

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14604

研究課題名（和文）外的刺激で磁気構造の変化する4f-3d-2pヘテロスピン系磁性体の構築

研究課題名（英文）Designing 4f-3d-2p Heterospin Magnetic Materials with Magnetostructural Changes Induced by External Stimuli

研究代表者

金友 拓哉（Kanetomo, Takuya）

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：70811876

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では4fおよび3d金属イオンと有機ラジカル(2pスピン)を組み合わせた分子性磁性体の開発を目指してきた。1つの分子に化学的性質が異なる3種のスピン系を組み込むことは挑戦的な課題と言える。ここでは2種の金属イオンに選択的に配位できる有機ラジカルを用いて錯形成を試みた。3dおよび4f金属イオンのイオン半径やHSAB則に基づく親和性より、Cu(II)およびLa(III)の組み合わせにおいて目的とする4f-3d-2pヘテロスピン系錯体の構築に成功した。また、異なる配位子のCo(II)金属錯体では非共有結合性の多孔質構造体の開発に成功し、溶媒分子に依存して逆スピン転移や熱履歴現象を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子を構成要素とする磁性材料の研究は、従来の無機物にはない光透過性や柔軟性、有機溶媒可溶性などが期待される。また、分子磁性体は単分子または単鎖磁石として高密度記憶材料への応用が可能である。こうした材料は、構成元素や分子、結晶構造の高い自由度が魅力である一方、1つの分子に複数のスピン系を組み込むことは困難であった。本研究では、4fおよび3d金属イオンと有機ラジカルからなる4f-3d-2p系錯体の構築に成功した。この成果は1つの分子に戦略的に複数のスピン系を組み込めることを示し、分子磁性材料の設計を拡充させたことから学術的に意義深い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop molecular magnetic materials by combining 4f and 3d metal ions with organic radicals (2p spins). Incorporating three different spin systems with different chemical properties into a single molecule is a challenging. Here, we have attempted to form complexes using a paramagnetic ligand that can selectively coordinate to two types of metal ions. By considering the size of 3d and 4f metal ions and their affinities based on the HSAB principle, we successfully constructed the desired 4f-3d-2p heterospin complexes using Cu(II) and La(III) ions. In addition, we developed a non-covalent porous structure with a Co(II) metal complex using different ligands, which exhibited reverse spin transition and thermal hysteresis phenomena depending on the solvent molecules.

研究分野：機能物性化学

キーワード：分子磁性 金属錯体 有機ラジカル 希土類化合物

1. 研究開始当初の背景

分子性磁性体の研究は我が国が世界に誇る基幹物理化学の1つである。その特徴は化学的アプローチにより固体中のスピン配列を戦略的に制御できる点にある。これまで様々な原子や分子に着目して研究が進められており、第一遷移金属(3d スピン)や希土類元素(Ln, 4f スピン)を用いた金属錯体やラジカル状態の有機物(有機ラジカル, 2p スピン)が対象とされてきた。近年ではアクチノイド元素(5f スピン)を利用した金属錯体の研究も行われており、周期表上の元素を自由に選択できるようになりつつある。また、異なるスピン源を組み合わせたヘテロスピン系の研究も進められている。4f および 3d 金属イオンが1つの分子に共存する4f-3d ヘテロスピン系錯体や有機ラジカルを配位子(常磁性配位子)とする3d-2p および 4f-2p ヘテロスピン系錯体が知られる。1つの分子内に複数のスピン系を組み合わせることは、1種類のスピン系(ホモスピン系)では到達できない磁性(相互作用の強さや磁気異方性の共存など)や多様な分子構造を与える。しかし、3種以上の異なるスピン系を組み合わせたヘテロスピン系の報告例は未だ少ない。これは化学的性質が異なるスピン源を1つの分子内に組み込むための配位子の分子設計や錯形成条件の検討が不十分なことに起因する。本研究では、4f および 3d 金属イオンと有機ラジカル分子(2p)の3種のスピン系を組み合わせた4f-3d-2p ヘテロスピン系の構築に着目した。

