

**立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)**  
**個人研究費**  
**2007年度研究成果報告書**

研究代表者	所属・職名	氏名
	理学部化学科・助教	森本 正和 印
研究課題	超高密度メモリデバイスを指向した単分子磁性光スイッチングシステムの構築	
研究期間	2007 年度	
研究経費	500,000 円	

**研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)**

分子1つ1つに情報を記録できる単分子メモリデバイスへ向けての分子材料開発の基礎として、光照射により磁気特性を可逆的に制御可能な単分子磁性スイッチングシステムを構築することを目的とした。マンガン錯体を光応答性フォトクロミック分子で連結した一次元鎖集積体を合成し、その磁気挙動と光反応挙動を解析した。その結果、集積体内の個々のマンガン錯体は単分子磁石として振舞い、フォトクロミック分子が安定な光異性化反応を示すことを明らかにした。また、フォトクロミック分子の光反応に伴い単分子磁石の磁気挙動が変化することを観測した。単分子磁石の光スイッチングユニットとしてのフォトクロミック分子の有用性が示唆された。

**キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)**

[ 分子磁性 ] [ 単分子磁石 ] [ フォトクロミズム ]

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)**目的および研究方法**

分子1つ1つに情報を記録できる単分子メモリデバイスへ向けての分子材料開発の基礎として、**光照射により磁気特性を可逆的に制御可能な単分子磁性光スイッチングシステムを構築することを目的とした。**研究方法としては、**ナノサイズの磁石として振舞う金属錯体単分子磁石を光応答性フォトクロミック分子で連結した複合分子(フォトクロミック単分子磁石)を新規に設計・合成し、その構造解析、磁性解析、光反応解析を行った。**フォトクロミック単分子磁石の分子構造と磁気挙動および光反応挙動との相関を明らかにするとともに、フォトクロミック反応に誘起される単分子磁石の磁気特性の変化を観測し、単分子磁性光スイッチングシステムへ向けての分子材料の設計・合成指針を得ることを目指した。

**結果および考察**

フォトクロミック単分子磁石における磁性光スイッチングの機構としては以下の2つの可能性が考えられる。

**機構① フォトクロミック分子の $\pi$ 共役結合変化による磁性スイッチング**

単分子磁石を連結したフォトクロミック分子の光閉環・光開環反応に伴う $\pi$ 共役結合の変化によって、フォトクロミック分子を介した単分子磁石間のスピン交換相互作用が変化し、それにより単分子磁石の磁気特性(磁化緩和ダイナミクス、磁化ヒステリシス曲線、磁化量子トンネリングなど)が変化する。すなわち、 $\pi$ 共役が途切れた開環体においては単分子磁石間の相互作用はなく、それぞれの単分子磁石は独立した磁気挙動を示すが、一方 $\pi$ 共役が広がった閉環体においては相互作用が生じて、単分子磁石は異なる磁気挙動を示す。

**機構② フォトクロミック分子の幾何構造変化による磁性スイッチング**

フォトクロミック分子の光閉環・光開環反応に伴う幾何構造の変化によって、単分子磁石内の金属配位構造や単分子磁石間の距離が変化し、単分子磁石の磁気特性が変化する。

これらの仮説を検証するための分子として、**単分子磁石としての磁気挙動を示しかつ様々な配位子交換反応が可能なマンガン二核錯体およびマンガン四核錯体を磁性ユニットとして用い、これを両末端に金属配位が可能なカルボキシレート基を有するジアリールテンフォトクロミック分子で連結した一次元鎖集積体を設計・合成した。**ジアリールエテンフォトクロミック分子の開環体および閉環体のそれぞれを用いて一次元鎖集積体を合成し、これらの磁気挙動を比較することにより、単分子磁石の磁気特性に及ぼすフォトクロミック反応の影響を検討した。

合成した一次元鎖集積体は単結晶として得られ、X線構造解析によりマンガン二核錯体あるいはマンガン四核錯体がフォトクロミック分子により連結された一次元鎖構造を形成していることが確認された。これらの磁気特性を超伝導量子干渉磁束計により測定したところ、マンガン二核錯体の集積体は常磁性体としての磁気挙動を示したが、マンガン四核錯体の集積体については単分子磁石としての磁気挙動が観測されたので、これについて詳細な検討を行った。開環体および閉環体の一次元鎖集積体のいずれにおいても、直流磁化率の温度依存性では低温域において磁化率の急激な増大が観測され、マンガン四核錯体内での強磁性的相互作用により  $S_T = 9$  のスピン基底状態にあることが理論シミュレーションにより示唆された。また、交流磁化率には磁場周波数依存性があり、磁化緩和時間の温度依存性は熱活性化型緩和過程のアレニウスモデルに合致した。さらに、0.5 K の磁化曲線においてはヒステリシスがみられ、磁化量子トンネリングによるものと思われるステップも観測された。これらの磁気挙動は  $S_T = 9$  のマンガン四核錯体単分子磁石に特徴的であり、**開環体および閉環体の一次元鎖集積体のそれぞれのマンガン四核錯体は単分子磁石としての磁気挙動を示すことが認められた。**しかし、開環体および閉環体の一次元鎖集積体は同様の磁気挙動を示し、いずれにおいてもフォトクロミック分子を介した単分子磁石間のスピン交換相互作用は観測されなかった。この結果は、機構①「 $\pi$ 共役結合変化による磁性光スイッチング」を支持しない。

