

整理番号	2019-J-033	報告者氏名	石田 尚行
------	------------	-------	-------

研究課題名 単分子磁石集積による高保磁力高ブロッキング温度複合磁性材料の創製

<代表研究者> 機関名： 電気通信大学大学院情報理工学研究科  
職名： 教授 氏名： 石田尚行

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

単分子磁石はナノテクの一環として高密度記録媒体や量子コンピューティング材料への応用が期待されている新材料である。本課題推進の準備段階として、4f(希土類)-2p(有機ラジカル)複合スピ単分子磁石内で最強の磁気結合系を開発している。本研究では、単分子磁石を $\pi$ 共役高分子的に連結するアプローチをとり、4f-2p磁石から高保磁力、室温動作の磁性材料の開発を進めた。

課題推進の1年目は、3d-2pヘテロスピ系において、新しいシナリオに基づいたスピクロスオーバーの概念を展開した。ラジカル分子が化学的安定な配位構造を与えること、錯体中ではラジカルの環境耐性が格段に向上し、錯化合物の融点まで安定であることなどが明らかとなった。また、4fイオン材料は強い磁気異方性のために磁石の開発においては、論文未公表成果であるが、ラジカルを2箇所導入して基底三重項状態を有する架橋配位子の開発と利用を進めた。超分子化学的な自動集積法によって4f-2pヘテロスピ高分子状構造を作成することができた。このTbイオン誘導体の磁気測定によると、2.8K以下でヒステリシスを伴った磁化曲線が得られた。高分子状構造を二次元～三次元と高めることが高保磁力高ブロッキング温度の実現につながると考えられる。

課題推進の2年目は、前述のヘテロスピクロスオーバー系に対してFe<sup>2+</sup>を用いたスピクロスオーバーを調査した。炭素数の偶数・奇数に応じてスピ転移温度の高低に変調を受けることがわかった。融点などで知られている偶奇効果は、必ずしもその全容が理解されているわけではないが、偶奇効果をスピ転移温度に応用できることを示した。有機官能基は配位子に必ず含まれるからこのような構造物性相関は錯化学共通の技術であり、本課題本論にもこの研究成果を使うことができる。また、希土類イオンを用いた自動集積系の研究においては、四角酸と呼ばれるジアニオンを用いて、Tb<sup>3+</sup>イオンを含む高分子状多核錯体を合成することに成功した。これは光る磁石として機能し、単イオン磁石として活性化エネルギーが33(2)Kであった。高保磁力、高温動作の材料開発の路はまだ半ばであるが、自動集積型希土類ポリマーから磁石を得たという成果は、本研究目標の一部を実現したものと評価できる。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 論文

- 1) “An Indication of Spin-Transition Accompanied by Order-Disorder Structural Transformation in  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2(\text{NCS})_2]$  (phpyNO = *tert*-Butyl 5-Phenyl-2-pyridyl Nitroxide),” Y. Kyoden and T. Ishida, *RSC Advances*, **10**, 16009-16015 (2020).
- 2) “SMM Behaviour of Heterometallic Dinuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$  (Ln = Tb and Dy) Complexes Derived from  $\text{N}_2\text{O}_3$  Donor Unsymmetrical Ligands,” S. Maity, P. Bhunia, K. Ichihashi, T. Ishida, and A. Ghosh, *New J. Chem.*, **44**, 6197-6205 (2020).
- 3) “Odd-Even Effect on the Spin-Crossover Temperature in Iron(II) Complex Series Involving an Alkylated or Acyloxyated Tripodal Ligand,” A. Kashiro, W. Kohno, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **59**, 10163-10171 (2020).
- 4) “Polymeric Terbium(III) Squarate Hydrate as a Luminescent Magnet,” R. Takano and T. Ishida, *Crystals*, **2021**, *11*, 1221/1-9.

