具を使うことがあります。ガラスは種々の化学種と反応しないこと、透明であるため反応の変化を容易に観測できること、自分の好きなように細工できること、などが利点として挙げられます。せっかくの機会ですので工作技術センターに作製や改良を依頼したいいくつかの器具をここで紹介したいと思います。

真空ライン (図 2): ラジカル分子は主に空気と反応して分解してしまうので、その原因を除去することで長時間安定に保存することや合成することが可能になる場合があります。真空

装置はそのときに活躍します。この装置を使用することで、容器を不活性ガスで充填することができたり、そのまま封じてしまうことで空気がない反応系を作り出せます。

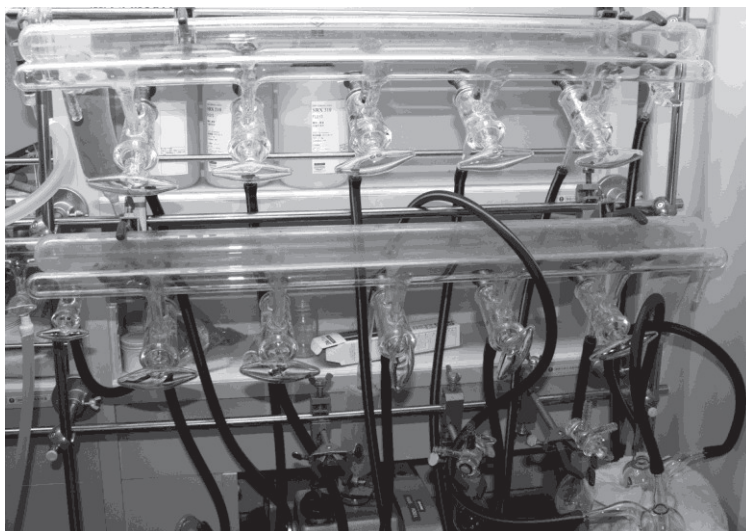


図 2. 真空ラインでは、真空下のガラス管と不活性ガス雰囲気下のガラス管があり、それを特殊なコックによって、フラスコと交互に繋ぐことが可能です。

電解用ガラスセル： ある特定の分子性物質を電気分解することで、電極表面にラジカル種



図 3. 電解用ガラスセル。大きさや形状を選んで実験を行っています。

(ラジカルカチオンやラジカルアニオン) を生成させることが可能です。こうやって得られたラジカルイオン種はそのものの性質 (磁性や電気伝導性) だけでなく、他の分子を酸化・還元させて別のラジカルイオン種を生成する合成試薬として魅力的です。私たちの研究室では、大量にラジカルカチオンイオン種を得るためのガラスセルを工作センターに作製して頂き、活用しています (図 3)。

4. ジラジカル分子：トリメチレンメタン

話題を私たちの研究に関する話題に戻しましょう。ラジカル分子が孤立した電子 (不対電子) をもっていたとしても、分子内または分子間で打ち消し合う方向に並んでしまう場合は磁石にはなり得ません。いかにして磁石になるように整列させるかが鍵となります。この分野の研究過程で、分子の設計性に着目して、二つ以上の不対電子が一つの分子内に存在するラジカル分子を詳細に調査して、不対電子を打ち消さないように整列させる方法が考案されてきました^{5,6,10,11}。その分子設計指針は現在までにほぼ確立されて、遷移金属の持つスピン量子数 (不対電子の数に比例する量) をはるかに超えるラジカル分子も報告されています¹²。しかし、不対電子間の相互作用が強い (交換相互作用が大きい) ラジカル分子は一般的に不安定で、空気中で取り扱いが可能な分子は数えるほどしかありません。そのような背景で、私たちの研究グループでは分子設計指針を基にして、新しいラジカル分子を設計・合成する研究を通して、大きな交換相互作用を有し、かつ空気中でも取り扱い可能な安定なラジカル分子を創成してきました。

