

機関番号：14602

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550054

研究課題名 (和文) 混合原子価鉄単一次元鎖磁石における複合物性化

研究課題名 (英文) Tuning of the Physical Properties of Fe(II/III) Single-Chain Magnet

研究代表者 梶原 孝志 (KAJIWARA TAKASHI)

奈良女子大学・理学部・教授

研究者番号：80272003

研究成果の概要 (和文)：

単一次元鎖磁石(single chain magnet, SCM)について、外場など環境に応じて磁気特性を変化させる外場応答型単一次元鎖磁石の創成を目指し、合成化学的な側面と物性解明の側面より研究を行った。本研究で対象とした SCM は Fe(II)イオンの容易面ねじれ配向により鎖全体として容易軸異方性を実現していることから、磁気特性は構造的な摂動に対し極めて敏感に応答する。可逆的な溶媒吸脱着に連動した SCM 特性の可逆的変化をナノ磁石に対し初めて実現した。

研究成果の概要 (英文)：

A family of single-chain magnets, of which the SCM character originated from the spatial arrangement of high spin Fe^{II} ions with easy-plane anisotropy, was synthesized and their magnetic properties were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：単一次元鎖磁石，鉄，磁性，錯体

1. 研究開始当初の背景

単一元鎖磁石(SCM)とは鎖状錯体一つ一つが磁石として振る舞う化合物であり、この 21 世紀になって発見された最も新しい分子磁性体である。SCM は磁氣的に孤立した一次元化合物であり、磁氣的緩和過程について R. J. Glauber が理論的な考察行っている。イタリアの D. Gatteschi らと日本の宮坂らがそれぞれ最初の錯体を報告したのを皮切りに、今日まで数十例の SCM が知られている。SCM として振る舞うための条件は、①大きな基底スピン多重度と②容易軸型の一軸異方性によるエネルギー障壁の形成である。①は隣接す

るスピン間が強磁性的あるいはフェリ磁性的にカップルすることで実現可能である。一方、②の磁気異方性は high spin Co(II), Mn(III), あるいは希土類金属である Dy(III)イオンを用いて実現されてきた。これらの金属イオンはそれ自身容易軸型の磁気異方性を有しており、磁化容易軸型の金属イオンを強磁性的ないしフェリ磁性的に一次元に連結することにより SCM が構築されるという合成戦略が確立された。一方、筆者は、分子構造の制御により high spin Fe(II)イオンと low spin Fe(III)イオンを交互に配列させることに成功するとともに、その磁化容易面を交互にねじ

れた配向をとらせることで、磁化容易面型の金属イオンによるはじめての SCM 合成に成功している。

2. 研究の目的

上記の Fe(II)-Fe(III) 単次元鎖磁石を対象に、磁気特性が外因、特に取り込まれている溶媒分子の吸脱着により変化する現象の詳細の理解について検討を行い、解明を目指した。これにより、外場に応答する初めてのナノ磁石の創成を目的とし、種々の側鎖を有する誘導体の合成、結晶構造の解明、鎖間に形成された空間内における結晶溶媒の吸脱着とそれに伴う可逆的ないし非可逆的な構造の変化と磁気特性の変化の相関解明をおこなった。

3. 研究の方法

- (1) 右の合成スキーム 1 に従い、種々の側鎖を導入した配位子の合成を行った。
- (2) 側鎖の導入により鎖間の相対的な位置関係・配列を制御した。本系は“磁気スポンジ”として小分子を吸蔵し、その情報を磁気的な信号としてアウトプット可能なセンサー機能が見出されていたので、鎖間配列の制御と磁気特性応答の相関を詳細に検討した。
- (3) Fe(II) サイトの配位子置換 本系の特異な磁気構造はこの Fe(II) サイトの磁気異方性によっているため、このサイトの軸配位子を交換し、系全体の磁気特性との相関を検討した。
- (4) 磁気特性の解明 種々の錯体について交流磁化率を中心とする磁気特性の測定と詳細な解析を行った。磁気スポンジとして溶媒の吸脱着と行う錯体については吸脱着前後の構造変化を粉末 X 線回折により確認するとともに、構造変化に伴う磁気特性の変化を合わせて確認した。磁気特性の変化の有無と構造的な要因について相関を考察した。

4. 研究成果

(1) 錯体の合成と構造の詳細な検討 Hbpca 誘導体(図 1)の側鎖として H, Me 基, *tert*-Bu 基, Ph 基を有する配位子を用いて Fe(II)-Fe(III) 鎖状錯体を合成した。それぞれ、錯体 1, 錯体 2, 錯体 3, 錯体 4 と呼ぶ。四つの錯体について構造解析を行い、目的とする Fe(II)-Fe(III) 交互鎖状配列を有すること(図 2), Fe(III) サイトが N_6 配位環境にあるのに対し、Fe(II) サイトが O_6 配位環境にあることを確認した。また、Fe(II) のエカトリアル平面が交互に 90° ずつ振れた配向を持つことを確認した。

