

平成21年 4月10日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550139

研究課題名 (和文) 高い電子機能を有する有機磁性分子種の精密構造制御

研究課題名 (英文) Magnetic and Structural Properties of Molecule-based Magnetic Materials

研究代表者

藤田 渉 (FUJITA WATARU)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50292719

研究成果の概要：

分子性物質で様々な磁気特性を実現するため、環状チアジラジカル誘導体と反磁性アニオンとの塩結晶を調製し、系統的に結晶構造解析並びに磁気測定を行った。環状チアジラジカル BBDTA⁺はサイズの異なる様々な正四面体アニオンと組み合わせることで強磁性、メタ磁性や反強磁性等の秩序磁性や spin-Peierls 転移等、多彩な磁気挙動を従来の分子磁性体と比べても高い磁気転移温度で実現することに成功した。た。本来二量化しやすい有機ラジカルをカチオンとして、適切な対アニオンと組み合わせる手法は高い機能を有する分子性磁性物質を合成する上で、単純かつ有効な方法であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物性化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機ラジカル、結晶構造、磁氣的性質、相転移、構造変化

1. 研究開始当初の背景

我が国における有機伝導性・磁性物質に関する研究は世界的に見ても高い水準に有る。

1954年に遡る高電導性有機結晶の発見に始まり、1991年における有機分子強磁性体の発見、また2000年には導電性高分子の基礎研究に対して白川博士がノーベル

化学賞を受賞するなど、我が国の化学者がこの分野に果たした役割は極めて大きい。分子磁性の分野に言及してみても有機強磁性体の発見以降、単分子磁石における量子効果、低次元量子磁性体、光誘起磁化、カイラルマグネット、磁場誘起超伝導等、新しい物性を示す物質が次々に発見あるいは提案され、基

礎から応用に至る幅広い観点から常に注目を集めている。しかしながら有機分子強磁性体が発見されて以来、有機ラジカルの研究対象と言えば主にニトロキシル系ラジカルであった。この物質群は非常に安定であり、誘導体の設計、合成が容易であることから大勢の研究者によって精力的に研究が行われ、類似の誘導体で数多くの有機分子強磁性体が報告されたが、それらが磁石として機能する温度はいずれも 1 K 前後であり、フェライトのような既存の無機磁石が有機磁石に置き換わるといった状況にはほど遠いのが現状である。これはニトロキシル系ラジカルの不対電子軌道が窒素原子ならびに酸素原子の上に局在していること、これらの分子を化学的に安定化するために活性部位の近傍に導入したメチル基や芳香環等の保護基が分子間磁氣的相互作用を弱め、なおかつ固体状態で秩序状態には不利な低次元磁気ネットワーク構造を取りやすい分子構造を有しているためである。成と物性測定を行ってきた。この物質群はかさ高い置換基を持たないにもかかわらず化学的に安定であり、固体状態で分子間にπスタック方向の相互作用が働くのに加え、スタック間に S⋯N あるいは S⋯S 原子間接触を介した多次元的な分子間相互作用が働くなどといった特徴を有する。この分子種の S-N 結合部位は硫黄原子と窒素原子の電気陰性度の差から硫黄原子は正に、窒素原子は負に分極している。それが固体状態では隣接分子の分極との間に静電的な相互作用をもたらす、強い分子間相互作用の源となっているのである。しかしながら強い分子間相互作用が仇となって固相ではほとんどの場合 face-to-face で二量化し、反磁性体となるため、近年まで物性研究の対象とはならなかった。最近、イギリスの Rawson のグループが 36 K で弱強磁性転移を示す誘導

体やカナダの Oakley らのグループが金属的電気伝導を示す誘導体の合成に成功するなど、環状チアジラジカルがこれまでの分子磁性体と比べても極めて高いパフォーマンスを有している事が明らかになった。我々も環状チアジラジカルの系統的な研究を展開し、従来のニトロキシル系ラジカルよりも格段に高い強磁性室所転移温度を有する分子磁性体 γ -BBDTA·GaCl₄ を発見したのを初めとして (*Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 186)、100 K 以上で spin-Peierls 転移を示す配位高分子化合物 BBDTA·InCl₄ (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6016) を見いだしている。また室温での巨大双安定性 (*Science* **1999**, *286*, 261, *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 064434)、光誘起常磁性-反磁性転移 (*Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 017403) 等、これまでの有機分子磁性体とは一線を画する物性を発見している。このようにこの物質群における電子機能の発現は二量体構造の解消にかかっているといえる。

2. 研究の目的

本研究では非常に強い相互作用を有する磁性分子結晶を用いて、より高い温度で有意義な機能を発現する物質の創製を目的とした。まず環状チアジラジカルのカチオン誘導体と様々な対アニオンとを組み合わせた塩結晶をデザインし、それらの構造と物性との相関を丹念に調べながら、この物質群のパフォーマンスを最大限に引き出すための条件を探索した。具体的には結晶状態における分子種の相対配列や酸化状態を緻密に制御することで高い温度での新規物性の発現を目指した。

