

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550135

研究課題名 (和文) 複合機能性材料を目指した超分子磁性体の開発

研究課題名 (英文) Development of Supramolecular Magnets toward Multifunction Materials

研究代表者

石田 尚行 (ISHIDA TAKAYUKI)

電気通信大学・電気通信学部・教授

研究者番号：00232306

研究成果の概要 (和文)：本研究では有機無機ハイブリッド分子性磁性体を中心に複合機能の開発を進めた。

(1) 機能性低次元磁石：ラジカル-コバルト系単次元鎖磁石からこれまでの世界最高の保磁力をもつ磁性材料を開発した。

(2) 分子包接誘起磁性体：ラジカル置換のホスト・配位子分子を構築し、その磁性を超分子化学手法により制御した。

(3) 液晶性磁石・可溶化磁石：長鎖アルキル基を有する鉄(II)錯体を合成し、中間相転移とスピン転移の共存する系を得た。

研究成果の概要 (英文)： We developed novel organic-inorganic hybrid magnets showing bi- and multifunctionality.

(1) Low-dimensional magnets: The hardest magnet (magnet showing the highest coercivity) was characterized from cobalt-radical one-dimensional heterospin systems.

(2) Supramolecular magnets: Paramagnetic host compounds were prepared, and their magnetic properties were tuned by means of supramolecular chemistry.

(3) Mesophase and liquid-crystalline magnets: Several iron(II) coordination compounds having long alkyl chains were synthesized, and the coexistence of mesophase transition and spin-crossover transition was demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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：電気・磁氣的機能、分子性磁性体、超分子科学、単分子磁石、ホストゲスト錯体

1. 研究開始当初の背景

来たるべきナノテクノロジーの時代には、分子デバイスに用いられる素材の開発において、多彩かつ巧妙な有機合成手法による分子

設計と、錯体化学の自動集積手法による結晶設計の組み合わせがボトムアップ手法として最重要視される。有機物質と無機物質（錯化合物）からなるハイブリッド材料のうち、

電導性、磁性、光特性を複合的に兼ね備えた物質群は、スイッチ、メモリー、演算素子、表示材料などさまざまな分野で活躍するはずである。分子性材料が、その多様性、加工性、軽量性、柔軟性などの点で無機物質では考えられなかったような特性をもつことから、分子性物質ならではの性質の利用とそのための材料開発が必要である。

2. 研究の目的

これまでに得られた研究成果を、複合電子物性材料（電導性かつ磁性体、光学材料かつ磁性体、可溶性・流動性かつ磁性体、圧力誘起磁性体、分子包接誘起磁性体など）へと格段に発展させることを目指す。新規な物質群の開発は急務である。

- (1) ホストゲスト磁性錯体の詳細な物理化学
- (2) 伝導性磁性体の開発・可溶化磁石の開発
- (3) 光スイッチ磁気デバイス材料の開発
- (4) pH依存磁性体などの合成開発

3. 研究の方法

研究代表者石田は、物質の合成開発、物性測定を行った。X線結晶構造解析学や計算化学の専門家との共同作業により、分子・結晶構造と電導性、磁性、光物性との関係を論じた。光反応によるスピン種の発生と消滅、光励起による磁性をはじめとする物性のスイッチを実験し、評価した。

すでに東北大学金属材料研究所との大学間共同利用研究「希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構」が平成18年にスタートしている。野尻浩之研究室へ出張実験を行い、パルス磁場を用いた測定や、高周波 ESR の実験を行った。

理研の橋爪大輔研究員のグループとは低温 X 線結晶構造解析で共同研究を行った。また、理研仁科センターの渡辺功雄研究員のグループと μ SR（ミュオンスピン回転・緩和）の実験を行なった。

現有設備として、磁性については SQUID により低温は 1.8 K まで、磁場は 7 T までの測定が可能である。汎用の低温測定装置では、低温は 1.8 K まで、磁場は 9 T まで、比熱、電導度、交流および直流磁化率の測定が可能であり、磁気抵抗や、比熱の磁場依存性などの測定ができる。そのほか本大学の現有設備として、ESR、CV、有機元素分析装置、四軸・粉末 X 線回折計を利用できる。