## 学会

- 1) “Synthesis and Magnetic Properties of Coordination Compounds with  $\pi$ -Extended Multi-Radical-Substituted Ligands,” Y. Gokan, T. Kanetomo, and T. Ishida, “Insights into the sustainable development goals,” The Irago Conference 2019, Oct. 29, 2019, Chofu, Tokyo.
- 2) “Systematic Study on Iron(II) Spin Crossover Complexes Chelated with 2,6-Bis(1-pyrazolyl)pyridine Ligands Carrying Alkyl Groups,” S. Soda and T. Ishida, “Insights into the sustainable development goals,” The Irago Conference 2019, Oct. 29, 2019, Chofu, Tokyo.
- 3) 「分子内ビラジカル共有結合スイッチングを目指した蝶番型ビスニトロキシドの合成及び機能の評価」荒井麻里奈・石田尚行, 日本化学会第100春季年会、令和2年3月22日～25日、野田（東京理科大）（会合中止）。
- 4) 「配位結合のねじれ角を大きく変化をさせて 3d-2p ヘテロスピンカップリングを変えるニッケル(II)錯体と銅(II)錯体」京田幸也・石田尚行, 日本化学会第100春季年会、令和2年3月22日～25日、野田（東京理科大）（会合中止）。
- 5) 「ニトロキシドを含むピリジン系三座配位子の開発と希土類金属錯体の発光と磁性の研究」岸本緑・石田尚行, 日本化学会第100春季年会、令和2年3月22日～25日、野田（東京理科大）（会合中止）。
- 6) 「基底三重項架橋配位子を用いた鎖状ランタノイド錯体の磁氣的性質」伊藤沙紀・石田尚行, 日本化学会第100春季年会、令和2年3月22日～25日、野田（東京理科大）（会合中止）。
- 7) 「ニトロキシドを含むピリジン系三座配位子と希土類イオンからなる錯体の発光と磁性の研究」岸本緑、石田尚行, 分子科学会オンライン討論会2020、2020年9月14日-17日（オンライン）。
- 8) 「ビスニトロキシドラジカルを用いたランタノイド錯体の磁氣的性質」伊藤沙紀・関根弘泰・石田尚行, 錯体化学会第70回討論会、2020年9月28日-30日（オンライン）。
- 9) 「希土類イオンを使った分子性磁性材料」石田尚行, 近畿化学協会エレクトロニクス部会令和2年度第1回研究会「希少金属を取り巻く基礎研究と国際マーケットの現況」、2020年12月3日（オンライン）（招待講演）。
- 10) 「4f-2p ヘテロスピン系ナノ磁石とその関連材料科学」石田尚行, 新化学技術推進協会(JACI)先端化学・材料技術部会新素材分科会講演会、2021年3月12日（オンライン）（招待講演）。
- 11) 「ビスニトロキシドラジカルを用いた希土類錯体の磁氣的性質」伊藤沙紀・石田尚行, 日本化学会第101春季年会、令和3年3月19日～22日（オンライン）。
- 12) 「基底三重項配位子が架橋したLn/L比2/2の環状錯体の磁氣的性質」伊藤沙紀、吉武 徹、石田尚行, 錯体化学会第71回討論会、令和3年9月16日～19日（オンライン）。
- 13) 「三重項配位子を含む希土類マクロサイクル  $\text{Ln}_2\text{L}_2$  の構造と磁氣的性質」伊藤沙紀・石田尚行, 日本化学会第102春季年会、令和4年3月23日～26日（オンライン）。
- 14) 「四角酸を用いた二層ポリマー構造を有する希土類錯体の磁氣的性質」高野莉奈・石田尚行, 日本化学会第102春季年会、令和4年3月23日～26日（オンライン）。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

単分子磁石はナノテクの一環として高密度記録媒体や量子コンピューティング材料への応用が期待されている新材料である。本課題推進の準備段階として、4f(希土類)-2p(有機ラジカル) 複合スピンの単分子磁石内で最強の磁気結合系を開発している。本研究では、単分子磁石を $\pi$ 共役高分子的に連結するアプローチをとり、4f-2p 磁石から高保磁力、高自発磁化、室温動作の磁性材料の開発を行うこととした。本報告の前半では、出版論文の中から、有機ラジカルの配位子化の例および4f系の単分子磁石の一例を紹介する。本課題4f-2p系に対する布石となる成果と位置付けられる。後半では論文未公表データであるが4f-2pの高分子化の端緒を得た成果を述べる。

【発表論文1】 本論文では3d-2pヘテロスピン系において、新しいシナリオに基づいたヘテロスピンスピントスオーバーという概念を展開した。

[Ni(phpyNO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (phpyNOが有機ラジカル配位子)は、高温相では直方晶系(図1左)、低温相では独立分子2個の単斜晶系となる、order-disorder転移を見せた。構造転移に伴って、高温相では3d-2pスピン間強磁性的カップリングによる基底高スピン状態が、低温相では反強磁性的カップリングによる低スピン状態が実現され、すなわち、磁気結合をスイッチすることに基づくスピントスオーバー現象が観察された。補助配位子の置換により転移温度を変調させることができた(図1右)。