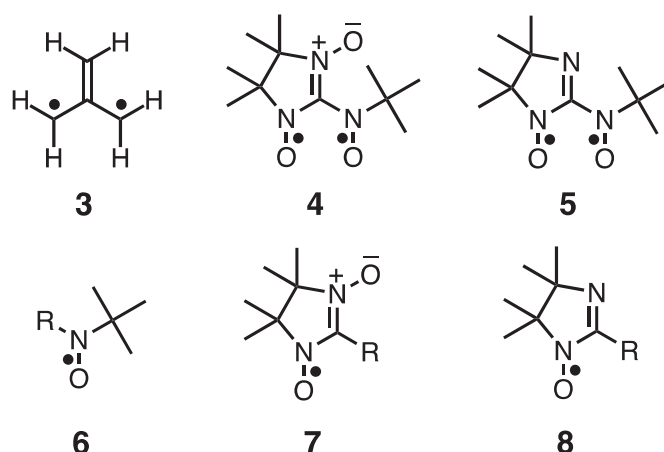


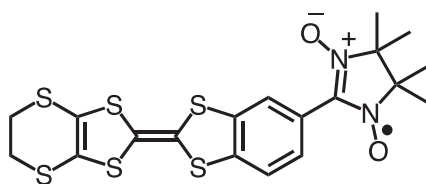
図 4. トリメチレンメタン (3) とそのヘテロ原子導入型類縁体 4 と 5。ジラジカル 4 と 5 の構造は安定なラジカルである 6、7、8 から構成されています。トリメチレンメタン (3) は非常に不安定で空気中に取り出すことはできませんが、4 と 5 は空気中でも取り扱いが可能なほど安定な化合物です。

トリメチレンメタン (3) は分子内の二つの不対電子が完全に揃った (基底三重項) 分子として知られていますが、反応性が非常に高く空気中で取り扱うことは不可能です^{5,6,10}。私たちの研究グループではトリメチレンメタン分子の炭素原子のいくつかを窒素や酸素に置き換えた分子であるジラジカル分子 4 および 5 を設計しました (図 4)¹³。これらの分子はこれまでにそれぞれが安定なラジカルとして知られている、ニトロキシドラジカル 6 およびニトロニトロキシドラジカル 7 またはイミノニトロキシドラジカル 8 から構成されていることが特徴です (図 4)。合成したジラジカル分子 4 と 5 は、有機合成で汎用される空気中

でのカラムクロマトグラフィーを用いた精製が可能なほど、高い安定性をもっていることがわかりました。分子の構造は X 線結晶構造解析から明らかにするとともに、SQUID 法による磁化率測定から分子内の二つの不対電子が室温下でも完全に揃った大きな交換相互作用をもつ基底三重項分子であることを明らかにすることができました。残念ながら、磁石にはなっていませんが、これらを構成成分とした研究を進めて、現在磁石にする夢を追っているところです¹⁴。

5. ラジカル置換ラジカルカチオン

分子内で二つの不対電子を揃えるもう一つの方法として、酸化によりラジカルカチオン種が発生可能な電子ドナー性が高い分子に安定なラジカル分子を導入したラジカル置換電子ドナー分子を利用する方法が挙げられます^{2,5,15,16}。この分子システムでは、化学的または電気化学的に電子ドナー分子部を一電子酸化させることで二つの不対電子が揃ったジラジカル分子 (ラジカル置換ラジカルカチオン) を発生させることが可能です。最近、テトラチアフルバレン類縁体にニトロニルニロキシドラジカルを導入した **9** 等の誘導体が設計・合成され (図 5)^{2,15}、それらの酸化体が磁場下において電気抵抗が減少する現象 (負性磁気抵抗) を示すことを明らかにされており、分子スピントロニクス確立・発展に向けて貢献できる可能性が示されています。