4. 研究成果

分子性物質が、その多様性、加工性、軽量性、柔軟性など従前の無機物質にない特性をもつ。本研究では具体的には有機無機ハイブリッド分子性磁性体を中心に複合機能の開発を進めた。

(1) 機能性低次元磁石：ラジカル-コバルト系単一次元鎖磁石からバルクの磁性との共存の見られる系が見つかり、これまでの世界最高の保磁力をさらに更新する程度の「硬い」磁性材料を開発した。また、既に $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{BPNN})]$ では行なわれていたが、今回新たに、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{HNN})]$ の μ SR を測定し、低次元構造を有するにもかかわらず長距離秩序状態を示すことを明らかにした。

(2) 分子包接誘起磁性体、磁気検出型イオンセンサー：天然のアミノ酸にラジカル置換基を導入して、金属イオンとのキレート形成能を評価した。また、人工的なラジカル置換のホスト・配位子分子を構築した。ピラジカルの磁性を超分子化学手法により制御した。

(3) 液晶性磁石・可溶化磁石：長鎖アルキル基を有する鉄(II)錯体を合成し、これらが中間相転移を有するスピントロニクスオーバー転移物質であることを明らかにした。類似の系から、光誘起励起スピン状態捕捉を示す系も開発した。

(4) 安定高スピンラジカルキレート：2-ピリジル基をもつニトロキシドラジカルを銅やニッケルイオンに配位させて、非常に強い強磁性的カップリングを得た。これらのうち、いくつかの錯体が固相-固相の相転移を見せて、カップリングの大きさを著しく変化させることができた。

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 28 件)

- 1) "Amino Acid Spin-Labels. An Application of Chelation Ability to a Nickel(II) Ion," S. Osada, K. Igarashi, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, 39, 576-577 (2010) 査読有.
- 2) "Hard Magnets after Freezing of Spin Dynamics of Soft Magnets in Cobalt(II)-Radical Chain Compounds," Y. Okamura, N. Ishii, T. Nogami, and T. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (2010); doi: 10.1246/bcsj.20090316 査読有.
- 3) "反応速度式の正しい求め方" (講座「化学の大学入試問題を考えるための基本」), 石田尚行, *化学と教育*, 58, 226-229 (2010).
- 4) "Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Phases from Imidazolate-bridged Copper(II) 4,6-Nonanedionate Complexes," R. Watanabe, N. Koyama, T. Nogami, T. Ishida, and T. Kogane, *Chem. Lett.* 38, 30-31 (2009) 査読有.