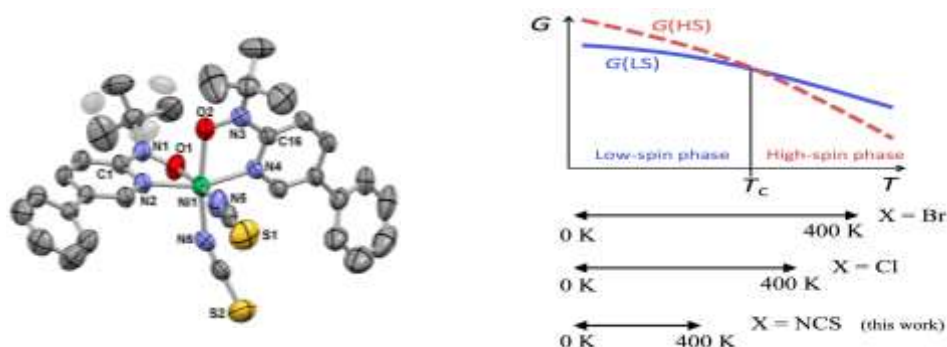


図1. 3d-2pヘテロスピン系分子[Ni(phpyNO)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>]の結晶構造図とG(T)曲線。

【発表論文2】 単分子磁石の研究においては、磁気異方性の高い希土類イオンを用いた金属錯体が基調骨格となる。ここでは4f-3dヘテロスピン系錯体が研究対象とした。

前者について、Tb-Cu錯体やDy-Cu錯体を合成し(図2左)、交流磁化率の顕著な周波数依存性を見出した(図2右)。特に周波数遅れの成分( $\chi_m''$ )がピークを見せたことは、単分子磁石の特徴と考えられている。なおこの研究はカルカッタ大学との共同研究プロジェクトとして推進された。

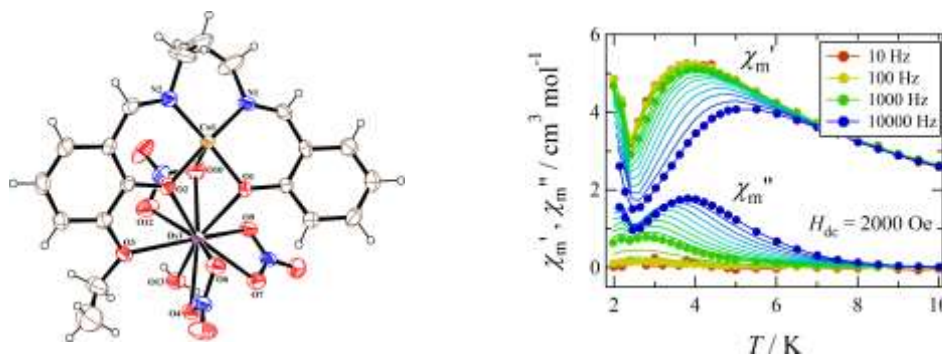


図2. Dy-Cuヘテロスピン系分子の結晶構造図と交流磁化率測定結果。

【発表論文3】 スピントスオーバーは情報記録や表示材料への応用が期待されるスピン転移材料であり、鉄(II)錯体は特に反磁性と $S=2$ 常磁性をスイッチするので材料学上興味を持たれている。

本研究では、図3に示した二系統の  $\text{Fe}^{2+}$  を用いたスピントロニクスを調査した。炭素数の偶数・奇数に応じてスピントロニクス温度の高低に変調を受けることがわかった。融点などで知られている偶奇効果は、必ずしもその全容が理解されているわけではないが、偶奇効果をスピントロニクス温度に応用できることを示した。有機官能基は配位子に必ず含まれるからこのような構造物性相関は錯化学共通の技術であり、本課題本論にもこの研究成果を使うことができる。