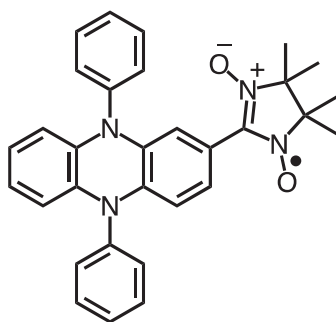


9

図 5. ラジカル置換電子ドナー **9** の構造。化合物 **9** は一電子酸化されることで、不対電子が二つ揃った基底三重項分子となります。負性磁気抵抗が観測されている数少ない有機分子の一つです。

私たちの研究グループでは、非常に高い電子ドナー性をもつジヒドロフェナジン誘導体にニトロニルニロキシドラジカルを導入した分子 **10** を設計、合成しました (図 6)^{16,17,18}。この分子の一電子酸化体は、空気中でも取り扱い可能であり、かつ分子内の二つの不対電子が完全に揃う大きな交換相互作用を有していることが実験的にわかりました。さらに、一電子酸化体の臭化鉄塩 $10^{\bullet+} \cdot \text{FeBr}_4^-$ が約 7 K (-266 °C) で磁石 (フェリ磁性体) に相転移することを SQUID による磁化率測定や比熱測定の結果から見出しました。無機磁性イオンを使うと共に、非常に低温での相転移ではありますが、ラジカル分子を用いた新しい磁性体の設計手法の第一歩と考えています。また、臭化鉄イオンの代わりに同じような構造と化学的性質をもつ塩化鉄イオンを用いた場合、磁性相転移が観測されないことがわかりました。両塩の X 線結晶構造解析の結果、ラジカル置換ラジカルカチオン間の配列に違いが見られ、そ

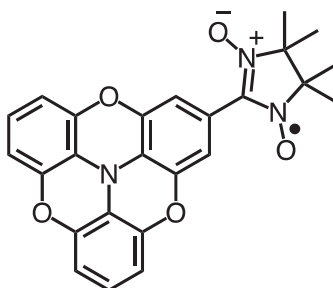
れが起因して磁氣的性質が異なることを突きとめています¹⁸。



10

図 6. ラジカル置換電子ドナー **10** の構造。化合物 **10** も一電子酸化されることで、不対電子が二つ揃った基底三重項分子になります。臭化鉄塩が磁石 (フェリ磁性体) の性質を示します。

また、私たちの研究グループでは別の電子ドナー性分子である酸素架橋型トリフェニルアミンにニトロニルニトロキシドラジカルを導入したラジカル置換電子ドナー分子 **11** も設計・合成しました (図 7)¹⁹⁻²¹。この分子の一電子酸化体も同様に空気中でも取り扱いが可能であり、かつ分子内の二つの不対電子が完全に揃う大きな交換相互作用を有していることを実験的に明らかにしました。塩化ガリウム塩 $11^{+\bullet} \cdot \text{GaCl}_4^-$ の結晶構造解析の結果から、ラジカル置換ラジカルカチオンが積層した構造をもっていることがわかり、分子間で不対電子は打ち消しあっているように見られましたが、興味深いことに、約 3 K (-290 °C) 付近で磁石 (弱強磁性体) に相転移することが、SQUID による磁化率、交流磁化率測定、比熱測定による解析からわかりました。このことは、分子間で完全には不対電子が打ち消し合っていないことを示しており、大変珍しい磁性体 (弱強磁性体) であると言えます。すなわち、ラジカル分子を用いた新しい磁性体構築法になり得ることを実験的に明らかにしてきました。



11

図 7. ラジカル置換電子ドナー **11** の構造。化合物 **11** も一電子酸化されることで、不対電子が二つ揃った基底三重項分子となる。塩化ガリウム塩が磁石 (弱磁性体) としての性質を示します。