2. 研究の目的

本研究では希土類イオン(4f スピン)、第一遷移金属イオン(3d スピン)と有機ラジカル分子(2p スピン)を組み合わせた分子性磁性体の開発を目指す。1つの分子に化学的性質が異なる3種のスピン系を組み込むことは未だ挑戦的な課題である。本研究では更に各スピン系の特徴として、4f 金属イオンの"巨大な磁気異方性源"、有機ラジカル分子の"スピンの整列素子"、3d 金属イオンの"磁氣的な次元性のスイッチ"として利用できる性質に着目した分子設計を行う。この分子設計により、複合機能性を有した分子磁石となり得る4f-3d-2p ヘテロスピン系構築の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究の達成に向けて、4f および 3d 金属イオンを常磁性配位子(2p スピン)が架橋した金属錯体を構築する系ために常磁性配位子 5tpybNO (図1)を設計した。この配位子は、硬い・柔らかい酸および塩基(HSAB)の分類による組み合わせから、中央のテルピリジン部位(N原子)が3d 金属イオン、末端のニトロキンド部位(O原子)が4f 金属イオンへ配位することが予想される。また、テ

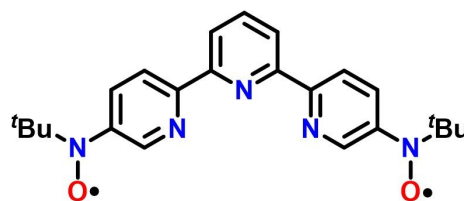


図1. 常磁性配位子 5tpybNO の分子構造

ルピリジン部位の 共役系を介した3種のスピン系が互いに磁氣的に相互作用する。また、5tpybNO のモデル配位子(非磁性)として5tpybNOの末端をカルボキシ基に置換した5tpybCO₂Hも設計した。この配位子はラジカル状態である5tpybNOに比べて高い化学的安定性を示すため、合成条件探索に適している。これら2つの配位子(5tpybNOと5tpybCO₂H)を用いて、3d および 4f 金属イオンと錯形成を行った。得られた化合物は単結晶 X 線構造解析および元素分析より同定を行った。磁気特性については超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁性測定装置や電子スピン共鳴(ESR)分光による測定を行い評価した。また、必要に応じて熱分析や温度可変粉末 X 線回折測定を行った。

4. 研究成果

常磁性配位子 5tpybNO を用いて、3d 金属イオンの Zn²⁺(非磁性)や Cu²⁺と Co²⁺(常磁性)の錯形成を行った。Zn²⁺および Cu²⁺イオンとの錯形成より、5 配位構造の[M(X)₂(5tpybNO)](M = Zn, Cu; X = Cl, Br)が得られた一方、Co²⁺イオンでは 6 配位構造の[Co(5tpybNO)₂](BPh₄)(BPh₄ = tetraphenylborate)が得られた。これら 3d-2p ヘテロスピン系錯体に共通しているのは配位子のテル

ピリジン部位が選択的に 3d 金属イオンへ配位する点である。これは HSAB 則で想定した結果であった。また、5tpybNO の前駆体である非磁性配位子 5tpybNOH と Co^{2+} イオンの錯形成も予備的に行っており、末端のヒドロキシルアミノ基が溶媒 (アセトンや水) を介して高次元構造を形成する錯体 $[\text{Co}(\text{5tpybNOH})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{solv}$ が得られた。この錯体は内包する溶媒の脱離により、大きなスピン転移を示した (Kanetomo et al. *Dalton Trans.*, 2021, 50, 11245.)。さらに、非磁性配位子 5tpybCO₂H と Co^{2+} イオンの錯形成からも水素結合を介した 3 次元構造体を形成する錯体 $[\text{Co}(\text{5tpybCO}_2)(\text{5tpybCO}_2\text{H})]$ が得られた (図 2)。この構造体には 1 次元のチャンネルがあり、そこに溶媒分子 (水や DMF) が存在する。当該錯体はこれらゲスト分子の有無に依存する磁気挙動を示した。特に全ての溶媒が脱離した状態では昇温過程において磁気モーメントが小さくなる逆スピン転移現象や熱に対する履歴現象が観測されるなど機能性多孔質材料としての特性を示した。(Kanetomo et al. *Dalton Trans.*, 2022, 51, 5034.)。これら 2 つの非磁性配位子 (5tpybNOH と 5tpybCO₂H) による水素結合を介した多孔質な金属・有機構造体 (H-MOF) の開発は、既に大きく注目を集める水素結合性有機構造体 (HOF) と並び、新たな分子性の多孔質構造体として期待される。