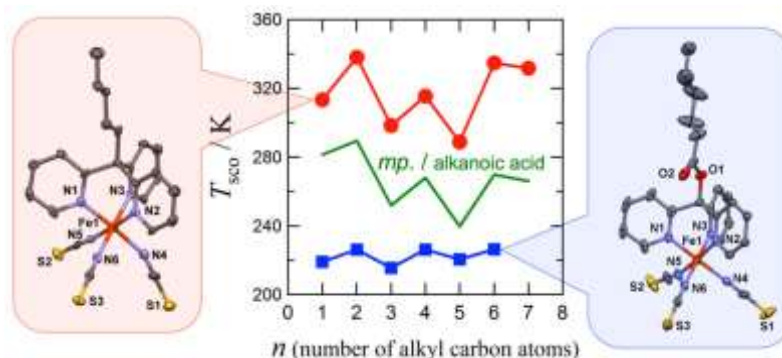


図3. スピントロニクス転移温度の炭素数依存性。脂肪酸の融点を参考にプロットしてある。

【発表論文4,学会発表14】希土類イオンを用いた自動集積系の研究においては、四角酸と呼ばれるジアニオンを用いて、高分子状多核錯体を合成することに成功した(図4左)。 $\text{Tb}^{3+}$  体は光る磁石として機能し(同中)、単イオン磁石として交流磁化率の周波数依存を解析して活性化エネルギーが  $33(2) \text{ K}$  と求められた(同右)。高保磁力、高温動作の材料開発の路はまだ半ばであるが、自動集積型希土類ポリマーから磁石を得たという成果は、本研究目標の一部を実現したものと評価できる。

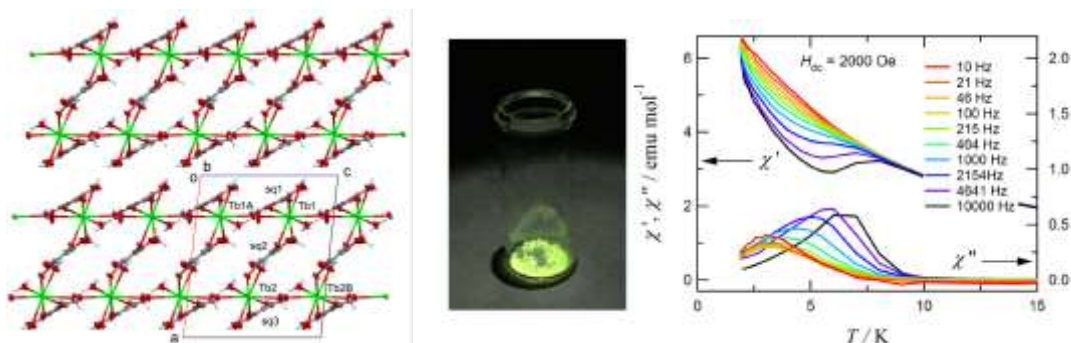


図4. Tb-四角酸塩のポリマー構造、紫外光下の緑発光の様子、ならびに交流磁化率結果。

【学会発表5,6,7,8】ラジカル中心となる原子(本課題ではニトロキンドラジカルの酸素原子)が希土類イオンに直接配位した錯体は、材料物質科学上、物質自体に新規性が高い。前述(論文1)のように、このようなラジカル分子が化学的安定な配位構造を与えること、錯体中ではラジカルの環境耐性が格段に向上し、錯化合物の融点まで安定であることなどが明らかとなった。また、前述(論文2、4)のように、4fイオン材料は強い磁気異方性のために磁石の開発に向いていることが示されている。そこで、2個のラジカル部位を導入して基底三重項状態を有する架橋配位子の開発と利用を進めたところ、際立った成果として、超分子化学的な自動集積法によって4f-2pヘテロスピントロニクス高分子状構造を作成することができた点を挙げる事ができる。

基底三重項を示す tBuPBN を用いて希土類錯体  $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{tBuPBN})_n]$  を合成した。RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 錯体の構造はすべて同型であった(図5左)。RE = Tb 誘導体は  $10 \text{ K}$  以下で交流磁化率の周波数依存を見せ、 $2.8 \text{ K}$  以下でヒステリシスを伴った磁化曲線が得られた(図5右)。



