

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17841

研究課題名(和文) 室温分子磁石を目指したマルチラジカル配位子の開発と多核高スピン錯体の構築

研究課題名(英文) Development of Multiradical Ligands and Multinuclear High-Spin Complexes toward Room-Temperature Molecular Magnets

研究代表者

岡澤 厚 (OKAZAWA, Atsushi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：30568275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：室温分子磁石開発の布石として、分子内に複数の有機ラジカル部位を持つ「マルチラジカルキレート配位子」の開発、および多核金属錯体の構築を行った。

(1) 塩化銅(II)、臭化銅(II)との錯形成によって一次元鎖状錯体の構築に成功し、反強磁性的ではあるが、室温をはるかに凌駕する(1000 K程度の)ラジカル遷移金属スピン間の磁気結合力を磁気測定および量子化学計算から明らかにした。

(2) 希土類(III)塩との錯形成から新規二核錯体が得られ、マルチラジカルキレート分子内の二ヶ所の配位部位で、希土類イオンにも配位させることも可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Toward achieving room-temperature molecular magnets, we developed a novel multiradical and multichelating ligand, which has a chelating ability on multiple radical functional groups, and its polynuclear complexes.

(1) One-dimensional metal complexes were successfully obtained by complexing the radical ligand with copper(II) chloride and bromide. The complexes showed extremely strong metal-radical magnetic couplings (~1000 K) beyond a thermal energy of room temperature, which were clarified by means of magnetic measurements and quantum chemical calculations.

(2) Dinuclear lanthanide(III)-radical complexes were synthesized, where we demonstrated a coordination ability to lanthanide ions on the two radical moieties in the multiradical ligand.

研究分野：化学

キーワード：分子性磁性体 金属錯体 有機ラジカル 交換相互作用 希土類イオン 構造磁性相関 マルチラジカルキレート

## 1. 研究開始当初の背景

分子性固体による材料開発は、従前の無機材料に無い「軽量性」・「柔軟性」・「溶媒可溶性」等の機能性が期待される。また、炭素・水素・酸素・窒素といった普遍元素から成るため、社会のサステナビリティの観点からも注目されている。例えば産業界で活躍する高保磁力磁石は、ネオジム・サマリウム・コバルトといったレアメタルを多量に含むことが問題となっている。そのため、代替材料候補として分子で構成される磁性体：「分子磁石」の開発は、重要な研究に位置づけられる。しかし、分子磁石は動作温度(磁気転移温度)が室温を超えるものはほとんど知られておらず、磁気転移温度を向上するためには綿密な分子設計とその実現化が重要になる。

分子磁石実現のアプローチの一つに、有機物なのに電子スピンを持つ「ラジカル」と、金属イオンを複合させた“metal-radical approach”が提唱され、多くの化合物が開発されてきた。しかし、磁石となるには三次元的なスピン整列が必要で、隣接する分子間・分子内に働く磁気結合力(交換相互作用)を最大限に強くすることが不可欠であるが、これに適う有機ラジカル配位子の開発研究は未だ発展途上といえる。

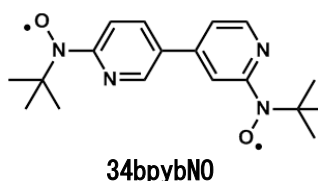
## 2. 研究の目的

本研究は、室温分子磁石の獲得を最終目標として次の研究ステップ(1)~(4)を推進することで、室温級に強い磁気結合力のみでスピン間を繋いだ多核金属錯体の開発を試みた。

- (1)「多次元構造の構築素子となる新規なマルチラジカル配位子の開発」
- (2)「室温高スピンとなる多核金属錯体の構築」
- (3)「各種金属錯体の合成開発と磁気結合力の化学的傾向の検討」
- (4)「分子構造と磁気結合力の相関性解明」

## 3. 研究の方法

分子設計として、キレート効果による強固で安定な配位結合をラジカル部位で形成できる骨格を考え、これを複数導入した「マルチラジカルキレート配位子」の開発を目指した。具体的には、化合物 34bpybN0 を目的物とした(ステップ(1))。得られた化合物について、電子スピン共鳴測定および超伝導量子干渉型磁束計を用いた磁気測定によって、基底スピン状態の解明と分子内スピン間の磁気結合力を見積もることとした。



