

機関番号：12102  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21750055  
 研究課題名(和文) 分子情報素子をめざした多段階状態変化型多核錯体の構築と分子配列制御  
 研究課題名(英文) Construction of polynuclear complexes with multistabilities and molecular design of control of metal ion array  
 研究代表者  
 志賀 拓也 (SHIGA TAKUYA)  
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教  
 研究者番号：00375411

## 研究成果の概要(和文)：

本研究では、分子配列の制御因子として多点水素結合に着目し、核酸塩基部位としてアデニン部位を導入した架橋性配位子 6-amino-9- $\beta$ -carboxyethylpurine (HL) をもちい、Salen 型マンガン 2 核錯体  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{naphtmen}^{2-} = \text{N}, \text{N}'$ -(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis(naphthylidene-iminato)dianion) を連結することで、2 種類の一次元錯体  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{HL})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  を得た。どちらの錯体も隣接アデニン部位間に水素結合がみられ、一次元ネットワークが形成されていた。両錯体ともスピンキャンテイングによって残ったスピンの強磁性的相互作用により単一次元鎖磁石としての性質を示すことが明らかとなった。

## 研究成果の概要(英文)：

In this work, we focus on multiple interactions of hydrogen bondings of adenines as control factors of molecular arrangements. Two one-dimensional manganese complexes,  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{HL})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  were synthesized by using a bridging ligand including a nucleobase moiety, 6-amino-9- $\beta$ -carboxyethylpurine (HL), and salen-type manganese dinuclear complex,  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{naphtmen}^{2-} = \text{N}, \text{N}'$ -(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis(naphthylidene-iminato)dianion). Manganese salen-type units, which are out-of-plane dimer bridged by phenoxo groups, are linked by HL ligands thorough carboxylate bridges in syn-anti mode to form one-dimensional chain structure, where each chain is magnetically isolated by hydrogen bondings of nucleobase units. Cryomagnetic studies reveal that both complexes show SCM properties.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：分子情報素子、単分子磁石、単一次元鎖磁石、磁性、シアノ錯体、かご状錯体

## 1. 研究開始当初の背景

究極的に小さな分子を情報素子の単位として応用可能であれば、分子エレクトロニクスを利用した情報処理技術の飛躍的向上が期待できる。その候補として、量子ビット (Qubit) や量子セルオートマトン (Quantum Cellular Automata = QCA) が注目され、具体的な分子素子の構築や理論研究などが盛んに行われている。ナノサイズ情報素子として有用な分子を合理的に構築するためには自由自在なイオン・分子配列制御が必要不可欠と考えられる。本研究では分子情報素子として応用可能な、従来にない金属イオン配列を有する金属多核錯体の合理的構築を目指して、新規ポリピリジン配位子や配列制御因子として核酸塩基部位を有する配位子などをもちいることによって金属イオン配列を制御した様々な多核錯体・低次元ネットワーク集積体の合成・物性測定を行うことを目的としている。

これまでにポリピリジン系多座配位子をもちいて様々なリング・らせん・グリッド型多核錯体を得、構造解析、磁気測定・電気化学測定を行い、単分子磁石挙動や多段階酸化還元挙動を見出している。また、ピリジン環とピロール環を有する架橋配位子をもちいて、銅3核環状モチーフを有するヘテロ金属7核錯体を得、特徴的な量子磁化ステップを観測している。これらの結果から、多座配位子の適切な選択と合成条件の最適化によって、金属イオンの規則配列が達成でき、特異的な磁気挙動や電気化学的特性を発現可能であることが分かった。

## 2. 研究の目的

これまでの研究では、多座配位子と適切な金属イオンの組み合わせによって、多様な物性を示すディスクリートな多核錯体の合成を行ってきた。しかしながら、これまでに得られた化合物では分子1つが示す性質としての多段階状態変化や多重安定性の発現にとどまっており、分子素子として応用するには分子同士の高次の相互作用を制御する必要があると考えられる。そこで、本研究課題では、核酸塩基部位の相補的水素結合に見られるような多点水素結合を分子配列制御因子としてもちいて、多核金属錯体分子間の配列制御や新しい自己集積化様式を導入した低次元集積型金属錯体の構築を目指して研究を行った。本研究では、核酸塩基部位としてアデニン部位を導入した架橋性配位子 6-amino-9- $\beta$ -carboxyethylpurine をもちい、多核金属錯体との反応を検討し、分子間の水素結合がみられるような化合物系の開発を行い、分子配列制御を試みた。

