

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13666

研究課題名(和文) 巨大空孔強磁性体の構築

研究課題名(英文) Construction of a huge porous ferromagnet

研究代表者

中林 耕二 (NAKABAYASHI, KOJI)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：80466797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年、磁石としての性質だけでなく、誘電特性、光応答性などの特性を有する機能性磁性体が注目されている。機能性の観点から、ゲスト分子を内包できるような空孔を有する分子磁性体は、そのゲスト交換による磁性制御や高機能化が可能となるため興味深い化合物群である。本研究課題では、これまで合成が困難であった1ナノメートル径程度の巨大な空孔を有し、かつ強磁性転移を示す分子磁性体の構築に成功した。本化合物のようなナノ孔を持った強磁性体を用いれば、ガスや溶媒などの小分子だけでなく、多様な機能性分子を内包するような全く新しい強磁性化合物群が創成できると考えられ、新規機能性磁性材料への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In recent studies on molecule-based magnets, functional magnets showing properties such as dielectricity and photo-responsivity. From the view point of the functionality, porous molecule-based magnets, which can encapsulate guest molecules within their cavity, are interesting materials because they allow control of magnetic properties and higher functionalities by exchange of guest molecules. In this research, a nanoporous ferromagnet with 1 nm-diameter cavity has been synthesized. By using such a nanoporous ferromagnet, novel ferromagnets containing various functional guest molecules could be synthesized, contributing to open new functional magnetic materials.

研究分野：磁気化学、錯体化学、材料化学

キーワード：分子磁性 ナノ空孔材料 ネットワーク

### 1. 研究開始当初の背景

分子磁性体分野において、シアノ架橋型金属集積体の研究が、ここ数十年の間盛んに行われている。これは、シアノ基を介した磁性イオン間の磁氣的相互作用が強く、高い磁気相転移温度を示すなど磁気特性に優れているからである。また、機能性磁性材料として注目されており、誘電特性、イオン伝導性、光応答性などの多様な機能性を有する機能性磁性体が報告されている。機能性の観点から、ゲスト分子を内包できるような空孔を有する分子磁性体は、そのゲスト交換による磁性制御や高機能化が可能となるため興味深い化合物群である。シアノ架橋型金属集積体は、水などの溶媒分子をゲスト分子または配位分子として含んでおり、この吸脱着を利用した磁性制御が可能である。これまでに、湿度応答磁性、水分子吸脱着による磁性制御、アルコール蒸気応答磁性が報告されている。しかし、現在までに報告されているシアノ架橋型金属集積体は、小さな空孔しか有していないため、そのゲスト分子は水分子などの小さな溶媒分子に限られている。

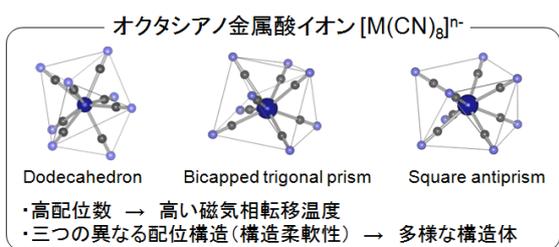
### 2. 研究の目的

ホスト-ゲスト化学と磁気化学が融合した新しい分野を発展させるには、大きな空孔を有する強磁性体の創成が必要である。本研究では、これまで合成が困難であった 1 nm 径を超える巨大な空孔を有しかつ強磁性転移を示す分子磁性体の構築を目的とした。このような巨大な空孔を有する強磁性体が構築できれば、ゲストとして金属クラスター、蛍光分子、第二高調波発生(SHG)活性分子(キラル分子)などを内包するような全く新しい強磁性化合物群が創成できると考えられ、機能性材料への展開が期待できる。

### 3. 研究の方法

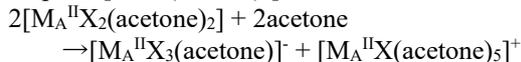
強磁性転移を示す分子磁性体を構築するには、磁性金属イオン間の磁氣的交換相互作用が強くまた磁性金属イオンが密に集積していることが重要であることから、本研究では磁性金属イオンがシアノ基で架橋されたシアノ架橋型金属集積体を研究対象とした。シアノ架橋型金属集積体は、ヘキサシアノ金属酸イオン  $[M^I(CN)_6]^{n-}$  ( $M^I$ : 遷移金属イオン)、ヘプタシアノ金属酸イオン  $[M^{II}(CN)_7]^{n-}$  ( $M^{II}$ : 遷移金属イオン)、オクタシアノ金属酸イオン  $[M_B(CN)_8]^{n-}$  ( $M_B = Mo^V, W^V, Nb^{IV}$ )などを構築素子として用いており、本研究では、配位構造の多様性(柔軟性)、配位数の多さ、および安定性の点から、オクタシアノ金属酸イオンを構築素子として選択した。