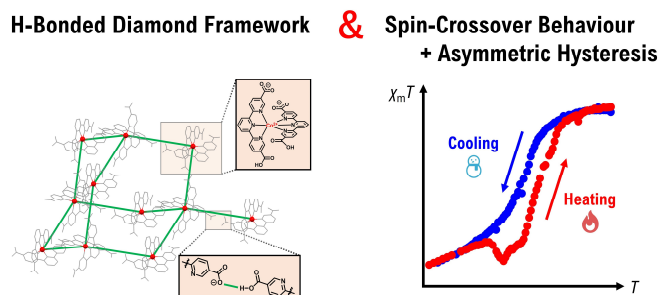


図 2. $[\text{Co}(\text{5tpybCO}_2)(\text{5tpybCO}_2\text{H})]$ の構造と磁性の概要図

常磁性配位子 5tpybNO と 3d 金属イオンから成る錯体を金属配位子として、4f 金属イオンとの錯形成 (4f-3d-2p 系の構築) を行った。興味深いことに、 Zn^{2+} および Co^{2+} イオンを用いた系では、配位子 5tpybNO のテルピリジン部位による配位が 3d 金属イオンから 4f 金属イオンへ移ることがわかった ($[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{5tpybNO})]$ の形成)。これは反応溶液中に存在する 3d および 4f 金属イオンの配位子に対する親和性と各金属イオンの大きさが競合した結果である。一方、N 原子への親和性がより高い Cu^{2+} イオンを用いた系では、4f 金属イオンとの共存下においてもテルピリジン部位は Cu^{2+} イオンへ配位することがわかった。そして、4f 金属イオンに La^{3+} イオン (非磁性) を用いた系では、テルピリジン部位が Cu^{2+} イオン、空いたニトロキシド部位が La^{3+} イオンへ配位した 4f-3d-2p ヘテロスピ系錯体 $[\{\text{Cu}(\text{hfac})(\text{5tpybNO})\}\{\text{La}(\text{hfac})_4\}]$ が得られた (図 3)。4f スピン系の磁性を期待して、非磁性の La^{3+} イオンから常磁性の Ce^{3+} イオンでの錯形成を試みた。その結果、配位子のテルピリジン部位は Cu^{2+} イオンへ依然配位していたものの、ニトロキシド部位は Ce^{3+} イオンではなく隣接の Cu^{2+} イオンの空いた axial 位へ配位していた。これにより、 Cu^{2+} と 5tpybNO から成るカチオン性 1 次元鎖構造 $[\text{CuBr}(\text{5tpybNO})]$ を形成していた。一方、4f 金属イオンは結晶構造内に対アニオン $[\text{Ce}(\text{hfac})_4]$ として存在した。 Ce^{3+} イオンは La^{3+} イオンよりもイオン半径が小さいため (ランタニド収縮)、La と同じ錯形成反応が進行しなかったと考えられる。

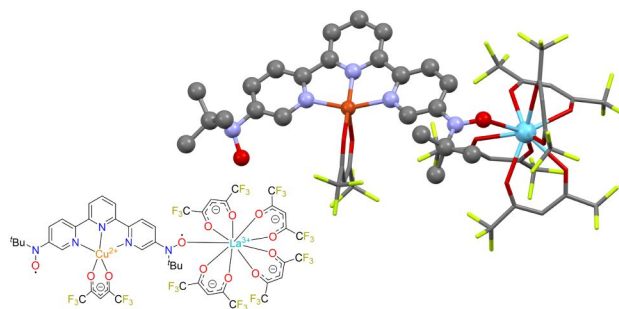


図 3. $[\{\text{Cu}(\text{hfac})(\text{5tpybNO})\}\{\text{La}(\text{hfac})_4\}]$ の構造図

