

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21170

研究課題名(和文)希土類有機ラジカルフレームワーク(RERF)と室温動作機能性磁石の創製

研究課題名(英文)Development of Rare-Earth Radical Frameworks (RERF) and Functional Magnets

研究代表者

石田 尚行(Ishida, Takayuki)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：00232306

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究課題は、単分子磁石研究で培った知見を、高次元配位高分子の磁性体“RERF”(希土類-ラジカルフレームワーク)へ適用するものである。ここで問題になるのは、ピラジカルの有する潜在的高反応性(不安定性)であり、錯形成反応を行うとピラジカルが非ラジカル分子へと分解してしまうことであった。今回の研究成果によれば、高高い置換基として、トリイソプロピルフェニル基、t-ブチル基、2つのトリフルオロメチル基を立体保護基として導入したものはピラジカル官能基を損なわずにオリゴマー状やポリマー状の希土類錯体を与えることがわかった。自動集積法による錯形成により、マクロサイクルと無限一次元鎖を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温においても三重項分子としてふるまうビスニトロキッドを架橋配位子として用いた磁石を開発した。有機骨格部分はさまざまな構造上のチューニングが可能であるから、従来の無機材料磁石には思いもよらない性能や利用価値が生まれる。単分子磁石はそのうちのひとつであり、高密度記録材料としての利用が検討されている。今回、有機無機ハイブリッドの無限ポリマー状錯体として2例を実際に得ることができ、そのうちTbイオンのものが磁気ヒステリシスを描いた。将来的には、高性能磁石は高トルクモーターに言えばエネルギー問題を解決し、磁気冷凍機に言えば脱フロン脱冷媒の社会を構築するなどの社会的意義がある。

研究成果の概要(英文):We applied the science and technology of SMM physics and chemistry to polymeric rare-earth radical frameworks involving 2p-4f-heterospins. Before this project, there has been a grave problem: biradical compounds are highly reactive and deteriorated during the complexation reactions. In the present work, we found that biradicals having sterically bulky substituents like 2,4,6-triisopropylphenyl, tert-butyl, and bis(trifluoromethyl) groups are persistent during the complexation reactions, thus affording several 2p-4f hybrid oligomeric and polymeric magnets. The sample involving Tb(3+) displayed a magnetic hysteresis curve. Though these compounds are not three-dimensional, the present result can be regarded as a successful development of 2p-4f heterospin polymeric magnets.

研究分野：磁気化学

キーワード：有機ラジカル 希土類イオン 磁性材料 分子磁性

## 1. 研究開始当初の背景

有機骨格部分はさまざまな構造上のチューニングが可能であるから、従来の無機材料磁石には思いもよらない性能や利用価値が生まれる。単分子磁石はそのうちの一つであり、高密度記録媒体や量子コンピューティング材料への応用が期待されている新材料である。本課題推進の準備段階として、4f(希土類)-2p(有機ラジカル) 複合スピン単分子磁石内で最強の磁気結合系を開発している。本研究では、単分子磁石を $\pi$ 共役高分子的に連結するアプローチをとり、4f-2p 磁石から高保磁力、室温動作の磁性材料の開発を進めた。将来的には、高性能磁石は高トルクモーターに使えばエネルギー問題を解決し、磁気冷凍機に使えば脱フロン脱冷媒の社会を構築するなどの社会的意義がある。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、単分子磁石研究で培った合成開発指針を、高次元配位高分子の磁性体“RERF”(希土類-ラジカルフレームワーク)へ適用するものである。

## 3. 研究の方法

メンバーは、本学畑中信一助教が研究分担者となり、無機材料側の材料開発の協力を仰いだほか、希土類の磁気化学に関する専門知識の提供により、実りのある議論ができた。2020、2021 年度には大学院修士課程学生 4,5 名が本研究プロジェクトに参画した。小～中型設備には本学は比較的恵まれている。磁性については SQUID により低温は 1.8 K まで、磁場は 7T までの装置を使用した。結晶構造解析には、冷却装置付き HPC 迅速 X 線回折計を利用した。そのほか、ESR、有機元素分析装置、粉末 X 線回折計、TG-DSC(DTA)、および汎用の分光機器類を用いた。