次に、この新規配位子と銅(II)塩化物・臭化物との錯形成によって多核錯体の構築を行った(ステップ(2))。単結晶を作製してX線結晶構造解析による錯体の同定を行い、磁気測定による磁化率の温度変化の解析からラジカル-遷移金属スピン間の磁気結合力を求めた。また、密度汎関数法による量子化学計算によって見積もった磁気結合力のサポートを行った(ステップ(4))。

一方で、開発したマルチラジカルキレート配位子と希土類イオンとの錯形成も試みた(ステップ(3))。ここでは、磁気異方性が強く単分子磁石となることが期待されるテルビウム(III)イオンと、スピン数が最大で磁性の解明が比較的容易なガドリニウム(III)イオンを候補とした。

## 4. 研究成果

### <ステップ(1)>

目的物である 34bpybN0 は、まず前駆体となるヒドロキシルアミン体を鈴木-宮浦カップリングによって合成し、これを過剰量の酸化銀(I)でラジカル化することで濃赤色結晶として得た。単結晶X線回折測定に適した単結晶も得られ、分子構造を明らかにすることができた。結晶中では $\pi$ - $\pi$ スタックによる二量化が見られ、この相互作用を通じて分子間のラジカルスピンは反強磁性的にカップルしていることが示唆された。また、希釈溶液中での磁気測定および電子スピン共鳴測定によって、分子内スピン間の相互作用を調べた。その結果、 $(2J/k_B)$ として170 K程度の強磁性的相互作用が働いていることが明らかにできた。

### <ステップ(2)>

いくつかの銅(II)およびニッケル(II)塩と錯形成を試みた結果、銅(II)塩化物および臭化物との錯体から単結晶を得ることに成功した。狙い通りに、二箇所あるピリジン-ニトロキシド部位の両方で金属イオンのキレート配位が達成されており、さらにハロゲン化物イオンで銅(II)が架橋された一次元ジグザグ鎖状構造を形成していることが単結晶X線構造解析から判明した(図1)。

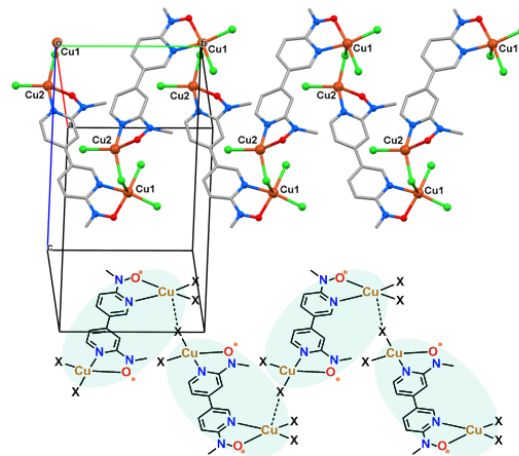


図1 34bpybN0および銅(II)塩化物による錯化合物の結晶構造。

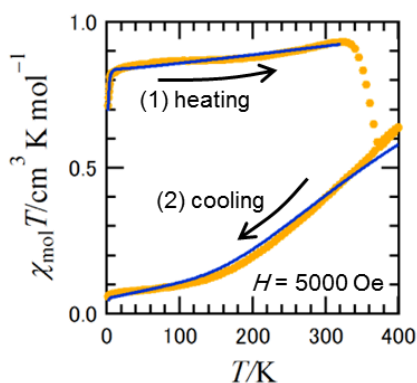


図2 34bpybNOおよび銅(II)塩化物による錯化合物の磁気測定結果。

得られた結晶を用いて磁気測定を行い、磁化率の温度変化を調べることで、ラジカル—銅(II)イオン間の磁気結合力を求めた。塩化物塩では、室温付近に不可逆なスピン転移様挙動が観測された(図2)。詳細はまだ分からないが、今後は熱重量測定や比熱測定により明らかにしていく。一方、臭化物塩では、塩化物塩の転移後の挙動と良く似た温度変化を示した。

詳細な解析から(後述のステップ(4)の結果を参照)、片側のラジカル—銅(II)イオン間磁気結合力は-778 K(塩化物塩), -684 K(臭化物塩)と見積もられた。反強磁性的ではあるが、室温を優に超える巨大な磁気結合力が働いていることが分かり、フェリ磁性体の構築素子としても非常に有望であることが分かった。  
<ステップ(3)>

希土類イオンと 34bpybNO との錯形成も試みたところ、Ln(hfac)<sub>3</sub> (Ln = Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>; Hhfac = ヘキサフルオロアセチルアセトン)からX線結晶構造解析のできる単結晶が得られた。34bpybNOに対して2当量のガドリニウム(III)塩を用いたが、合成時の化学量論比とは異なり、配位子/金属イオン比が2:2の環状構造を持つ錯体が主生成物として得られた。テルビウム(III)でも同様の結晶が得られ、34bpybNO配位子は希土類イオンの架橋素子として申し分なく働くことが分かった。