巨大空孔を有する強磁性体を構築する設計指針は次の3つである。①磁性金属イオンの密度を高くするため、構築素子として有機配位子を用いない。有機配位子を用いると多様な構造体を設計し易いが、磁性金属イオンの密度が低くなるため強磁性転移が起こり

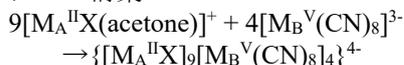


にくくなる。②ハロゲン化物イオンが配位した遷移金属イオン  $[M_A X(solvent)_5]^+$  を反応系中に発生させ(下反応式 Step 1)、それとシアノ金属酸イオンとの錯形成を行う(下反応式 Step 2)。③電荷均衡の崩れたハイスピンクラスターを3次的に集積させる(下反応式 Step 3)。

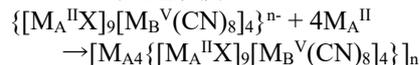
Step 1:  $[M_A X(solvent)_5]^+$  の生成



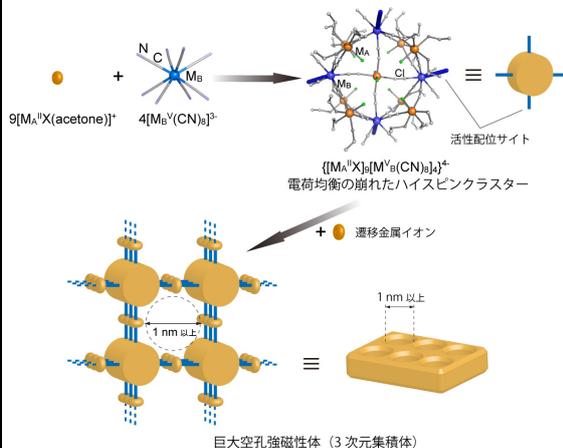
Step 2: 電荷均衡の崩れたハイスピンクラスターの構築



Step 3: 電荷均衡の崩れたハイスピンクラスターの3次元集積



以上の反応設計から、巨大空孔を有する強磁性体を合成し、得られた化合物の組成、結晶構造、磁気特性を明らかにした。



### 4. 研究成果

構築素子として、スピンを持った八配位金属酸イオンと遷移金属イオンのみを用い、非磁性の有機配位子は極力排除し、巨大な空孔を有する強磁性金属集合体を合成した。当初の計画通り、アセトン-水混合溶媒中で、八配位金属酸イオンと遷移金属 2 価イオンをゆっくり錯形成させると、赤色板状の微小結晶が得られた。研究室レベルの X 線回折装置では測定困難な微小結晶であったため、高エネルギー加速器研究機構において、放射光を用いた単結晶 X 線構造解析を行ったところ、1 nm を超える空孔を有する 3 次元金属集合体であることが明らかになった(図1)。その

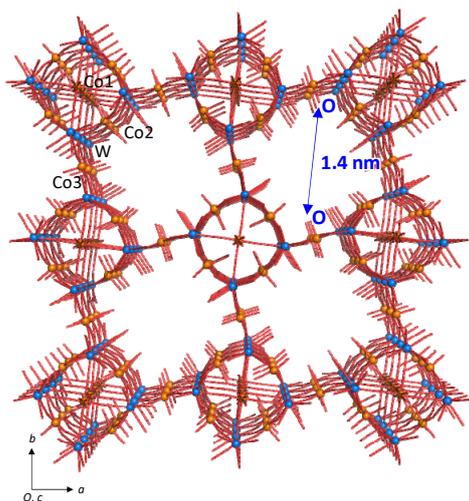


図1. ナノ空孔強磁性錯体の結晶構造

3次元構造は、CN基によって架橋されたコバルト(II)とタングステン(V)が交互に集積した構造となっており、空孔には水分子が多量に存在していた。一部の非架橋CN基は、空孔に面しており、水分子と水素結合していた。紫外可視吸収スペクトル測定では、配位子からタングステン5価イオンへの配位子-金属間電荷移動、コバルト2価イオンからタングステン5価イオンへの金属-金属間電荷移動およびコバルト2価イオンのd-d遷移が観測されたことから、本金属集合体に含まれるコバルトとタングステンの価数は、それぞれ2価と5価であることが明らかになった。