- 5) "Ferromagnetic Superexchange Coupling through a Low-Spin Iron(II) Ion in a Mixed-Valent Iron(III, II, III) Meso-Helicate," T. Mochizuki, T. Nogami, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 48, 2254-2259 (2009) 査読有.
- 6) "Spin-crossover Transition in a Meso-phase Iron(II) Thiocyanate Complex Chelated with 4-Hexadecyl-*N*-(2-pyridylmethylene)aniline," Y. Oso and T. Ishida, *Chem. Lett.*, 38, 604-605 (2009) 査読有.
- 7) "The Hardest Magnet from a Coordination Polymer of Alternating Cobalt(II)-Radical Heterospins" Y. Okamura, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, 38, 740-741 (2009) 査読有.
- 8) "Long-Range Order in the One-Dimensional Cobalt(II)-Radical Coordination Polymer Magnet Probed by Muon Spin Rotation and Relaxation," T. Ishida, Y. Okamura, and I. Watanabe, *Inorg. Chem.*, 48, 7012-7014 (2009) 査読有.
- 9) "Super-superexchange coupling through a hydrogen bond in a linear copper(II) complex, [Cu(LH)(L)]·BF₄·2H₂O (LH = *N*-*tert*-butyl-*N*-2-pyridylhydroxylamine)," A. Okazawa, and T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, 480, 198 (2009) 査読有.
- 10) Correction: "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 48, 3292 (2009) 査読有.
- 11) "Ferromagnetic Coupling of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a Cyclam-Based Paramagnetic Host," K. Igarashi, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, 28, 1672-1677 (2009) 査読有.
- 12) "Strong Intramolecular Ferromagnetic Couplings in Nickel(II) and Copper(II) Complexes Chelated with *tert*-Butyl 5-Methoxyphenyl-2-pyridyl Nitroxide," A. Okazawa, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, 28, 1917-1921 (2009) 査読有.
- 13) "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, 28, 1808-1813 (2009) 査読有.
- 14) "Structures and Magnetic Properties of Imidazolate-Bridged Tetra- and Polynuclear Copper(II) Complexes," N. Koyama, R. Watanabe, T. Ishida, T. Nogami, and T. Kogane, *Polyhedron*, 28, 2001-2009 (2009) 査読有.
- 15) "Giant Coercivity in a One-Dimensional Cobalt-Radical Coordination Magnet," N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, and T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 24-25 (2008) 査読有.
- 16) "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy₂Cu₂]_n Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, 20, 3110-3119 (2008) 査読有.
- 17) "Pyrazine-Bridged Linear Pentanuclear Copper(II) Complex and Related Tri- and Dinuclear Complexes Showing Various Coordination Structures and Magnetic Couplings," N. Koyama, T. Ishida, T. Nogami, and T. Kogane, *Polyhedron*, 27, 2341-2348 (2008) 査読有.
- 18) "Spin-crossover Transition Coupled with Another Solid-Solid Phase Transition for Iron(II) Thiocyanate Complexes Chelated with Alkylated *N*-(Di-2-pyridylmethylene)anilines," Y. Oso, D. Kanatsuki, S. Saito, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, 37, 760-761 (2008). 査読有.
- 19) "Magneto-Structure Relationship in Copper(II) and Nickel(II) Complexes Chelated with Stable *tert*-Butyl 5-Phenyl-2-pyridyl Nitroxide and Related Radicals," A. Okazawa, T. Nogami, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 47, 8859-8868 (2008) 査読有.
- 20) "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 47, 9763-9765 (2008) 査読有.
- 21) "Magnetic Exchange Coupling Tunable by Means of Selective Cation Binding into Poly(radical-armed) Azacrowns," K. Igarashi, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Commun.*, 2007, 501-503 査読有.
- 22) "*tert*-Butyl 2-Pyridyl Nitroxide Available as a Paramagnetic Chelate Ligand for Strongly Exchange-Coupled Metal-Radical Compounds," A. Okazawa, T. Nogami, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, 19, 2733-2735 (2007) 査読有.
- 23) "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in