研究の方法および次項の研究成果を以下 (1) ~ (5) に応じて述べる。

(1) 3d-2p ヘテロスピン系において、新しいシナリオに基づいたスピントロニクスオーバーの概念を展開した。有機ラジカルとしてニトロキシドを用いており、この酸素原子の配位能を調査し、直接配位による強い交換相互作用を利用する研究の一環である。

(2) 4f-2p 系ヘテロスピン系において、配位構造と磁気的カップリングの相関を調査することは重要である。ここでは市販のラジカル TEMPO を利用して調査した。

(3) 希土類イオンの自動集積系の研究においては、四角酸から得られるジアニオンを用いた。3d-4f ヘテロスピン系の自動集積系の研究においては、事前組織化しないアプローチを採用して検討を進めた。また、2p-3d-4f の三元系ヘテロスピン材料の構築も目指した。

(4) ラジカルを 2 箇所導入して基底三重項状態を有する架橋配位子の開発と利用を進めた。超分子化学的な自動集積法によって 4f-2p ヘテロスピン高分子状構造を得た。

(5) 希土類-ラジカルフレームワークの急速合成を目指して超音波法を検討した。まず、通常の有機配位子を用いて実験パラメーター依存性を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) 3d-2p ヘテロスピン系スピントロニクスオーバーの新シナリオ

[Ni(phpyNO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (phpyNO は有機ラジカル配位子) は、高温相では直方晶系 (図 1 左)、低温相では独立分子 2 個の単斜晶系となる、order-disorder 転移を見せた。構造転移に伴って、高温相では 3d-2p スピン間強磁性的カップリングによる基底高スピン状態が、低温相では反強磁性的カップリングによる低スピン状態が実現され、すなわち、磁気結合をスイッチすることに基づくスピン転移現象が観察された。補助配位子の置換 (Br, Cl, NCS) により転移温度を変調させることができた (図 1 右)。

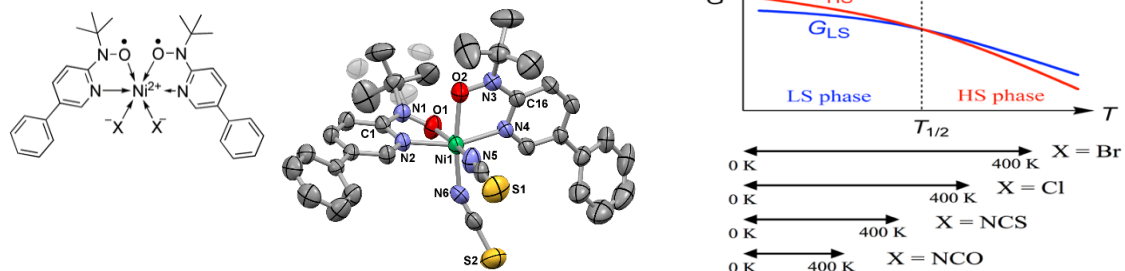


図 1. (左) [Ni(phpyNO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] の結晶構造図と (右) G(T) 曲線。

(2) 4f-2p 系ヘテロスピ系磁気的カップリングの構造磁性相関

相互作用の解析を容易に行うことができる Gd/Rad=1/1 錯体を研究対象とした。Gd-TEMPO と Gd-MeOTEMPO (図 2 左) を合成し、磁化率測定を行った。Gd-Rad 間相互作用のカップリング定数を求めたところ、それぞれ、 $2J_{\text{Gd-Rad}}/k_B = -3.5(1) \text{ K}$  と  $-26.6(3) \text{ K}$  となった。この 2 つの錯体について構造を比較すると Gd-O-N 結合角と交換相互作用との間に相関が見られた。文献例も併せて、Gd-O-N 角が直線的に開くほど磁気的カップリングは反強磁性的に強くなることがわかった (図 2 右)。

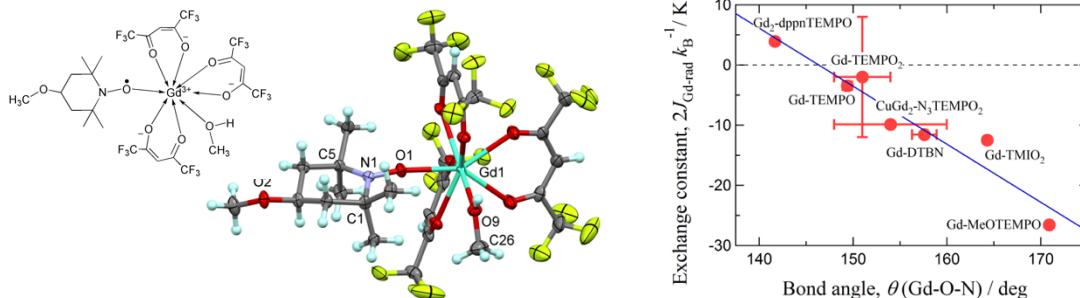


図 2. (左) [Gd-MeOTEMPO] の結晶構造図と (右) 交換パラメーターと結合角の相関。

(3) 希土類イオンを用いた自動集積系

希土類イオンを用いた自動集積系の研究においては、四角酸から得られるジアニオンを用いて、高分子状多核錯体を合成することに成功した (図 3a 左)。Tb<sup>3+</sup> 体は光る磁石として機能し (同中)、単イオン磁石として交流磁化率の周波数依存を解析して活性化エネルギーが 33(2) K と求められた (同右)。すなわち自動集積型希土類ポリマーから複合機能性磁石を得たという成果は、本研究目標の一部を実現したものと位置付けられる。

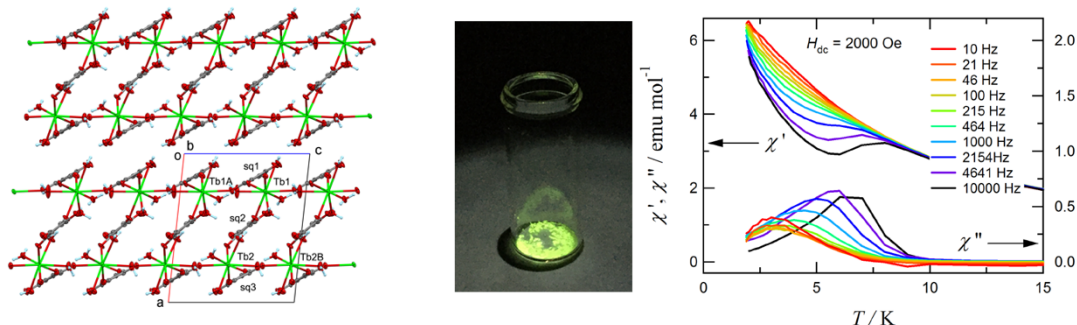


図 3 a. Tb-四角酸塩のポリマー構造、紫外光下の緑発光の様子、ならびに交流磁化率結果。

また、ヘテロスピ系の自動集積系の研究においては、4f:3d=1:3 となる錯体を得た。この金属イオン比による類似錯体は、従来周辺配位子をマクロサイクル化することにより得られていたことに比べて、今回その合成段階を著しく簡略化することに成功した (図 3b 左)。さらに、4f:3d:2p=4:2:2 三元系ヘテロスピ系材料も構築した。2pyIN ラジカル、Ni<sup>2+</sup>、Tb<sup>3+</sup> を one-pot で混合して、三種のスピンの共存する材料を得た。詳細に調べると、Tb<sup>3+</sup> 四核部分は対称性の高いキューバン型錯陰イオンとなっていることがわかった (図 3b 右)。

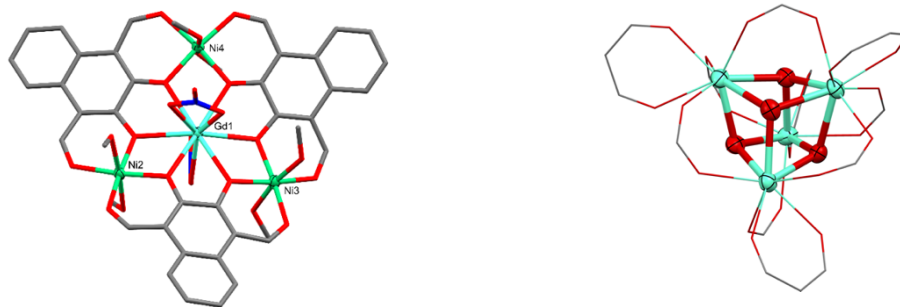


図 3 b. (左)  $[\text{L}_3\text{Ni}_3\text{Gd}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_6]^+$  と (右)  $[\text{Tb}_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_6(\text{hfac})_4]^{2-}$  の結晶構造 (部分)。

(4) 4f-2p ヘテロスピ系高分子状錯体

ラジカルを 2 箇所に導入して基底三重項状態を有する架橋配位子の開発と利用を進めた。ここで問題になるのは、ピラジカルの有する潜在的高反応性 (不安定性) であり、錯形成反応を行うとピラジカルが非ラジカル分子へと分解してしまうことであった。今回の研究成

果によれば、高高い置換基として、*t*-ブチル基、2つのトリフルオロメチル基、トリイソプロピルフェニル基を立体保護基として導入したものはビラジカル官能基を損なわずに希土類錯体を与えることがわかった。自動集積法による錯形成により、マクロサイクルと無限一次元鎖を得た。*t*-ブチル基を有するビラジカル **tBuPBN** の錯体 (図4上) とビス (トリフルオロメチル基) を有するビラジカル **TFM2BN** の錯体 (図4左下) では、架橋ビラジカルは基底三重項として振る舞うことがわかった。前者の **Tb** イオン誘導体の磁気測定によると、2.8 K 以下でヒステリシスを伴った磁化曲線が得られた。図4右下にはトリイソプロピルフェニル基をもつラジカル **iPr<sub>3</sub>BPBN** の錯体のマクロサイクル構造を示した。

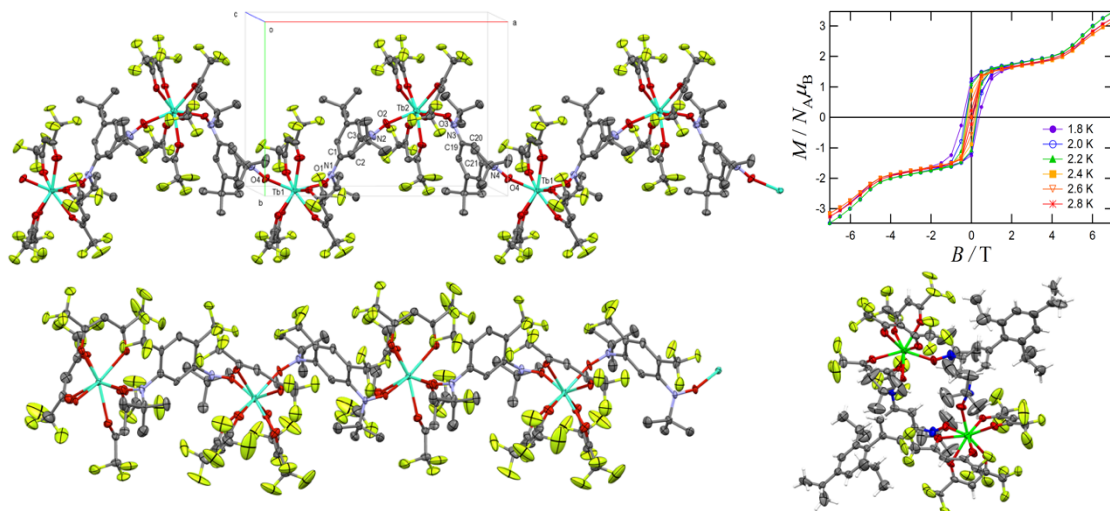


図4. (上)  $[\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\mu\text{-tBuPBN})\}_n]$  の結晶構造と磁気ヒステリシス。  
(左下)  $[\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\mu\text{-TFM2BN})\}_n]$  と (右下)  $[\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\mu\text{-iPr}_3\text{BPBN})\}_2]$  の結晶構造。

#### (5) 希土類カルボン酸塩 MOFs の超音波合成

$[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ,  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (BTC: 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリアニオン) の金属有機構造体 (MOFs) を常温短時間で超音波合成し、各種実験パラメーター依存性を調べた。 $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ とも1時間以内に結晶生成し、生成物の形態はナノロッド/ナノワイヤー状となった。また、それぞれ緑色、赤色の発光能を有していた。図5に20°Cで30分間超音波照射して合成した $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ の超音波周波数20 kHzと40 kHzの走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像を示す。図よりナノロッドの太さが高い周波数で細いことがわかる。超音波法によるMOFs合成は水熱法等の従来法と比較して微小な生成物が得られることが知られているが、高周波数でより微小サイズの生成物が得られ、かつ、サイズ制御できる可能性が示唆された。また、超音波にはフリーラジカル生成に基づく化学作用があることが知られているが、上記MOFs合成条件ではラジカル生成が確認されなかった。超音波の化学作用ではなく、物理作用に基づくマイクロ攪拌作用や結晶核生成作用がMOFs合成に影響していると考えられる。

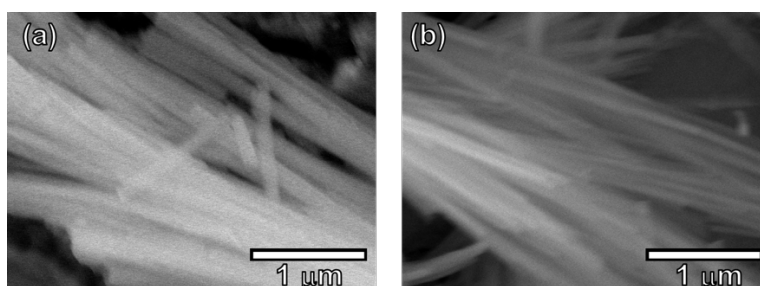


図5. 超音波合成した $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ のFE-SEM像。超音波周波数(a)20 kHz、(b)40 kHz。液温20°Cで30分間超音波照射。

#### (まとめ)

今後、高分子状構造を二次元～三次元と高めることが高保磁力高ブロッキング温度の実現につながると考えられる。高保磁力、室温動作の材料開発の路はまだ半ばであるが、希土類-ラジカルヘテロスピンの磁性材料への応用および自動集積型希土類ポリマーから磁石を得たという成果は、本挑戦萌芽研究としては目標を実現したものと評価できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Y. Kyoden, T. Ishida	4. 巻 25
2. 論文標題 A Hidden Coordination-Bond Torsional Deformation as a Sign of Possible Spin Transition in Nickel(II)-Bis(nitroxide) Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3790/1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules25173790	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 -
1. 著者名 T. Jusselin-Oba, M. Mamada, A. Okazawa, J. Marrot, T. Ishida, C. Adachi, A. Yassar, M. Frigoli	4. 巻 11
2. 論文標題 Modulating the Ground State, Stability and Charge Transport in OFETs of Biradicaloid Hexahydro-diindenopyrene Derivatives and a Proposed Method to Estimate the Biradical Character	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 12194-12205
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0sc04583g	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
1. 著者名 A. Taufiq, H. N. Ulya, C. I. Yogihati, Sunaryono, N. Hidayat, N. Mufti, Masruroh, S. Soda, T. Ishida	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of ZnO Nanoparticles on the Antifungal Performance of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO Nanocomposites Prepared from Natural Sand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 045004/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2043-6254/abb8c6	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
1. 著者名 T. Nakamura, T. Kanetomo, T. Ishida	4. 巻 60
2. 論文標題 Strong Antiferromagnetic Interaction in a Gadolinium(III) Complex with Methoxy-TEMPO Radical: A Relation between the Coupling and the Gd-O-N Angle	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 535-539
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.0c02568	査読の有無 有
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 T. Ishida, S. Ito, Y. Homma, Y. Kyoden	4. 巻 9
2. 論文標題 Molecular S = 2 High-Spin, S = 0 Low-Spin and S = 0 <--> 2 Spin-Transition/-Crossover Nickel(II)-Bis(nitroxide) Coordination Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 10/1-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9020010	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 -

1. 著者名 R. Takano and T. Ishida	4. 巻 11
2. 論文標題 Polymeric Terbium(III) Squarate Hydrate as a Luminescent Magnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1221/1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11101221	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 -

1. 著者名 T. N. Dais, R. Takano, T. Ishida, and P. G. Plieger	4. 巻 51
2. 論文標題 Self-Assembly of Non-Macrocyclic Triangular Ni <sub>3</sub> Ln Clusters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1446-1453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03742K	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 T. N. Dais, R. Takano, Y. Yamaguchi, T. Ishida, and P. G. Plieger	4. 巻 7
2. 論文標題 Metallocyclic CuII-LnIII Single-Molecule Magnets from the Self-Assembly of 1,4-Diformylnaphthalene-2,3-diol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5537-5546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c07001	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

1. 著者名 T. N. Dais, R. Takano, T. Ishida, and P. G. Plieger	4. 巻 12
2. 論文標題 Lanthanide Induced Variability in Localised Coll Geometries of Four Triangular L3Co3IIInIII Complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4828-4835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra08797e	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

1. 著者名 Y. Yamaguchi and T. Ishida	4. 巻 12
2. 論文標題 [Tb4(OH)4]-Cuboid Complex Dianion Stabilized with Six Carboxylate Bridges and Four Diketonate Caps	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 402/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12030402	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 -

1. 著者名 Y. Yamaguchi, R. Takano, and T. Ishida	4. 巻 97
2. 論文標題 Pincer-type Bisnitroxide Radicals Involving Tetramethylenedioxy and o-Xylylenedioxy Bridges	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters (Journal Front Cover)	6. 最初と最後の頁 153841/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153841	査読の有無 有
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 S. Maity, T. K. Ghosh, S. Ito, P. Bhunia, T. Ishida, and A. Ghosh	4. 巻 22
2. 論文標題 Structures and Magnetic Properties of Carbonato-Bridged Hexanuclear NiII4LnIII2 (Ln = Gd, Tb and Dy) Complexes Formed by Atmospheric Carbon Dioxide Fixation in Absence of an External Base	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00298	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤沙紀、吉武 徹、石田尚行
2. 発表標題 基底三重項配位子が架橋したLn/L比2/2の環状錯体の磁氣的性質
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野莉奈、石田尚行
2. 発表標題 ジイミン系配位子のもたらす結晶場と鉄(II)スピンクロスオーバー転移温度の関係
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤沙紀・吉武 徹・石田尚行
2. 発表標題 三重項配位子を含む希土類マクロサイクルLn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> の構造と磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高野莉奈・石田尚行
2. 発表標題 四角酸を用いた二層ポリマー構造を有する希土類錯体の磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 石田尚行
2. 発表標題 希土類イオンを使った分子性磁性材料
3. 学会等名 近畿化学協会エレクトロニクス部会研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田尚行
2. 発表標題 4f-2pヘテロスピン系ナノ磁石とその関連材料科学
3. 学会等名 新化学技術推進協会(JACI) 先端化学・材料技術部会講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤沙紀, 石田尚行
2. 発表標題 ビスニトロキシドラジカルを用いた希土類錯体の磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口慶米, 石田尚行
2. 発表標題 温度依存するニトロキシドピラジカルのコンホメーションに関する研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野莉奈, 石田尚行
2. 発表標題 二核鉄(II)ヘリケートのスピンクロスオーバーと配位子の誘導体化の研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 納田菜摘、松橋千尋、石田尚行、牧昌次郎、平野 誉
2. 発表標題 ソフトクリスタルを志向した嵩高い置換基を有するアントラセン誘導体の合成と結晶構造、蛍光特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

電通大・石田研 <a href="http://ttf.pc.uec.ac.jp/achi.html">http://ttf.pc.uec.ac.jp/achi.html</a>
--

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
研究分担者	畑中 信一  (Hatanaka Shin-ichi)  (40334578)	電気通信大学・大学院情報理工学研究所・助教    (12612)	

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			
フランス	Universite Paris-Saclay	Institut Polytechnique de Paris		
インドネシア	Universitas Negeri Malang	Universitas Brawijaya		
インド	University of Calcutta			
ニュージーランド	Massey University			
トルコ	Cukurova University			