得られた化合物の多結晶体の磁気特性を調べるため、温度依存性磁化を測定したところ、29 Kにおいて強磁性転移を示すことが明らかになった(図2)。また、本化合物の磁化の磁場依存性を測定したところ、保磁力5500 Oeを有していることが明らかになった。飽和磁化の値から、Co-W間には強磁性的相互作用が働き、Co(II) ( $S = 3/2$ ) および W(V) ( $S = 1/2$ ) 上の各スピンの各スピンの平行に配列した強磁性相を有することが明らかになった。以上より、本化合物は、1 nm 径を超える巨大な空孔を有し、かつ強磁性を示す新規金属集合体であることが示された。

本研究課題で合成した強磁性錯体が有する空孔は合成時に使用したアセトンおよび水で満たされているが、真空引きをおこなったところ、大部分の溶媒が離脱し構造変化することがわかった。本錯体の結晶は、真空引き後もその結晶性を保っており、単結晶X線構造解析が可能であった。溶媒脱離後の結晶構造は、脱離前のフレームワークと同様であったが、空孔がほぼ閉じたような構造を有していることが明らかになった。この構造変化した錯体の磁気測定をおこなったところ、強磁性転移温度が29 Kから20 K程度まで変化することが明らかになった。

当初、ナノ空孔を有する強磁性錯体微結晶は、副生成物粉末および無機塩の析出により、収量が低く、また精製が困難であった。そこ

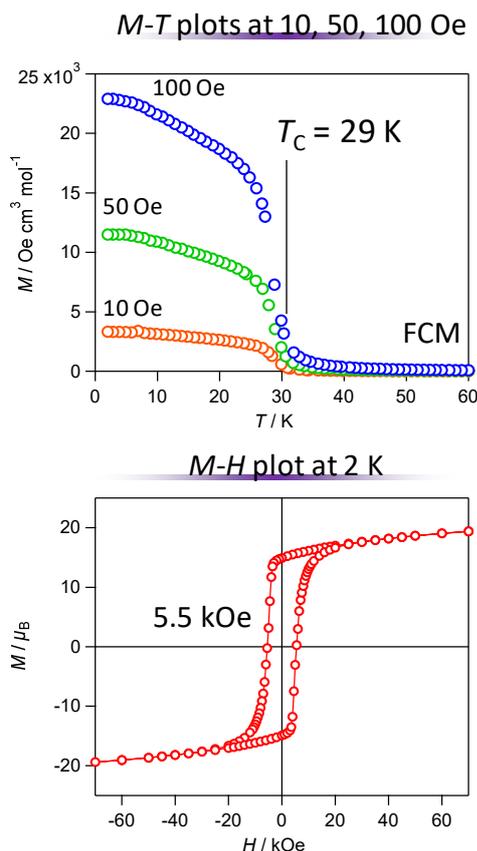


図2. ナノ空孔強磁性錯体の磁気特性。温度( $T$ )-磁化( $M$ )プロット(上図)および磁場( $H$ )-磁化( $M$ )プロット(下図)。

で、以下の合成手法の改善を行った。アセトン-水混合溶媒中で、塩化ルビジウム存在下、八配位金属酸イオンとコバルト2価イオンをゆっくり反応させると、一週間程度で茶色粉末と赤色板状結晶が析出するが、さらに2~3か月程度経過すると結晶生成が進み、赤色板状結晶が主な生成物となることが明らかになった。この赤色板状結晶は、微量のルビジウムイオンを含んでいるが、アセトン-水混合溶媒に数日浸し、洗浄することを2~3回繰り返すことで精製できることがわかった。以上の合成手法を用いることで、目的化合物の収率を55%と改善することに成功した。さらに、反応初期の2層溶液をわずかにゆすることによって、反応が促進され、2~3週間程度で目的の赤色板状結晶が得られることを見出し、合成時間の短縮に成功した。

##### 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14件) (すべて査読有り)

(1) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, Achieving white light emission and increased anisotropic energy barrier by transition metal substitution in dinuclear  $Dy^{III}(4\text{-pyridone})[M^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}$ ) molecules, *J. Mater. Chem. C*, 6, 473-481 (2018). (DOI: 10.1039/C7TC03963H) (Highlighted as

Back Cover Picture)

(2) O. Stefańczyk, A. M. Majcher, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Chiral Ln<sup>III</sup>(tetramethylurea)-[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>] coordination chains showing slow magnetic relaxation, *Cryst. Growth Des.*, 18, 1848-1856 (2018). (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01719)

(3) M. Komine, K. Imoto, Y. Miyamoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Magnetization induced second harmonic generation on pentacyanonitrosylmolybdate-based piezoelectric ferromagnet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1367-1370 (2018). (DOI: 10.1002/ejic.201701453) (Highlighted as Cover Picture and Very Important Paper)