※ この(様式2)に記入の、成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4縦型横書き1枚・自由様式)を添付すること。

**研究成果の概要 (つづき)**

開環体および閉環体の一次元鎖集積体は光を照射することによりフォトクロミズムを示した。開環体については、赤色の状態に紫外光を照射すると青色に変化し、可視光を照射するともとの赤色の状態に戻った。閉環体については、青色の状態に可視光を照射すると赤色に変化し、紫外光を照射すると再び青色に変化した。吸収スペクトル測定により、これらの色変化はフォトクロミック分子の光異性化反応によるものであることが確認された。一次元集積体においてジアリールエテンフォトクロミック分子は安定な光異性化反応を示した。

このフォトクロミック反応に伴う磁気特性の変化について検討した。開環体の一次元鎖集積体については、紫外光照射によりフォトクロミック分子を閉環反応させても磁気特性に変化はみられず、単分子磁石としての挙動を示したままであった。しかし、興味深いことに、閉環体の一次元鎖集積体については、可視光照射によりフォトクロミック分子を開環反応させると磁気特性の劇的な変化が観測された。低温域の直流磁化率は減少し、単分子磁石間に反強磁性的相互作用が生じていることが示唆された。交流磁化率においては、高周波数側の単分子磁石による早い磁化緩和成分が減少し、低周波数側に遅い緩和成分が新たに現れた。磁化曲線においては、低磁場域では反強磁性的相互作用による磁化の減少がみられたが、外部磁場を大きくすると磁化が増大し、変曲点を經由したあと飽和するというメタ磁性体のような挙動が観測された。変曲点の磁場の大きさから、反強磁性的相互作用の大きさは 0.19 K と見積もられた。以上の磁気挙動より、閉環体の一次元鎖集積体に可視光を照射してフォトクロミック分子を開環反応させると、単分子磁石としての性質を残しつつもそれらが短距離範囲で反強磁性的に弱く秩序化したドメイン構造を形成することが示唆された。

上述のように、閉環体を用いて合成した一次元鎖集積体においては、フォトクロミック分子が閉環体のときには単分子磁石間の磁氣的相互作用はなく、可視光照射により開環体へ変化させると反強磁性的相互作用が発生した。この磁氣的相互作用の変化は機構①「 $\pi$ 共役結合変化による磁性スイッチング」で予測されるものとは逆であり、 $\pi$ 共役結合の変化によっては説明できない。したがって、今回観測した光照射による磁気特性の変化は、機構②「幾何構造変化による磁性スイッチング」によるものと思われる。すなわち、フォトクロミック分子は閉環体のときには平面性が高く縮小した構造をとっているが、開環すると平面性が低く拡張した構造になるため、結晶中で隣接する一次元鎖集積体間の距離が近くなり、反強磁性的相互作用が生じた。実際、閉環体の X 線結晶構造では、隣接する一次元鎖集積体間でのマンガン原子間距離は 5.7 Å と比較的近い状態にある。そこからフォトクロミック分子が開環して拡張した構造に変化するとマンガン間原子距離がさらに近くなり、磁氣的相互作用を生じる距離範囲に入る可能性は十分にある。一方、開環体の X 線結晶構造では、隣接する一次元鎖集積体間でのマンガン原子間距離は 8.4 Å と遠く、そこからフォトクロミック分子が閉環しても磁氣的相互作用は生じないと考えられる。これが開環体に紫外光を照射しても磁気特性が変化しなかった理由だと思われる。

**まとめ**

金属錯体単分子磁石と光応答性フォトクロミック分子からなる複合分子を一次元鎖集積体としてはじめて合成した。一次元鎖集積体のそれぞれのマンガン四核錯体は単分子磁石としての磁気挙動を示し、またフォトクロミック分子は安定な光異性化反応を示した。閉環体の一次元鎖集積体は光照射により劇的な磁気特性の変化を示した。この変化はフォトクロミック分子の光反応に伴う幾何構造変化により誘起されたと思われる。本研究により、単分子磁石の磁性光スイッチングユニットとしてのフォトクロミック分子の有用性が示唆された。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

④学会発表

- ・森本 正和、入江 正浩、高石 慎也、梶原 孝志、宮坂 等、山下 正廣  
マンガン四核単分子磁石をフォトクロミック配位子で連結した一次元鎖集積体の磁気挙動  
2007年光化学討論会 (2007年9月、信州大学)
- ・森本 正和  
異種複合型フォトクロミック単結晶の結晶構造制御と固体物性制御  
第4回錯体誘電体研究会 (2007年10月、北海道大学)