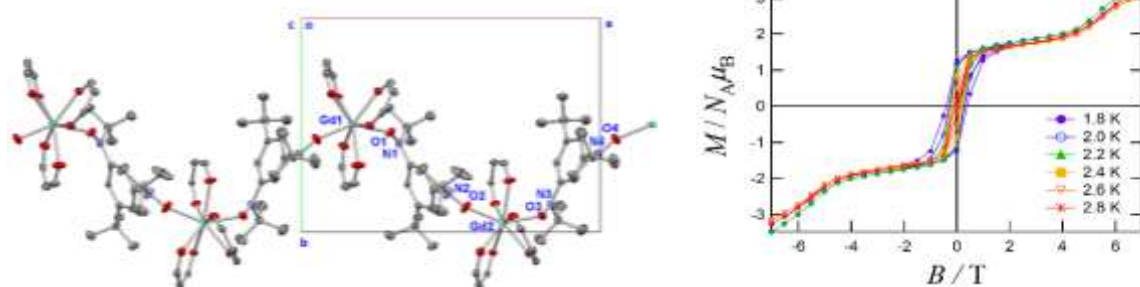


図5. 4f-2p ヘテロスピ高分子  $\{Gd(hfac)_3(tBuPBN)\}_n$  の結晶構造図と  $M(H)$  曲線。

一次元高分子錯体を得ることができたのは、課題推進における重要な経過点と位置付けられるが、4f-2p 交換相互作用（磁気結合）が強磁性的か反強磁性的かにまだ不明な点があり、構造物性相関からの経験的なアプローチに加えて、DFT 計算科学も併用しつつこの調査を継続中である。また、ヒステリシスループを与える温度領域はまだ低く、開発研究の余地を大きく残している。

【学会発表9,10,11,12,13】 高高い置換基を有する  $iPr_3BPBN$  と  $Ln^{3+}$  イオンで錯形成を行い、また、 $tBuPBN$  と  $Ni^{2+}$  イオンで錯形成を行った。X 線結晶構造解析の結果より、前者は  $\{Ln(hfac)_3(iPr_3BPBN)\}_2$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy$ )、後者は  $\{Ni(hfac)_2(tBuPBN)\}_2$  であり、両者とも M/L 比 2/2 の環状錯体であることが判明した (図6左)。磁気測定の結果より、 $\{Gd(hfac)_3(iPr_3BPBN)\}_2$  は Gd-ラジカル間に強磁性的相互作用が働き、基底高スピン錯体であることが示唆された (図6右)。これは  $\{Ni(hfac)_2(tBuPBN)\}_2$  において Ni-ラジカル間に強い反強磁性的相互作用が働くことと好対照である。これらはラジカル-金属イオン間の構造磁性相関や提案されている交換機構と矛盾なく説明でき、また構造に基づいた DFT 計算からも裏付けられた。

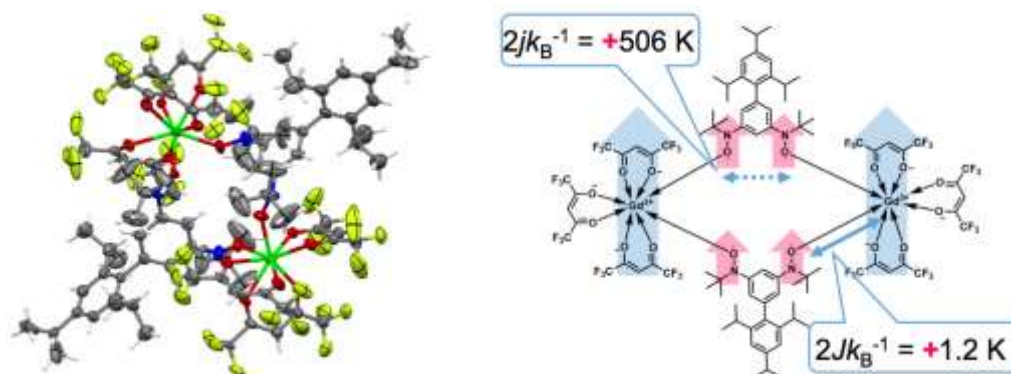


図6. 4f-2p マクロサイクル  $\{Gd(hfac)_3(iPr_3BPBN)\}_2$  の結晶構造図と推定されるスピン構造。

以上のように、錯化合物における特徴的な立体化学と、それに基づく磁気結合の構造依存性を確認した。この成果に基づき、高次元高分子状の磁性材料からバルク磁石、室温動作の強磁性体や、高保磁力磁性体を合成開発する目標に対して、高次元高分子状の磁性材料は確実に得られるようになった。高保磁力、高自発磁化、高温（室温）動作の材料開発の実現は近いものと予想され、萌芽的な本研究には一定の成果を認めることができる。

なお、本課題研究の推進にあたり、研究補助金は実験部材として比較的小型の装置類および消耗品類へ有効に利用されたことを、お礼とともに報告申し上げます。