(4) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, R. Yamada, M. Takemura, N. Ozaki, K. Tomono, K. Imoto, K. Nakabayashi, H. Tokoro, T. Taguchi, K. Okamoto, T. Ogino, and M. Komine, Vanadium pentacyanonitrosylmolybdate-based magnet exhibiting a high magnetic ordering temperature of 200 K, *Inorg. Chem. Commun.*, 91, 20–23 (2018). (DOI: 10.1016/j.inoche.2018.01.025)

(5) S. Chorazy, M. Rams, M. Wyczęsany, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, Antiferromagnetic exchange and long-range magnetic ordering in the supramolecular networks constructed of hexacyanido-bridged Ln<sup>III</sup>(3-pyridone)-Cr<sup>III</sup> (Ln = Gd, Tb) chains, *Cryst. Eng. Comm.*, 20, 1271-1281 (2018). (DOI: 10.1039/C7CE02077E)

(6) S. Chorazy, K. Kumar, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, Fine Tuning of Multicolored Photoluminescence in Crystalline Magnetic Materials Constructed of Trimetallic Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] Cyanido-Bridged Chains, *Inorg. Chem.*, 56, 5239-5252 (2017). (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00369)

(7) K. Nakabayashi, S. Chorazy, M. Komine, Y. Miyamoto, D. Takahashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, Magnetic Lotus Root Based on a Cyanido-Bridged Co-W Metal Assembly, *Cryst. Growth Des.*, 17, 4511-4515 (2017). (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00794)

(8) M. Komine, S. Chorazy, K. Imoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, SHG-active Ln<sup>III</sup>-[Mo<sup>I</sup>(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sup>3-</sup> (Ln = Gd, Eu) magnetic coordination chains: a new route towards non-centrosymmetric molecule-based magnets, *Cryst. Eng. Comm.*, 19, 18-22 (2017). (Highlighted at Back Cover Picture) (DOI: 10.1039/C6CE02214F)

(9) S. Chorazy, J. Stanek, W. Nogas, A. Majcher, M. Rams, M. Kozieł, E. Juszyńska-Gałązka, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, B. Sieklucka and R. Podgajny, Tuning of charge transfer assisted phase transition and slow magnetic relaxation functionalities in {Fe<sub>9-x</sub>Co<sub>x</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]<sub>6</sub>} (x = 0 - 9) molecular solid solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 1635-1646 (2016). (DOI: 10.1021/jacs.5b11924)

(10) S. Chorazy, M. Rams, K. Nakabayashi, B. Sieklucka and S. Ohkoshi, White light emission and slow magnetic relaxation in bifunctional molecular material constructed of Dy<sup>III</sup> single-molecule magnets linked by diamagnetic [Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ions, *Chem. Eur. J.*, 22, 7371-7375 (2016).

(<https://doi.org/10.1002/chem.201601244>)

(11) Y. Miyamoto, T. Nasu, N. Ozaki, Y. Umetsu, H. Tokoro, K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, Photo-induced magnetization and first-principles calculations of a two-dimensional cyanide-bridged Co-W bimetal assembly, *Dalton Trans.*, 45, 19249-19256 (2016). (DOI: 10.1039/c6dt03793c) (Highlighted at Inside Front Cover Picture)

(12) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, T. Fujimoto, K. Yazawa, D. Takahashi, B. Sieklucka and S. Ohkoshi, High thermal durability of layered Cs<sub>4</sub>Co<sup>II</sup>[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]Cl<sub>3</sub> framework: crystallographic and <sup>133</sup>Cs NMR spectroscopic studies, *Cryst. Eng. Comm.*, 18, 9236-9242 (2016). (DOI: 10.1039/C6CE01363E) (Highlighted at the Inside Front Cover Picture)

(13) Y. Umetsu, S. Chorazy, K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, Synthesis of single crystalline form and first-principles calculations of copper(II) - octacyanomolybdate(IV) photomagnetic material, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1980-1988 (2016). (<https://doi.org/10.1002/ejic.201500823>)

(14) S. Chorazy, M. Arczynski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka and S. Ohkoshi, Visible to near-infrared emission from Ln<sup>III</sup>(bis-oxazoline)[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>] (Ln=Ce-Yb) magnetic coordination polymers showing unusual lanthanide dependent sliding of cyanido-bridged layers, *Inorg. Chem.*, 54 4724-4736 (2015). (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00040)

[学会発表] (計 21 件)

(1) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, M. Komine, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, “Construction of Magnetic Metal Assemblies with Various Dimensions”, The Third STEPS Symposium on Photon Science, March, 2018.