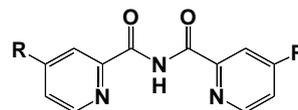
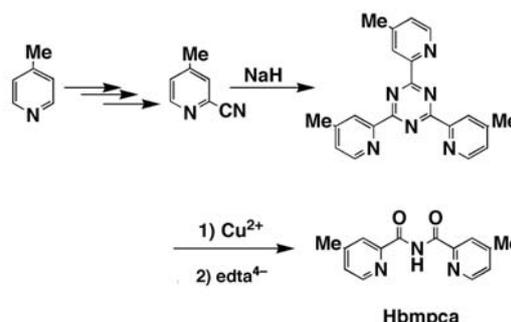


図 1 本研究で錯体合成に用いた配位子 Hbpca 誘導体。R として、水素、メチル基, *tert*-ブチル基, フェニル基を有する配位子を合成した。



スキーム 1 配位子合成の一例。4 位に側鎖を持つピリジンを原料に、Hbpca 誘導体を合成した。

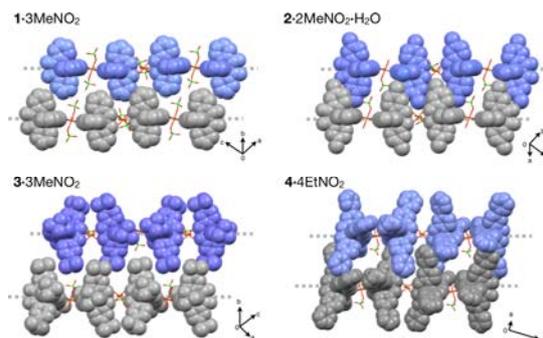


図 2 合成した四つの錯体の結晶構造。Hbpca 誘導体配位子をブルー/グレーで示している。

これらの錯体は鎖が平行に配列することで結晶化するが、その際、鎖間に結晶溶媒を取り込んだ空孔を形成している。空孔に沿って見下ろした様子を図 3 に示す。配位子側鎖により鎖間距離が異なるため、空孔の形状、サイズも錯体 1~4 で異なる。また、空孔に取り込まれている溶媒分子のサイズ(ニトロメタン vs ニトロメタン)や個数もそれぞれ異なる。側鎖が大きくなるに従い空孔も大きくなる傾向がみられた。

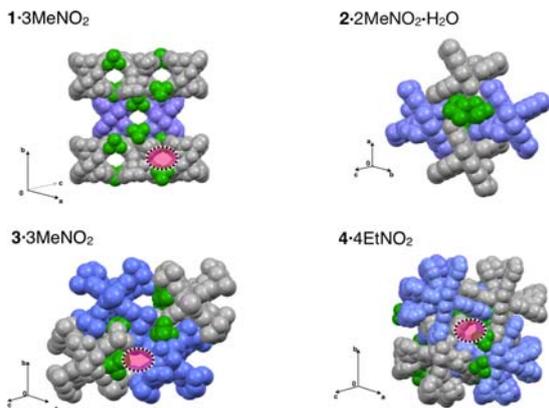


図3 鎖状錯体において、鎖に沿って空孔を見下ろした様子。

Fe(II)サイトの構造を見ると、軸配位子として過塩素酸イオン2個を含むものと、過塩素酸イオン1個と水分子1個を含むものが見られた。後者の場合、配位に預からない過塩素酸イオンは対アニオンとして空孔内に取り込まれている。

(2) 結晶溶媒の吸脱着に伴う結晶構造の変化 結晶溶媒の吸脱着の前後における重量変化を熱重量測定により確認した。錯体2では非配位の過塩素酸イオンが空孔の出口を占めているため、常圧での結晶溶媒の吸脱着はおこらなかった。錯体1, 3, 4においては Fe(II)-Fe(III) 1 ユニットあたり3分子ほどの溶媒分子が脱着することを確認した。溶媒の吸脱着に伴う構造変化を粉末 X 線回折により確認した。既報済みの錯体1を除き、錯体3, 4について詳細の検討を行った。錯体3においては溶媒を失っても結晶性を保っており、溶媒の再吸着後はもとの構造に戻ることが確認された。