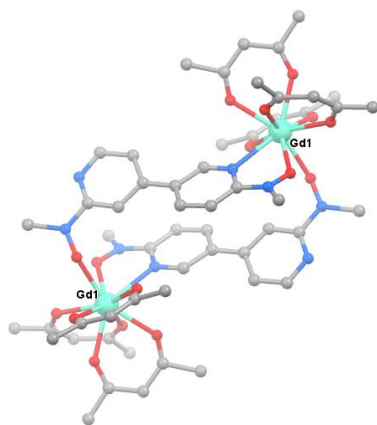


図3 34bpybNO およびガドリニウム(III)による錯化合物の結晶構造。(HおよびF原子は省略。)

<ステップ(4)>

銅(II)ハロゲン化物塩に対して、二箇所あるラジカル—銅(II)イオン間の磁氣的相互作用の解明を行った。片側は反強磁性的相互作用が強く、実質的に反磁性としてスピンが消失したと考え、もう一方に対する磁氣的相互作用のみを考慮したスピンモデルを仮定し、これによって磁気測定の結果が上手く再現された。それぞれ銅(II)の配位結合様式が異なる3-ピリジル側と4-ピリジル側のどちらに帰結されるかを、構造磁性相関の観点から調べた。結晶構造から、3-ピリジル側は四角錐型、4-ピリジル側は平面四角型とシーソー型の中間の配位環境であるが、ニトロキシド軸と銅(II)キレート面の捩れは4-ピリジル側で大きいと考えられる。そのため、より強い反強磁性的相互作用が働いたと考えられる。

この推察は、密度汎関数法による分子軌道計算から支持される。実際、塩化物塩に対する計算結果から、3-ピリジル側は-810 K、4-ピリジル側は-2670 Kの相互作用と見積もられ、磁気測定結果を良く再現している。今後は、色々な配位形態の錯体を調べていくことで、より網羅的な構造磁性相関を見出していきたい。

#### 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8件)

- ① A. Okazawa, “Magneto-Structure Relationship on Strong Exchange Interactions between Chelating Nitroxide Radical and Transition-Metal Spins”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. in press (2017), [査読有]。
- ② S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, T. Matsuo, “Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-Coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-Ring Bulky “Rind” Groups”, Chem. Lett. Vol. 45, pp. 634-636 (2016), [査読有], DOI: 10.1246/cl.160216。
- ③ N. Tanaka, A. Okazawa, A. Sugahara, N. Kojima, “Development of a Photoresponsive Organic-Inorganic Hybrid Magnet: Layered Cobalt Hydroxides Intercalated with Spiropyran Anions”, Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 88, pp. 1150-1155 (2015), [査読有], DOI: 10.1246/bcsj.20150129。

[学会発表] (計24件)

- ① 岡澤 厚・二階正憲・羽村将宏・合田 舜・早川直輝・松尾 司、「Rind配位子を用いた直線二配位鉄(I)錯体の動的スピン挙

動」、日本化学会 第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)、2017 年 3 月 18 日。

- ② A. Okazawa, “Magneto-Structural Relationship on Strong Exchange Interactions between Chelating Radical and Transition-Metal Spins”, The 4th International Conference on Advanced Materials Science and Technology (ICAMST2016), Malang (Indonesia), 2016 年 9 月 28 日。
- ③ A. Okazawa, T. Ishida, K. Ogawa, N. Kojima, “Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Copper(II) Complexes with Bischelate and High-Spin Biradical Ligand”, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), 仙台国際センター(宮城県・仙台市), 2016 年 9 月 5 日。
- ④ A. Okazawa, T. Ishida, N. Kojima, K. Ogawa, “Syntheses and magnetic properties of transition-metal complexes with multichelating and high-spin radical ligands”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Honolulu (USA), 2015 年 12 月 17 日。
- ⑤ 松尾 司・合田 舜・伊藤幹直・橋爪大輔・玉尾皓平・岡澤 厚・小島憲道・小林義男・笛野博之・田中一義、「直線型二配位構造を有する有機鉄錯体の合成と物性」、第 62 回有機金属化学討論会、関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)、2015 年 9 月 8 日。

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kojimalab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡澤 厚 (OKAZAWA, Atsushi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：30568275