3. 研究の方法

多くの環状チアジラジカルは強い分子間相互作用のため、固体状態では

face-to-face で二量化することにより、電子スピン由来の物性を失ってしまう。この物質群を分子磁性体として活用するにはまず二量化を防ぐための工夫、つまり face-to-face 以外の分子配列を取るような結晶多形を見いだすことが必要である。従来の分子磁性研究では多形という言葉はふさわしくないが、この問題点を解消するためにかさ高い置換基を導入し、活性中心を引き離すという手法がとられて来た。その結果、有機分子のみからなる強磁性体の発見につながった訳であるが、かさ高い置換基が分子間相互作用を弱めてしまい、魅力ある物性は 2 K 以下の極めて低い温度でしか実現できなかった。

一般に有機ラジカルを扱う場合はその安定性が問題となる。多くの有機ラジカルは高い求核性を示すことが知られている。ほとんどの環状チアジルラジカルも空気中では酸素と反応し、分解してしまう。したがって多くの不安定なラジカルは分子に正電荷を導入してカチオンラジカルにすることで求核性を抑え、安定性を獲得できると予想している。またこの正電荷は中性ラジカルの場合よりも分子間の静電反発を増強するであろうから、立体障害を導入する事無く、face-to-face の二量化を抑制することが期待される。本研究ではラジカルカチオン種の合成とそれらの安定性について検討した。カチオンラジカルとして扱う場合、対アニオンの選定が必要となるが、本研究では反磁性金属ハロゲン化物アニオンを対アニオンとして用いた。金属ハロゲン化物アニオンと環状チアジルラジカルに含まれる硫黄原子との間には強い相互作用が働くことから、カチオンラジカルの二量化の抑制とラジカルカチオンの分子配列制御に有効であると考えた。結晶多形を得る方策としては次のことを考えた。最も単純なイオン結晶であるハロゲン

化アルカリではカチオンとアニオンのサイズの兼ね合いで面心立方構造を取ったり、体心立方構造を取ったりすることが知られている。両構造の境界に相当する塩化セシウムでは格子エネルギーによる安定化の競合から 2 つの結晶多形が存在する。複雑な構造を持つ有機分子イオンではこのような境界にそれぞれの相以外にも格子の不安定性から予期せぬ新しい分子配列を有する相が出現することが期待され、新規物性が発現する可能性がある。現に興味深い物性を示す分子性物質のほとんどが結晶多形を示すことから、このような格子エネルギーの安定性が 2 つ以上の構造で競合するような組み合わせを探索するために、系統的に有機ラジカルカチオンの合成、イオン性結晶の調製、結晶構造解析、磁気測定等を行った。

4. 研究成果

本研究では環状チアジルラジカル誘導体と様々な反磁性アニオンを調製し、系統的に結晶構造解析並びに磁気測定を行い、転移温度向上の可能性について検討を行った。BBDTA⁺はサイズの異なる様々な正四面体アニオンと組み合わせることで反磁性二量体からメタ磁性や反強磁性等の秩序磁性等、多彩な磁気挙動を示すことを明らかにした。本来二量化しやすい環状チアジルラジカルをカチオンとし、適切な対アニオンと組み合わせることで二量化を解消させるという、シナリオ通りの結果を得ることができ、なおかつ、従来の分子磁性体としては比較的高い磁気秩序転移を示す物質の開発に成功した。しかしながら依然として室温には程遠い。今度、遷移金属アニオンとの組み合わせる等、異なる手法で磁気転移温度の向上を検討する必要がある。

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 W. Fujita, K. Kikuchi
Magneto-Structural Correlations in a 1,3,2-Dithiazolyl Radical Crystal, BBDTA·GaBr₄: Structure and Magnetic Properties of its Three Polymorphs. Chem. Asian J. 4, 400-405 (2009).

② W. Fujita, K. Kikuchi, and K. Awaga
“Structural Study on a Dimerization Process in an Organic Magnet, BBDTA·InBr₄.” Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9480-9483 (2008).

③ M. Mito, M. Fujino, Y. Komorida, H. Deguchi, S. Takagi, W. Fujita, K. Awaga
“Pressure-induced ferromagnetic to nonmagnetic transition of the thiazyl-based organic ferromagnet γ -BBDTA·GaCl₄.” J. Phys. Soc. Jpn. 77, 124713/1-6 (2008).

④ K. Iketaki, K. Kanai, W. Fujita, K. Awaga, J. Tsutsumi, H. Yoshida, N. Sato, M. Knupfer, Y. Ouchi, K. Seki
“Electronic structure of 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl on gold” Chem. Phys. Lett. 451, 58-62 (2008).

⑤ K. Awaga, Y. Umezono, W. Fujita, H. Yoshikawa, H.-B. Cui, H. Kobayashi, S. S. Staniland, N. Robertson
Diverse magnetic and electrical properties of molecular solids containing the thiazyl radical BDTA. Inorg. Chim. Acta, 361, 3761-3770 (2008).

⑥ K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga, T. Inabe
Charge ordering and nonlinear electrical transport in quasi-1D organic chains with strong electrostatic interchain interactions. Phys. Rev. B 76, 075328/1-7 (2007).