## 3. 研究の方法

アデニン部位を導入した架橋性配位子 6-amino-9- $\beta$ -carboxyethylpurine の合成は既報の方法を改良して行い、同定は IR および NMR によって行った。また、多核錯体と得られた錯体の物性評価に関しては、IR および元素分析によって同定を行い、構造解析、磁氣的性質について調べた。構造解析は Rigaku 社製 SaturnCCD 回折計をもちいて行い、磁化率測定は QUANTUM DESIGN 社製 MPMS システムをもちいて行った。

## 4. 研究成果

核酸塩基部位としてアデニン部位を導入した架橋性配位子 6-amino-9- $\beta$ -carboxyethylpurine (HL) と単分子磁石として知られている Salen 型マンガン 2 核錯体  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{naphtmen}^{2-} = N,N'$ (1,1,2,2-tetramethylethylene)bis(naphthyldene-iminato)dianion) を反応させることで、 $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) と  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{HL})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  (**2**) を得た。化合物 **1** と **2** は、塩基による HL の脱プロトン化の有無によって作り分けることができる。

これらの化合物では out-of-plane 型の  $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2]$  二量体が配位子のカルボキシル基によって syn-anti 型に架橋され、一次元鎖を形成していた。配位子のアデニン部位は隣接一次元鎖のアデニン部位と水素結合しており、一次元鎖間が十分に離れることで孤立した一次元磁性鎖が形成されていた。化合物 **1** と **2** ではアデニン部位のプロトン化様式が異なっているために、水素結合する原子対に違いが見られた。

磁化率測定の結果、両錯体とも温度の低下とともに  $\chi_m T$  値は緩やかに減少し、マンガンイオン間に反強磁性的相互作用が働いていることが示唆された。低温域ではわずかに  $\chi_m T$  値が増加していることから Spin Canting によって残った磁化成分が弱く強磁性的に相互作用していることが示唆される。構造解析結果からは、カルボキシル基架橋を介して反強磁性的相互作用が働き、out-of-plane 型マンガン二量体間には弱い強磁性的相互作用が働いていることが示唆される。交流磁化率測定の結果、両錯体とも周波数に依存した虚部の応答が観測され、活性化障壁および頻度因子の値から、単一次元鎖磁石としての性質を示すことが明らかとなった。