以上の結果より、目的とする 4f および 3d 金属イオンを常磁性配位子 (2p スピン) で架橋した 4f-3d-2p ヘテロスピ系錯体の構築に成功した。しかし、磁性材料として応用するためには、4f 金属イオンには Tb^{3+} や Dy^{3+} など、3d 金属イオンには Co^{2+} や Fe^{2+} などを用いた錯体の形成が求められる。これらの合成を達成することがためには、更なる錯形成の条件や配位子 (電荷調整の補助配位子を含む) の検討が必要であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kanetomo Takuya, Ni Zhen, Enomoto Masaya	4. 巻 51
2. 論文標題 Hydrogen-bonded cobalt(ii)-organic framework: normal and reverse spin-crossover behaviours	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5034 ~ 5040
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2dt00453d	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 Kanetomo Takuya, Inokuma Kiwamu, Naoi Yuya, Enomoto Masaya	4. 巻 50
2. 論文標題 Spin transition triggered by desorption of crystal solvents for a two-dimensional cobalt(ii) complex with hydrogen bonding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 11243 ~ 11248
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1dt01934a	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 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山戸啓輔、倪真、金友拓哉、榎本真哉
2. 発表標題 水素結合性Co(II)-有機構造体における逆スピン転移挙動のH/D同位体効果
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 猪熊究、金友拓哉、榎本真哉
2. 発表標題 [Co(5tpybN0)2]錯体の分子間ニトロキシド接触における動的スピン平衡の制御
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1．発表者名 山戸啓輔、倪真、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 水素結合性Co(II)-有機構造体における誘電異常とスピン転移挙動の相関
3．学会等名 錯体化学会第72回討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 南雲陽太、辻原佑一朗、横田稜、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 常磁性テルピリジン配位子を用いた3d遷移金属錯体における分子内磁氣的相互作用の調査
3．学会等名 錯体化学会第72回討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 金友拓哉、倪真、榎本真哉
2．発表標題 水素結合ネットワークを有したCo(II)金属錯体におけるスピントスオーバー挙動の解明
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 猪熊究、直井裕哉、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 ニトロキシド部位を持つテルピリジン配位子を用いたCo(II)錯体の構造と磁性
3．学会等名 錯体化学会第71回討論会
4．発表年 2021年

1．発表者名 南雲陽太、横田稜、直井裕哉、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 3d-2pヘテロスピ錯体を配位子として用いた4f-3d-2pヘテロスピ錯体の構造と磁性
3．学会等名 錯体化学会第73回討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 松永大豪、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 2-Benzimidazolinoneで架橋された2核ランタニド錯体の結晶構造および物性の調査
3．学会等名 錯体化学会第73回討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 山戸啓輔、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 水素結合性Co(II)-有機構造体におけるSCO挙動の金属置換依存性
3．学会等名 錯体化学会第73回討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 Takuya Kanetomo, Keisuke Yamato, Zhen Ni, Masaya Enomoto
2．発表標題 Spin Transition Behaviors for Hydrogen-Bonded Cobalt(II)-Organic Framework
3．学会等名 Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM) 2023 (国際学会)
4．発表年 2023年

1．発表者名 岡野朋博、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 ジカルボン酸系有機リンカーが架橋する水素結合性コバルト(II) - 有機構造体の開拓
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 松永大豪、金友拓哉、松橋千尋、榎本真哉
2．発表標題 2-Benzimidazolinoneで架橋された2核ランタニド錯体の結晶構造および物性の調査
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 南雲陽太、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 テルビリジン骨格のピラジカル配位子を用いた錯形成における金属選択性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 落合一稀、金友拓哉、榎本真哉
2．発表標題 ピラジカル配位子で架橋した1次元Cu(II)錯体の磁性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024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
---------	---------