⑦ Y. Ito, W. Fujita, T. Okazaki, T. Sugai, K. Awaga, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara
Magnetic Properties and Crystal Structure of Solvent-Free Sc@C82 Metallofullerene Microcrystals.

ChemPhysChem, 8, 1019-24 (2007).

⑧ X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, W. Fujita, K. Awaga
Pressure effect on spin-Peierls-like transition in quasi-1D spin systems [RBzPy][Ni(mnt)₂]. Chem. Phys. Lett. 439, 318-22 (2007)

⑨ K. Awaga, T. Tanaka, T. Shirai, Y. Umezono, W. Fujita
Spin, charge and lattice correlation in thiazyl radicals and their molecular compounds. Comp. Rend. Chim. 10, 52-59 (2007).

[学会発表] (計 17 件)

① 藤田 渉, 笹森幸太, 菊地耕一, 高橋正「二次元正方格子磁性体 BBDTA·AuBr₄における磁気相転移」日本化学会第 89 春季年会 (2009, 03, 船橋)

② 藤田 渉, 笹森幸太, 菊地耕一, 高橋正「有機磁性分子が形成する二次元正方格子ネットワークにおける磁気相転移」日本物理学会第 64 回年次大会 (2009, 03, 東京)

③ 藤田 渉、菊地耕一「環状チアジラジカル結晶の磁氣的性質」有機典型元素化学討論会 (2008. 12、八王子)

④ Yoshiaki Shuku, Wataru Fujita, Kunio Awaga, Osamu Sato「Synthesis, structure and property of transition metal complexes of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline ligand」IRTG(MS-NG) The 6th joint seminar University of Muenster - Nagoya University, (2008. 09、名古屋)

⑤ 小島正幸・磯野貴之・兒玉健・藤田 渉・菊地耕一・改發敬之・坪広樹・山田順一「 β -(BDA-TTP)₂X (X=I₃, IBr₂) の超伝導臨界圧力の圧力印加方向依存性」第 2 回分子科学討論会 (2008. 9、福岡)

⑥ 藤田 渉、菊地耕一「金ハロゲン化物アニオンを有する有機カチオンラジカル塩の結晶構造と磁氣的性質」第 2 回分子科学会 (2008. 09、福岡)

⑦ 藤田 渉, 菊地耕一「有機磁性分子カチオン-金ハロゲン化物アニオン塩結晶の構造と磁氣的性質」日本物理学会秋季大会 (2008. 09、盛岡)

⑧ Yoshiaki Shuku, Wataru Fujita, Kunio Awaga, Osamu Sato 「Synthesis, structure and property of first-row transition metal complexes of [1, 2, 5]thiadiazolo[3, 4-f][1, 10]phenanthroline ligand」 The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), (2008.08, Florence, Italy)

⑨ Wataru Fujita, Koichi Kikuchi 「A Structural Study on the Spin-Gap Formation Processes in Organic Radical Crystals」 IUCr2008 Satellite Meeting 'Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions' (2008.08、大阪)

⑩ 珠玖良昭、藤田渉、阿波賀邦夫、佐藤治 「チアジアゾール環を有する 1,10-フェナントロリン誘導体を配位子にもつ錯体の合成とその物性」 日本化学会第 88 春季年会 (2008.03、東京)

⑪ 野村賢司、岡本健太郎、藤田渉、阿波賀邦夫、稲辺保 「伝導電子と局在スピンを併せ持つ $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]_{1-x}[\text{FeCl}_4]_x$ の非線形伝導と EPR」 日本化学会第 88 春季年会 (2008.03、東京)

⑫ 珠玖良昭、藤田渉、阿波賀邦夫、佐藤治 「チアジアゾール環を有するフェナントロリンを配位子とした錯体の合成とその物性測定」 物質合成研究機関連携事業 第 3 回物質合成シンポジウム (2008.03、福岡)

⑬ Wataru Fujita 「Chemical Bonds Formed in Organic Radical Crystals」 TMU/SNU Joint Seminar on Nano-Science and Related Topics (2008.02、八王子)

⑭ 藤田渉 「有機磁性分子結晶が示すラジカルカップリング反応」 分子研研究会・先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索 (2007.12、岡崎)

⑮ 藤田 渉 「有機磁性固体中に見られるラジカルカップリング反応」 第 16 回有機結晶シンポジウム (2007.9、千葉)

⑯ 池田光晴・笹森幸太・兒玉健・藤田渉・菊地耕一 「一次元配位高分子磁性錯体 BBDTA・ InCl_4 の低温結晶構造」 日本物理学会 2007 年秋季大会 (2007.9、札幌)

⑰ 野村賢司・岡本健太郎・藤田渉・阿波賀邦夫・稲辺保 「局在スピと伝導電子が共存する $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]_{1-x}[\text{FeCl}_4]_x$ の非線形伝導と磁気的基底状態」 第 1 回分子科学討論会

(2007.9、仙台)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 渉 (FUJITA WATARU)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 50292719

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし