

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05540

研究課題名(和文) カチオン部位を有する配位子を用いた希土類単分子磁石の創出と磁気異方性の精密解析

研究課題名(英文) Synthesis and detailed analysis of magnetic anisotropy of lanthanide single-molecule magnets using ligands with cationic moieties

研究代表者

梶原 孝志 (KAJIWARA, Takashi)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：80272003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属イオンなどカチオンへの配位可能なサイトを含む配位子を用いて3回対称性のランタノイド錯体を合成し、その遅い磁化緩和について実験と理論計算の両面より詳細な機構解明を行った。Gd(III)錯体のように磁気異方性を示さないランタノイド錯体においても40Kという高い温度まで遅い磁化緩和を観測することに成功し、その緩和機構としてラマン過程の重要性を見出した。遅い磁化緩和において結晶中における低エネルギー振動の重要性を明らかにするとともに、アルカリ金属イオンの交換に伴って形成される2次元、3次元ネットワーク構造の違い、あるいは結晶の硬さによって磁化の緩和速度が大きく変化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子レベルで遅い磁化緩和を示すランタノイド錯体は単分子磁石という名称で知られており、その磁気特性の向上は分子内における磁気異方性の良否という面で議論されてきた。一方で、分子が集積することによって形成される結晶において、結晶を伝わる熱振動がタンク分子磁石の磁気特性に大きく影響することが知られており、特に結晶内に観測される低エネルギーの熱振動(格子振動)のなす役割について近年盛んに議論されている。本研究では結晶工学的な手法に基づいて遅い磁化緩和の特性向上を議論しており、今後の単分子磁石の分子デバイスへの応用に向けて、磁気特性の向上への指針を示すことに成功している。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized lanthanide complexes with three-fold symmetry using ligands that contain coordination sites to cations such as alkali metal ions, and investigated the mechanism of the slow relaxation both from experimental and theoretical aspects. Gd(III) complexes exhibit slow magnetic relaxation up to 40 K even though they are isotropic lanthanide complexes, and we found the importance of the Raman process as a relaxation pathway. The importance of low-energy vibrations in crystals in the slow relaxation was revealed, and it was also found that the relaxation rate of magnetization varies greatly depending on the difference in the 2-D or 3-D network structure formed by the replacement of alkali metal ions, or on the hardness of the crystal.

研究分野：錯体化学

キーワード：ランタノイド錯体 磁気特性 遅い磁化緩和

## 1. 研究開始当初の背景

私達の身近にある「磁石」は磁区を形成して磁化を保持するため、ナノサイズまで細断すると磁石としての特性を失う。これに対し、分子レベルで遅い磁化緩和を示す超常磁性物質を「単分子磁石(Single Molecule Magnet, SMM)」と呼ぶ。量子力学的な機構で磁化(全角運動量  $J$ )の反転が抑制されるため、1個の常磁性金属イオンで磁化の保持が可能となる。将来的に超高密度の記憶デバイスやスピントロニクスへの応用などが期待されており、合理的な設計・合成、物性測定、スピンドYNAMIKSの理論解釈など幅広い観点から研究が進められてきた。

近年の単分子磁石探索は大きな  $J$  を持つ希土類錯体が主流である。量子数  $J$  をもつ基底準位は異方的な結晶場中で  $M_J$  を量子数とする副準位  $|M_J\rangle$  に分裂するが、軌道角運動量  $M_L$  の寄与 ( $M_J = M_L + M_S$ ) により、それぞれ異なる磁化方向と電子雲形状を持つ。このため、特定の軌道角運動量を持つ副準位をより安定化させることで磁化を主軸に沿って固定する、という合成指針が成り立つ。このとき、適切な結晶場の異方性を付与することが重要であり、多座配位子において電子供与性の異なる配位原子を組み合わせることによってそのような異方性は実現される。

磁化反転の動的挙動に目を向けると、配位子場  $M_J$  副準位間のエネルギー分裂により生じる反転障壁  $\Delta E$  は分子の対称性に依存することが以前より知られていたが、磁化の反転に伴う熱の授受をどのように制御するか、つまり、分子と周囲の環境の間でのフォノンの授受についても検討する必要性が近年指摘されている。磁化反転の機構として Orbach 過程や Raman 過程が重要である。前者は前述の活性化障壁を経て磁化が反転する機構であり、 $\Delta E$  に相当するエネルギーを持ったフォノンのみが寄与するのであるが、このような励起状態を経由しない Raman 過程ではあらゆるフォノンが磁化反転に寄与する可能性があり、Raman 過程を経る緩和を抑制するためにはその機構の解明が急務である。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと、本課題では以下のサブテーマについて4年間の研究を行った。

- A) ピラジンジカルボン酸 ( $H_2L^1$ ) を基盤とし、N位のアルキル化によるカチオン部位を導入した配位子の合成。
- B) ピラジンジカルボン酸およびピリジンジカルボン酸 ( $H_2L^2$ ) を配位子とする点群  $D_3$  対称性を有する単核 Ln(III) 錯体  $[Ln(L^1)_3]^{3-}$  および  $[Ln(L^2)_3]^{3-}$  の合成と磁気挙動の解明。
- C)  $[Dy(L^2)_3]^{3-}$  のプロトン付加による磁気異方性の制御と遅い磁化緩和のオフオン。
- D)  $[Ln(L^1)_3]^{3-}$  および  $[Ln(L^2)_3]^{3-}$  を種々のアルカリイオンにより連結することで得られるネットワーク構造体の構造と、錯体の集積化が Raman 緩和に及ぼす影響の解明。
- E) Gd(III) 錯体における遅い磁化反転の機構解明

得られた結果について、サブテーマごとに簡潔にまとめていく。

## 3. 研究の方法および 4. 研究成果

**サブテーマ A** 三座配位のピリジンジカルボン酸 ( $H_2L^2$ ) と同様の配位を示すピラジンジカルボン酸 ( $H_2L^1$ ) に対し、ピラジン環の4位の窒素にアルキル基などを導入しカチオン部位を導入することを試みた(図1、b)。様々な反応条件について検討を行ったが目的のカチオン部位を有する配位子を得ることができなかった。そこでこの4位の窒素を他の金属イオンに配位させることによりピラジン環上の負電荷を制御する方法に方針を転換した(図1、c)。

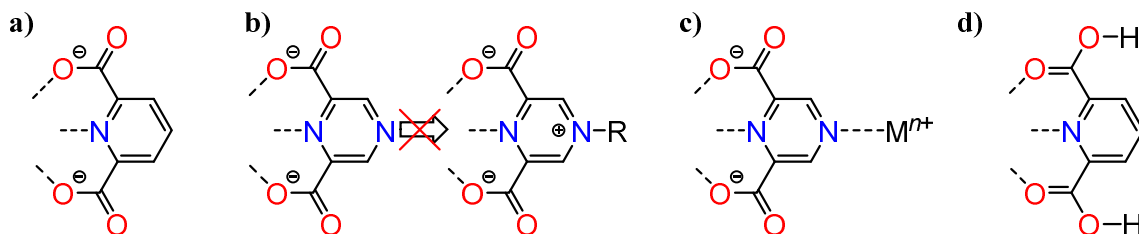


図1 a)  $L^{2-2}$  の配位構造、b)  $L^{1-2}$  の配位構造および4位のNへのアルキル基の導入、c)  $L^{1-2}$  の4位のNへのカチオンの導入、d)  $L^{2-2}$  へのプロトン付加および配位に寄与する負電荷の減少

**サブテーマ B** 点群  $D_3$  対称性を有する単核 Ln(III) 錯体  $[Ln(L^1)_3]^{3-}$  および  $[Ln(L^2)_3]^{3-}$  を合成し、その構造と磁気特性について解明した。一例として  $[Dy(L^2)_3]^{3-}$  の構造を示す(図2)。中心の Ln(III) イオンは3つずつ二組のO原子の組(O1/O3/O5 および O2/O4/O6)により上下方向からサンドイッチされ、エカトリアル位には3つのNにより配位を受けた3面冠三角柱形の9配位の配位構造となっている。中心の Ln(III) イオンは上下から負電荷で挟まれた異方性の強い配位子場に置かれるため、Ce(III)やNd(III)、Tb(III)、Dy(III)などいわゆる oblate 型と呼ばれる Ln(III) イオンにおいて容易軸型の磁気異方性が生じ、SMMとしての性質を示すことが期待される。種々の錯体において磁気特性の詳細な検討を行ったところ、Ce(III)、Nd(III) 錯体において遅い磁化反転を

観測したが、Tb(III)、Dy(III)錯体においては観測されなかった。Ab initio 計算も行き、磁化反転の機構を検討したところ、容易軸型の磁気異方性は実現しているものの、厳密な3回対称性に起因するトンネル緩和が発現し、面内異方性(3回対称性)が磁化緩和速度に大きく影響することを明らかにした。一方、prolate型とされるYb(III)錯体も合成し、この錯体においても遅い磁化反転を観測した。

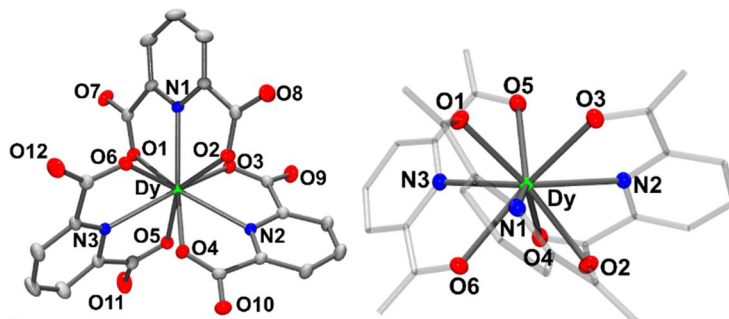


図2  $[\text{Dy}(\text{L}^2)_3]^{3-}$ の結晶構造。正面図(左)と側面図(右)。水素原子は省略。 $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3-}$ もほぼ等しい構造となっている。

**サブテーマ C** 上記のDy(III)錯体において点群 $D_3$ 対称性を保ったままカルボキシ基の一部をプロトン化し、配位子場の対称性の低下によるトンネル緩和の抑制を試みた。得られた錯体は分子間の強い水素結合形成に伴って一次元構造を有しており、当初の狙い通り、遅い磁化緩和を示すことを磁化率の測定より明らかにした(図3)。この結果より、分子構造を保ったまま錯体の外部にカチオン(この例では $\text{H}^+$ 、他にアルカリ金属イオンなど、後述)を導入することで磁気特性を制御できる(本例ではオフからオンにすることが示された)。

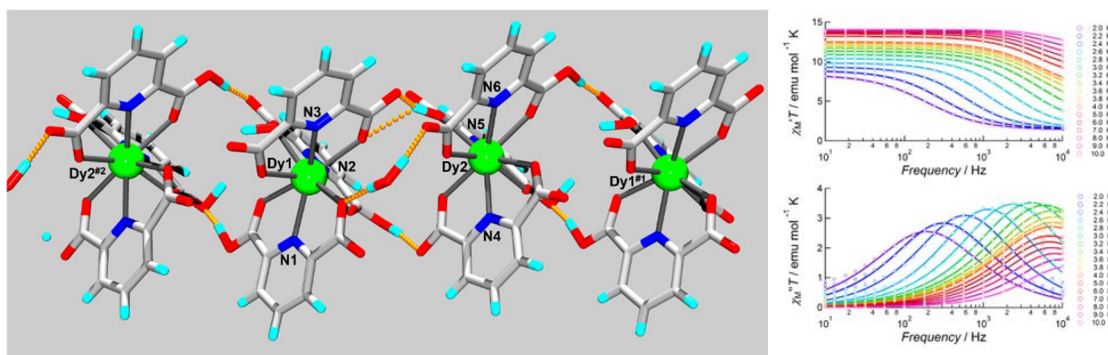


図3 (左) $[\text{Dy}(\text{L}^2)_3]^{3-}$ を部分的にプロトン化した錯体の結晶構造。点線で示したのは分子間の水素結合。(右)交流磁化率の温度-周波数依存性。遅い磁化反転が観測されている。

**サブテーマ D および E**  $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3-}$ および $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3]^{3-}$ を種々のアルカリ金属イオンにより連結することで様々なネットワーク構造が得られることを明らかにした。アルカリ金属イオンとして $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ を用いたが、ネットワーク構造はアルカリ金属イオンのイオン半径に強く依存し、一次元の鎖状、はしご状、二次元のハニカムシート状のもの(図4)から三次元に結合したものにまで多彩であった。特筆すべきは磁気異方性を示さないGd(III)錯体において40Kという高い温度まで遅い磁化緩和を観測したことで、その緩和機構としてRaman過程の重要性を明らかにした。遅い磁化反転について実験と理論計算の両面より詳細な機構解明を行い、遅い磁化反転において結晶中の低エネルギーフォノンの重要性を明らかにするとともに、アルカリ金属イオンの交換に伴って形成される2次元、3次元ネットワーク構造の違い、あるいは結晶の硬さによって磁化の緩和速度が大きく変化することを見出した。これまでは磁気異方性の向上によるSMM特性向上が志向されてきたが、結晶工学的な手法によってRaman過程の緩和を抑制することで磁気特性の向上が可能であるという新たな指針を打ち出すことに成功した。

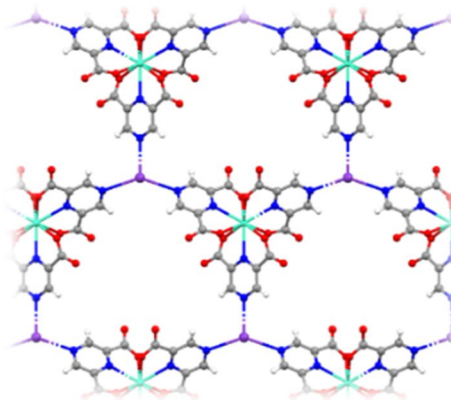


図4  $[\text{Ln}(\text{L}^1)_3]^{3-}$ と $\text{K}^+$ の反応により得られるハニカムシート状2次元錯体の部分構造

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masuda Yuka, Sakata Shiomi, Kayahara Saori, Irie Natsumi, Kofu Maiko, Kono Yohei, Sakakibara Toshiro, Horii Yoji, Kajiwara Takashi	4. 巻 127
2. 論文標題 Slow Magnetic Relaxation of Linear Trinuclear M(II)-Gd(III)-M(II) Complexes with D3 Point Group Symmetry (M(II) = Zn(II) and Mg(II))	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3295 ~ 3306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c08323	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Aratani Ikumi, Horii Yoji, Takajo Daisuke, Kotani Yoshinori, Osawa Hitoshi, Kajiwara Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Construction of a two-dimensional metal-organic framework with perpendicular magnetic anisotropy composed of single-molecule magnets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2tc04963e	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Konieczny Piotr, Czernia Dominik, Kajiwara Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Rotating magnetocaloric effect in highly anisotropic Tb(III) and Dy(III) single molecular magnets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-20893-2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Horii Yoji, Makino Momo, Yamamoto Taro, Tatsumi Shoichi, Suzuki Hal, Noguchi Mariko, Yoshida Takefumi, Kajiwara Takashi, Li Zhao-Yang, Yamashita Masahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Solid polymorphism and dynamic magnetic properties of a dodecylated vanadyl-porphyrinato complex: spin-lattice relaxations modulated by phase stabilisation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 6271 ~ 6278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2qi01607a	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Piotr Konieczny,* Robert Pelka, Yuka Masuda, Shiomi Sakata, Saori Kayahara, Natsumi Irie, Takashi Kajiwara, and Stanislaw Baran	4. 巻 124
2. 論文標題 Anisotropy of Spin - Lattice Relaxations in Mononuclear Tb <sup>3+</sup> Single- Molecule Magnets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 7930 - 7937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 村井文歌・池田郷愛・上岡萌音・上岡詩歩・堀井洋司・梶原孝志
2. 発表標題 Gd(III) 単核錯体における遅い磁化緩和と集積化が磁気特性に及ぼす効果
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀井彩可・中村有稀・堀井洋司・梶原孝志
2. 発表標題 18員環ポリアミンを基盤とする6座かご型配位子を用いた単核希土類金属錯体の合成、構造と遅い磁化緩和の発現
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ポーランド	Institute of Nuclear Physics			