## 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 9 件)

- 1) G.N. Newton, T. Onuki, T. Shiga, M. Noguchi, T. Matsumoto, J.S. Mathieson, M. Nihei, M. Nakano, L. Cronin, H. Oshio, " Mapping the Sequential Self-Assembly of Heterometallic Clusters: From a Helix to a Grid", *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press, **2011**, 査読有
- 2) T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Morimoto, M. Irie, "Copper(II)-terbium(III) Single-Molecule Magnets linked by photochromic ligands", *Dalton Trans.*, **40**, 2275–2282, **2010**, 査読有
- 3) M. Kurashina, A. Eguchi, E. Kanesaki, T. Shiga, H. Oshio, "Syntheses and properties of cobalt and nickel hydroxide nano sheets", *Int. J. Mod. Phys. B*, **24**, 2291–2296, **2010**, 査読有
- 4) T. Shiga, G.N. Newton, J.S. Mathieson, T. Tetsuka, M. Nihei, L. Cronin, H. Oshio, " Ferromagnetically coupled chiral cyanide-bridged  $\{Ni_6Fe_4\}$  cages", *Dalton Trans.*, **39**, 4730–4733, **2010**, 査読有
- 5) T. Matsumoto, T. Shiga, M. Noguchi, T. Onuki, G.N. Newton, N. Hoshino, M. Nakano, H. Oshio, " Contrasting Magnetism of  $[Mn^{II}_4]$  and  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$  Squares", *Inorg. Chem.*, **48**, 368–370, **2010**, 査読有
- 6) T. Shiga, T. Matsumoto, M. Noguchi, T. Onuki, N. Hoshino, G.N. Newton, M. Nakano, H. Oshio, "Cobalt Antiferromagnetic Ring and Grid Single-Molecule Magnet", *Chem. An Asian J.*, **4**, 1660–1663, **2009**, 査読有
- 7) T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, H. Nojiri, N. Hoshino, G.N. Newton, H. Oshio, " Undecanuclear mixed-valence 3d-4f bimetallic clusters", *Chem. Commun.*, 3568–3570, **2009**, 査読有
- 8) G.N. Newton, G.J.T. Cooper, D. Schuch, T. Shiga, S. Khanra, D.-L. Long, H. Oshio, L. Cronin, "cis-Tach based pentadecadentate ligands as building blocks in the synthesis of  $Fe^{III}$  and  $Pd^{II}$  coordination clusters", *Dalton Trans.*, 1549–1553, **2009**, 査読有
- 9) N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, "Chiral Dinuclear Complexes with Tetradentate Ligand Derived from (R)-(+)-binaphthyl-2,2'-diamine", *Polyhedron*, **28**, 1754–1757, **2009**, 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

- 1) 志賀拓也, 大塩寛紀, 『特異な集積化様式を利用したナノ磁性体・機能性分子の構築』、筑波大学戦略イニシアティブ(A)「機能物質創製研究拠点」第一回若手シンポジウム、2011. 1/5、つくば国際会議場(つくば市)
- 2) 志賀拓也, 『特異な集積化様式を利用した低次元磁性系の構築』、有機固体若手の会冬の学校 2010、2010. 12/10、諏訪湖苑(諏訪市)
- 3) T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, 『Single-Chain Magnets with a Nucleobase Moiety』、The 12th International Conference on Molecule-based Magnets、2010. 10/9、Beijing (China)
- 4) T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, 『Single-Chain Magnet with a Nucleobase Moiety』、60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka、2010. 9/28、大阪大学コンベンションセンター(吹田市)
- 5) 志賀拓也, 宮坂等, 山下正廣, 森本正和, 入江正浩, 『フォトクロミック分子で連結した Cu-Tb 単分子磁石の研究』、日本化学会第 90 春季年会、2010. 3/27、近畿大学(大阪府)
- 6) 志賀拓也, 『量子磁性を示す多核錯体の新機軸: 量子性と機能性』(依頼講演)、第 3 回 東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして-」、2009. 12/19、東北大学(宮城県)
- 7) T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Morimoto, M. Irie, 『PHOTO-SWITCHABLE SINGLE-MOLECULE QUANTUM MAGNETS DERIVED FROM PHOTOCROMIC DIARYLETHENE LIGAND』、The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC2)、2009. 11/3、Nanjing (China)
- 8) 志賀拓也, 宮坂等, 山下正廣, 森本正和, 入江正浩, 『フォトクロミック分子で連結した Mn 2 核単分子磁石の性質』、第 59 回 錯体化学討論会、2009. 9/26、長崎大学(長崎県)
- 9) 志賀拓也, 宮坂等, 山下正廣, 森本正和, 入江正浩, 『フォトクロミック分子で連結した単分子磁石の磁氣的・光学的性質』、第 3 回 分子科学討論会、2009. 9/21、名古屋大学(愛知県)

10) 志賀拓也、『金属多核錯体の構造制御と特異磁性の研究』(依頼講演)、第26回無機・分析化学コロキウム-機能分子化学の新潮流-、2009.6/6、川渡共同セミナーセンター(宮城県)

〔図書〕(計1件)

志賀拓也・大塩寛紀、三共出版、錯体化学選書5 超分子金属錯体化学 (藤田誠・塩谷光彦 編著)、2009年、416ページ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA TAKUYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：00375411