6. まとめ

私たちの研究グループでは、これまでにほとんど報告例のなかった空気中でも取り扱い可能、かつ分子内の不対電子が揃う大きな交換相互作用をもつジラジカル分子を設計・合成し、新しい分子磁性材料への展開を示してきました。本稿で紹介したジラジカル分子は、分子を用いたスピントロニクスへの発展に向けて貢献できる可能性をもち、また関連分野のブレークスルーをもたらすと、私たちは考えています。自在に不対電子を有するラジカルを導入する方法の確立、さらに多くのラジカルを導入した分子の合成、分子内の不対電子の情報を外部刺激によって制御できる分子の設計、合成を継続的に検討することで²²⁻²⁴、分子磁性分野の新たな展開が萌芽されると、私たちは夢見ています。

7. 謝辞

本稿における研究は、大阪市立大学大学院理学研究科物性有機化学研究室を中心に行ったものであり、同研究室の岡田恵次教授、小寄正敏准教授のご指導・ご助言をはじめ、所属する学生の多くの実験結果・考察によって得られた成果です。この場を借りて、謝意を表します。また、各種物性測定に関して、同研究科の工位武治特任教授、佐藤和信教授、塩見大輔准教授、大阪大学大学院理学研究科の宮崎裕司准教授、稲葉章教授、大阪府立大学大学院理学研究科の細越祐子教授、ならびに各機関の博士研究員、技術職員による多大な協力と温かいご支援に対して、心から御礼申し上げます。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究（研究略称「 π 造形」、「感応性化学」、「 π 空間」）、徳山科学技術振興財団、旭硝子財団、住友財団の研究助成により行われました。この場を借りて感謝致します。

参考文献

- 1) 佐藤銀平 著. *家電製品がわかる I-III*; 井上晴夫, 藤島昭 監修; 日本化学会 編; 東京書籍: 東京, 2008–2008.
- 2) *スピン化学が拓く分子磁性の新展開: 設計から機能化まで (CSJ Current Review)*; 日本化学会 編; 化学同人: 京都, 2014.
- 3) 前田公憲, *電子スピンサイエンス学会学会誌*, **2014**, *12*, 86–93. およびその参考文献を参照.
- 4) Blakemore, R. *Science* **1975**, *190*, 377–379.
- 5) *分子磁性*; 伊藤公一 編; 学会出版センター: 東京, 1996.
- 6) *有機磁性材料の基礎*; 岩村秀 編; シーエムシー出版: 東京, 1999.
- 7) Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- 8) 阿波賀邦夫 ほか, *機能材料*, **2008**, *28* (7), 5–86. (特集 有機ラジカルの機能)
- 9) *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Hicks, R. G. Ed.; John Wiley & Sons: West Sussex, 2010.
- 10) Borden, W. T. In *Diradicals*; Borden W. T., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1982, pp 1–72.

- 11) Lahti, P. M. In *Molecule-based Magnetic Materials*; Turnbull, M. M., Sugimoto, T., Thompson, L. K., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1996, pp 218–235
- 12) Rajca, A.; Wongsriratanakul, J.; Rajca, S. *Science* **2001**, *294*, 1503–1505.
- 13) Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908–15910.
- 14) Furui, T.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K.; Tretyakov, E. V.; Tolstikov, S. E.; Remanencko, G. V.; Ovcharenko, V. I. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 802–809.
- 15) Sugawara, T.; Komatsu, H.; Suzuki, K. *Chem Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3105–3118.
- 16) Hiraoka, S.; Okamoto, T.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 58–59.
- 17) Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hosokoshi, Y.; Lan, X.-Z.; Miyazaki, Y.; Inaba, A.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4670–4673.
- 18) Masuda, Y.; Takeda, H.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1025–1032.
- 19) Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Okada, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4056–4058.
- 20) Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10153–10157.
- 21) Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Kanazawa, T.; Hosokoshi, Y.; Lan, X.-Z.; Miyazaki, Y.; Inaba, A.; Okada, K. *Chem. –Asian J.* **2012**, *7*, 1604–1609.
- 22) Suzuki, S.; Nagata, A.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Tanaka, R.; Shiomi, D.; Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3193–3197.
- 23) Zhang, X.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17866–17868.
- 24) Tanimoto, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 678–680.