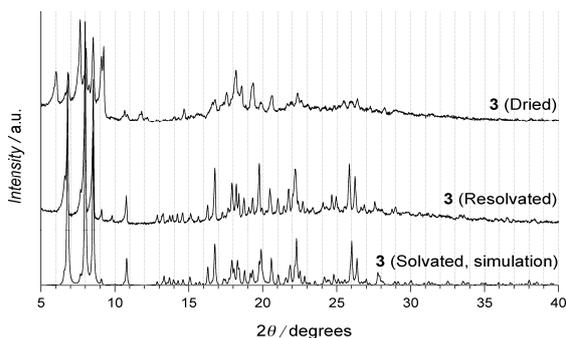


図4 錯体3の粉末 X 線回折。

一方錯体4においては溶媒を失うと結晶性を失ってアモルファス化し、溶媒を再吸着しても元の結晶相には戻らなかった。

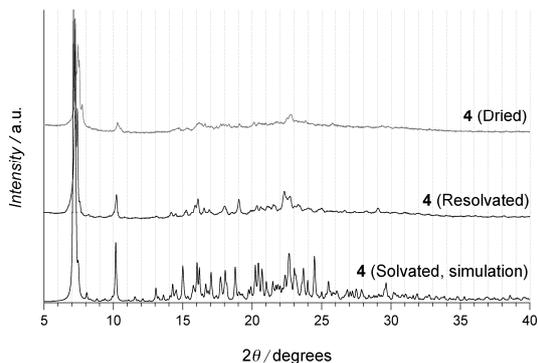


図5 錯体4の粉末 X 線回折

以上をまとめると、1) 錯体1と3は結晶の吸脱着に対して可逆的かつ結晶性を保ったまま構造を変化させる、2) 錯体2は乾燥条件でも結晶溶媒を失わず結晶構造を保持する、3) 錯体4は溶媒を失うことによりアモルファス化し、その変化は不可逆的である。以上のことが確認された。

(3) 結晶溶媒の吸脱着に連動した磁気特性の変化～外場応答型単次元鎖磁石 錯体1～4について SCM 特性の詳細を検討した。

まず、結晶溶媒を含むサンプルについて交流磁化率の測定と解析を行った。いずれの錯体においても顕著な SCM 特性が観測されているが、磁化反転のエネルギー障壁は錯体4において他よりも低いことが確認された。これは、極端に大きな側鎖導入による構造の乱れにより磁気中心の配向を見出し、磁気特性の低下に結びついたものとして理解される。

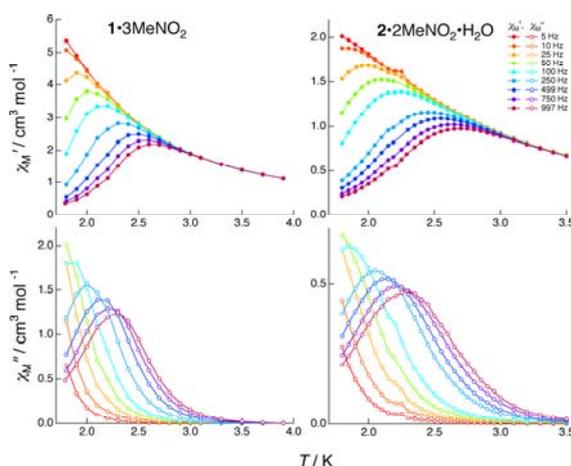


図6 錯体1, 2における交流磁化率の温度依存性。実成分(上)と虚数成分(下)。

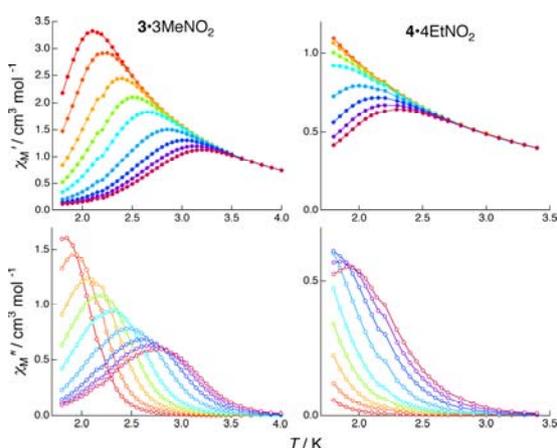


図7 錯体3, 4における交流磁化率の温度依存性。実成分(上)と虚数成分(下)。

虚数成分において明確なピークトップが確認された錯体1~3については、アレニウス解析により反転のエネルギー障壁を見積もった(図8)。反転障壁 Δ/k_B としてそれぞれ22.5(4), 21.8(18), 28.8(3) Kと見積もられた。