(2) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, “Dual functionalities of color-tunable photoluminescence and single ion magnet behavior embedded in cyanido-bridged bimetallic framework”, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月.

(3) K. Kumar, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, “Tunable Multicolored Emission and Slow Magnetic Relaxation in the series of Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] complexes”, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月.

(4) 中林耕二, シモン ホラジー, 小峯誠也, 大越慎一, “Cyanido-bridged metal assemblies with nano channeled or thermally stable structures”, 第 9 回低温センター研究交流会,

2018年2月.

(5) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, M. Komine, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Characteristic Structures and Magnetic Properties of Cyanido-Bridged Co-W Metal Assemblies", 3rd International Conference on Functional Molecular Materials FUNMAT2017, November, 2017.

(6) O. Stefańczyk, K. Imoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Chiral magnetic materials based on trivalent metal complexes and octacyanidotungstate(V)", The 3rd International Conference on Functional Molecular Materials - FUNMAT2017, November, 2017.

(7) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, M. Komine, K. Imoto, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Structural Diversity and Magnetic Properties of Cyanido-bridged Co-W Metal Assemblies", 錯体化学会第67回討論会, 2017年9月.

(8) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, M. Komine, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Functionalities and structures of cyanido-bridged Co-W bimetal assemblies", 日本化学会第97春季年会, 2017年3月.

(9) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, K. Yazawa, D. Takahashi, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "High-temperature structure of a thermal durable magnet revealed by single-crystal X-ray diffraction and NMR", The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2016), September, 2016.

(10) M. Komine, K. Imoto, Y. Miyamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Observation of magnetization-induced second harmonic generation in a pentacyanidenitrosylmolybdate-based metal assembly", The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), September, 2016.

(11) M. Komine, K. Imoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Synthesis, crystal structure and magnetic property of pentacyanidonitrosylmolybdate-based 1-D chain like compounds", The 4th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications, June, 2016.

(12) Magnetic properties and functionalities of cyanido-bridged Co-W metal assemblies, K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, K. Imoto, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, Molecular Magnets 2016, September, 2016. 招待講演

(13) Koji Nakabayashi, Szymon Chorazy, Yasuo Miyamoto, Barbara Sieklucka, Shin-ichi Ohkoshi, "Two-dimensional octacyanidemetalate-based magnets showing high thermal durability and luminescence", The 4th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented (AWEST2016), June, 2016. 招待講演

(14) M. Komine, K. Imoto, Y. Miyamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Synthesis of a noncentrosymmetric pentacyanidonitrosyl-molybdate-based metal assembly showing a nonlinear optical effect", 日本化学会第96回春季年会, 2016年3月.

(15) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, D. Takahashi, T. Kinoshita, S. Ohkoshi, "Functional magnets based on cyanido-bridged metal assemblies", The 2nd STEPS Symposium on Photon Science (STEPS2), March, 2016.

(16) Y. Miyamoto, N. Ozaki, Y. Umetsu, K. Imoto, H. Tokoro, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Cyanide-bridged Co-W bimetal assembly exhibiting photo-induced charge transfer phase transition at room temperature", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December, 2015.

(17) M. Komine, K. Imoto, Y. Miyamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, "Magnetic property and optical property of cesium manganese pentacyanidonitrosylmolybdate assembly", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, December, 2015.

(18) K. Nakabayashi, S. Chorazy, Y. Miyamoto, D. Takahashi, T. Kinoshita, S. Ohkoshi, "Magnetic and electric properties of thermal-durable cyanido-bridged metal assembly", 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月.

(19) S. Chorazy, K. Nakabayashi, M. Arczynski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Magnetic and luminescent bifunctionality of octacyanido-bridged d-f coordination polymers", The 9th International Conference on f-Elements 2015, September, 2015.

(20) S. Chorazy, R. Podgajny, K. Nakabayashi, W. Nitek, E. Görlich, M. Rams, Z. Tomkowicz, B. Sieklucka, Shin-ichi Ohkoshi, "Optical activity and switchable luminescence in octacyanido-based bimetallic layered magnets", Multiscale phenomena in molecular matter, July, 2015.

(21) S. Chorazy, R. Podgajny, K. Nakabayashi, W. Nogas, M. Rams, J. Stanek, W. Nitek, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Charge Transfer and Spin Transition Phenomena in Cyanido-Bridged  $\{M_9[M'(CN)_8]_6\}$  ( $M=3d$  metal ion,  $M'=W, Re$ ) Molecules", XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, June, 2015.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/sphys/member.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中林 耕二 (NAKABAYASHI, Koji)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：80466797