- a Ferrimagnetic High-Spin [Dy₄Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, 440, 263-267 (2007) 査読有.
- 24) "Electron Donors from Natural Products: Donating and Ligating Abilities and Charge-Transfer Complex Formation of Imidazo[1,2-a]pyrazin-3(7H)-ones," M. Suzuki, T. Fujii, T. Nogami, T. Hirano, and T. Ishida, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, ed. by G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, T. Katsumi, T. Enoki, H. E. Katz, and M. Maesato, pp. 55-58, RSC Publishing, U.K. (2007) 査読有.
- 25) "Mono- and Dinitroxide Radicals from 9,9' (10H,10' H)-Spirobiacridine: An Approach to a D_{2d} Triplet Biradical," T. Ishida, M. Ooishi, N. Ishii, H. Mori, T. Nogami, *Polyhedron*, 26, 1793-1799 (2007) 査読有.
- 26) "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy₂Cu₂ and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron*, 26, 1970-1976 (2007) 査読有.
- 27) "Preparation, Structures, and Magnetic Properties of Precursors for Chelating Compounds of 2-Pyridyl Nitroxide Derivatives," A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron*, 26, 1965-1969 (2007) 査読有.
- 28) "Structures and Magnetic Properties of One-dimensional Copper(II) Complexes Bridged with Diazaaromatic Rings," T. Kogane, N. Koyama, T. Ishida, and T. Nogami, *Polyhedron*, 26, 1811-1819 (2007). 査読有.
- [学会発表] (計 8 9 件)
国際学会の発表 (1 5 件) のみ示す。
- 1) "The Hardest Magnets from Alternating Cobalt(II)-Radical Heterospins," T. Ishida, Y. Okamura, and I. Watanabe, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Nov. 15-18 (2009), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan.
- 2) "SR Study on Cobalt(II)-Radical Low-Dimensional Magnets," T. Ishida, 3rd Program Advisory Committee Meeting for Materials and Life Science at RIKEN Nishina Center, Mar. 27-28, 2008, Wako.
- 3) "High-Field ESR on Molecular-Based Nano-Magnets --- Application to Polyhedron Clusters and Rare-Earth Compounds," Y. Oshima, H. Nojiri, S. Yoshii, P. Kogerler, M. Luban, A. Muller, J. Schnack, A. Okazawa and T. Ishida, Asian-Pacific EPR/ESR Symposium (APES08), Jul. 13-18, 2008, Cairns, Australia.
- 4) "Ferromagnetic Coupling of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a Cyclam-based Paramagnetic Host," K. Igarashi, T. Nogami, and T. Ishida, 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM), Sept. 21-24, 2008, Florence, Italy.
- 5) "Strong Ferromagnetic Exchange Couplings in Copper(II) and Nickel(II) Complexes Chelated with *tert*-Butyl 5-Methoxyphenyl-2-Pyridyl Nitroxide. A Magneto-Structure Relationship," A. Okazawa, T. Nogami, and T. Ishida, 11th ICMM, Sept. 21-24, 2008, Florence, Italy.
- 6) "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Comounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, 11th ICMM, Sept. 21-24, 2008, Florence, Italy.
- 7) "Structures and Magnetic Properties of Tetra- and Polynuclear Copper(II) Complexes Bridged with Imidazolate Rings," N. Koyama, R. Watanabe, T. Ishida, T. Nogami, and T. Kogane, 11th ICMM, Sept. 21-24, 2008, Florence, Italy.
- 8) "Muon Spin Rotation and Relaxation on the One-Dimensional Cobalt(II)-Radical Coordination Polymer Magnet," T. Ishida, Y. Okamura, and I. Watanabe, *RIKEN-RAL Muon Facility Report*, 8, 50 (2008).
- 9) "High-Field EPR Study on a 4f-3d Single-Chain Magnet [Dy₂Cu₂]_n," A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC 2007), July 29 - Aug. 2, 2007, Okazaki.
- 10) "Ferro-/Antiferromagnetic Coupling Switch Accompanied by Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition in [Cu₂(2pyNO)₄](BF₄)₂," T. Ishida, A. Okazawa, T. Nogami, and D. Hashizume, ISESS-SEST2007, A Joint Conference of

the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology, Nov. 6 - 9, 2007, Shizuoka.

- 11) "Exchange Coupling and Energy-Level Structure of 4f-3d Heterometallic Single-Molecule Magnets by High-Frequency EPR," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, ISESS-SEST2007, Nov. 6 - 9, 2007, Shizuoka.
- 12) "A Family of Nitronyl Nitroxide-Co(II) Chain Complexes Showing Giant Coercivity," Y. Okamura, T. Ishida, and T. Nogami, ISESS-SEST2007, Nov. 6 - 9, 2007, Shizuoka.
- 13) "Study on Chelate Complexes Involving Heteroaromatic Nitroxides," Y. Terakado, A. Okazawa, T. Nogami, and T. Ishida, ISESS-SEST2007, Nov. 6 - 9, 2007, Shizuoka.
- 14) "Spin-crossover Behavior Coupled with Mesophase Transition for Iron(II) Thiocyanate Complexes Chelated with 2-Pyridylmethylethanilines," Y. Oso, S. Saito, T. Ishida, and T. Nogami, ISESS-SEST2007, Nov. 6 - 9, 2007, Shizuoka.
- 15) "High-Frequency EPR Study on a 4f-3d Single-Chain Magnets $[Dy_2Cu_2]_n$," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, "21st Century COE Program International Symposium on Coherent Optical Science," 15, Dec., 2007, Chofu, Tokyo.

[その他]

以下のアドレスにて、成果の一部を公表した。
<http://tff.pc.uec.ac.jp/www.page/Ishida.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 尚行 (ISHIDA TAKAYUKI)
電気通信大学・電気通信学部・教授
研究者番号：00232306

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

岡澤 厚 (OKAZAWA ATSUSHI)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：30568275