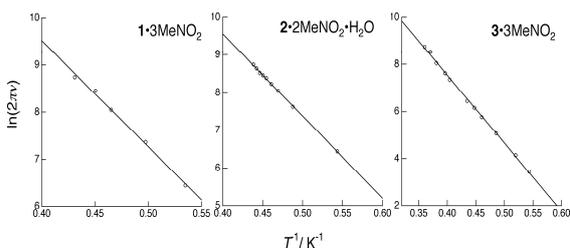


図8 錯体1~3のアレニウスプロット

次に、溶媒の吸脱着に伴い結晶構造の変化を見せた錯体1, 3, 4について、乾燥後の磁気特性の検討を行った。図9に溶媒の吸脱着前後の虚数磁化率の温度依存性を示すが、錯体1, 3において高温側への顕著な移動が観測されたのに対し、錯体4においてはSCM特性が失われ、虚数磁化率が観測されなくなっている。

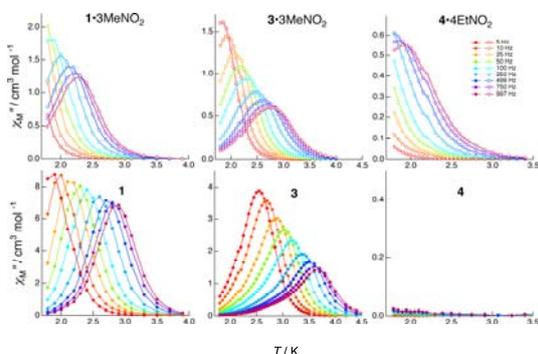


図9 錯体1, 3, 4における、溶媒の吸脱着前後の虚数磁化率の温度依存性。上が溶媒を含んだ状態、下が溶媒を失った状態

錯体1, 3におけるSCM特性の変化はほぼ可逆的である。このように非常に“柔らかい”磁気特性を示す要因として、本系の磁気異方性が構造的に特異な容易面配向に由来していることが上げられる。通常のSCM合成においては、あらかじめ容易軸型の磁気異方性を有する金属イオンを連結することで鎖全体の容易軸磁気異方性を保証するのに対し、本系では本来SCM合成に向かない容易面型磁気異方性を持つ金属イオンを制御しつつ配向配列させることで初めて鎖全体としての容易軸磁気異方性を発現させている。このため、鎖のわずかな構造変化に対し極めて鋭敏にSCM特性が応答するものとなる。結晶溶媒が抜けることによる構造的な歪が化学的圧力としてFeイオン間の相互作用の強化を誘発し、それに伴いSCM特性の強化が観測されたものと理解される。このように流動的なSCM特性の変化が観測されたのは初めてのことであり、本系が外場に対し極めて鋭敏に応答する初めてのナノ磁石であることが確認された。

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6件)

① T. Kajiwara,* H. Tanaka, M. Nakano,* S. Takaishi, Y. Nakazawa, M. Yamashita
Single-Chain Magnets Constructed by Using the Strict Orthogonality of Easy-Planes: Use of Structural Flexibility to Control the Magnetic Properties.
Inorg. Chem., **2010**, 49, 8358-8370. (査読有)

② 梶原孝志, 山下正廣
XY スピンによる単一次元鎖磁石
固体物理, **2010**, 45, 15-26 (査読無)

③ A. Igashira-Kamiyama,* T. Kajiwara,* M. Nakano, T. Konno, T. Ito
Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Tetramanganese(III) and Hexamanganese(III) Complexes Containing Derivative of Biguanidate Ligand: Ferromagnetic Interaction via Imino Nitrogen
Inorg. Chem., **2009**, 48, 11388-11393 (査読有)

③ T. Kajiwara,* M. Nakano,* S. Takaishi, M. Yamashita
Coordination-Tuned Single-Molecule-Magnet Behavior of Tb^{III}-Cu^{II} Dinuclear Systems
Inorg. Chem., **2008**, 47, 8604-8606 (査読有)

④ T. Kajiwara,* H. Tanaka, M. Yamashita
Single Chain Magnets Constructed with a

Twisting Arrangement of the Easy-Plane of Iron(II) Ions

Pure Appl. Chem., **2008**, *80*, 2297-2308 (査読有)

⑥ 梶原孝志, 山下正廣
構造制御に基づく単一次元鎖磁石の創製
化学工業, **2008**, *59*, 417-422. (査読無)

[学会発表] (計2件)

① 梶原孝志, Cu-Ln-Cu 直線型三核錯体における SMM 挙動と磁気異方性, 錯体化学討論会, 2009年9月25日~27日, 長崎大学(長崎)

② T. Kajiwara, Coordination-Tuned SMM Behaviour of Terbium(III)-Copper(II) Dinuclear Systems, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets, 22 September 2008, Convitto della Calza, Florence, Italy

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶原 孝志 (Takashi KAJIWARA)
奈良女子大学・理学部・教授
研究者番号: 80272003

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし