

機関番号：15401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550127

研究課題名 (和文) プログラム分子を用いたスピン空間制御

研究課題名 (英文) Control of spin structures by using program molecules

研究代表者

西原 禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00405341

研究成果の概要 (和文)：

本研究では有機ラジカル分子の配列を決定するための鑄型分子 (プログラム分子) を結晶内に導入することで、ラジカル分子の配列を高度に規制し、新規磁気物性の開拓を目指した。本研究を遂行する中で、プログラム分子はラジカル分子の配列制御のみならず、磁気的な相互作用の調節などとしても活用できることを見出した。その結果、水素結合や金属配位結合を利用した多様なスピン構造を実現し、その構造と磁性を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

We have been studying on the controlling molecular arrangements of organic radicals by hydrogen and metal-organic coordination bonds. In order to achieve the purpose, the program molecule having hydrogen bonding and metal coordination sites are introduced to radical compounds. As the results, we succeeded in the preparation of novel compounds and the determination of the magnetic structures of these compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	600,000	18,000	780,000
2010年度	600,000	18,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：プログラム分子, 配列制御, 磁性, 結晶構造, 磁気構造

1. 研究開始当初の背景

有機ラジカルは分子設計や分子内の磁気交換相互作用 (J) の制御が可能であることから、これまでに多くの低次元磁性体のモデル物質を提供してきた。この様に分子設計によって分子内の磁気交換相互作用 (符号・大きさ) を制御することは、目的のスピン構造を実現

するための有用なアーキテクチャと成る。しかし、一般的に不安定なラジカルユニットを分子内に複数存在させた分子 (有機ポリラジカル分子) の合成は極めて困難であり、最終目的物を得るまでに多大な時間と労力を要する。加えて、有機ポリラジカルは空気中で不安定な場合が多く、合成に成功したとしても

後の物性測定に支障をきたす場合が多い。そこで、複雑な合成技術を用いず、容易な作製方法でありながら、高度にプログラムされたスピン空間を実現したいと考え、本研究を実施した。

2. 研究の目的

水素結合や金属配位結合は、多種多様な化合物の内外に存在し、その操作によって結晶内での分子配列を制御することが可能であるため、クリスタルエンジニアリングなどの分野で幅広く採用されている。特に、カルボキシル基含有分子は分子間二重水素結合や金属配位能によって分子配列の誘導が容易であることから、J. -M. Lehn らによってプログラム分子と名付けられている。本研究では、カルボキシル基などを含んだ安定有機ラジカル分子や遷移金属イオンをスピン源とし、その配列を鋳型となる分子（プログラム分子）で規制する。これにより、スピン構造のプログラミングを実現し、容易に新規磁気物性を創出することが可能となる。本研究ではこの作用を活用することで、複雑な合成を用いることなく、プログラム分子から誘導されるスピン空間を実現し、新規磁気物性の出現を目指した。

3. 研究の方法

有機ラジカルをスピン源として用いたケースでは、初段階として *p*-PNNCOOH の大量合成を行った。次いで、得られた *p*-PNNCOOH と種々のプログラム分子を組合せ、1000 を超える結晶作製条件で単結晶の作製を試みた。その際、条件パラメータとして濃度・pH・溶媒（水・メタノール・エタノールなど）・温度・結晶化法（拡散法、直管法）を導入した。また、金属イオンをスピン源として行った場合は、遷移金属イオンとプログラム分子を組合せ、上記結晶化条件と同様に単結晶の作製を行った。得られた結晶は単結晶 X 線構造解析によってその構造を明らかにした。また、SQUID 磁束計を用いて磁気測定を行い、構造データと合わせて磁気構造の解明を試みた。

4. 研究成果

上記の単結晶作製条件によって、20 種を超える新規な構造を有する単結晶を得ることに成功した。しかし、有機ラジカル-プログラム分子の組合せの場合、プログラム分子を

介した磁気交換相互作用が極めて小さいために、狙いのスピン空間を発現させることはできなかった。実際、これら結晶の磁化率測定から、全ての結晶において 2 K 以上で常磁性的な挙動を示した。そこで我々は、プログラム分子を介したスピン間相互作用が極めて小さいことを利用し、低次元磁性体の構築を目指すことにした。多くの興味深い物性を発現する低次元磁性体は物性物理分野で注目を集めているが、低温で磁気的な次元性が上がるためにその物性解明が困難であった。そこで、プログラム分子によって結晶内で磁気的に孤立させたスピン群を構築し、低次元磁性体の物性解明を目指した。その結果、スピン源として金属イオンを用いたとき、スピン（群）を孤立させることに成功したので、以下に代表的な 2 物質について報告する。尚、①は $S = 1/2$ スピンを孤立させた例、②はスピンラダー間をプログラム分子で繋ぎ、ラダー構造を磁気的に孤立させた例である。

① $\text{Cu}(\text{bpp})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1)

(1) 塩はスピン源として $\text{Cu}(\text{II})$ 、プログラム分子として 1,3-bis(4-pyridyl) propane (以降、bpp とする) を用いた系である。単結晶は、水に CuClO_4 と bpp を溶かし、蒸発させることで得た。(1) 塩の晶系は orthorhombic、空間群は *Pbca*、結晶パラメータは $a = 15.7206(8)$ 、 $b = 18.613(1)$ 、 $c = 19.5401(1)$ Å、 $V =$

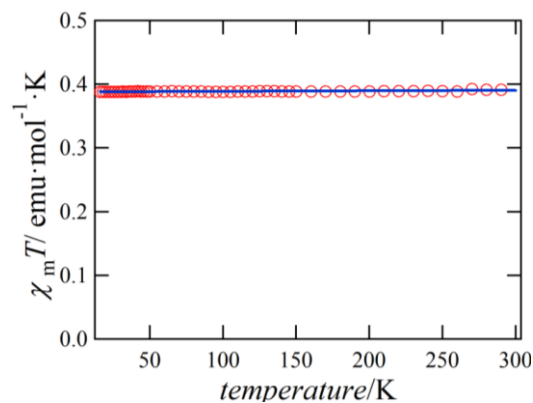
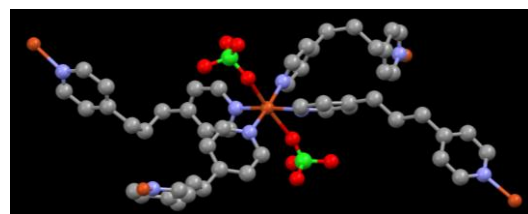


図 1. (1) 塩の結晶構造(上図)と $\chi_m T$ プロット(下図)

5717.580 Å³であった。結晶構造から、2個の ClO₄⁻イオンが配位した Cu(II)イオンがそれぞれ4つの bpp によって架橋されていた(図1上図)。本系の磁気測定の結果、2K以上で常磁性を示したことから、プログラム分子を介することで磁氣的に孤立した系の作製に成功した(図1下図)。そこで、次展開として、特異な磁気構造を有するスピン群を bpp で架橋することにより、磁氣的に孤立した低次元磁性体の構築を目指した。

② Cu₂(bpp)(CO₃)₄·xH₂O (2)

CuCO₃·Cu(OH)₂とbppを1:1で混合し、これをアンモニア水溶液(20%)に溶解させた。この溶液を室温で蒸発させることにより、青色柱状結晶(2)塩を得た。単結晶X線構造解析によって、単結晶(2)の結晶構造を明らかにした。その結果、(2)塩の晶系はorthorhombic、空間群はP2₁2₁2, 得られた結晶パラメータはa = 14.828(3), b = 27.458(5), c = 9.2969(18) Å, V = 3785.21 Å³であった。結晶構造から、2つのCu(II)と1つのCO₃²⁻がc軸方向に交互に積層することでラダー構造を形成していた。さらに、Cu(II) - CO₃からなるラダー間をbppが架橋することで、磁氣的に孤立したラダー構造の作製に成功した。(2)塩の磁氣的性質を調べるためにSQUID磁束計による磁化率の温度依存性を測定した。その結果、室温から低温にかけて磁化率曲線は緩やかに上昇し、200 Kで極大をとった後、指数関数的に減少した。これは、スピンギャップ系に特有の振舞いであり、現在、ESR測定、強磁場磁化測定などを用いて(2)塩の磁気構造の解明を目指している。スピンラダー化合物はその磁気構造が高温超電導体の母体と類似しており、キャリアドーピングによって超伝導相の出現が理論的に指摘されている系である。しかし、殆どのスピンラダー化合物の場合、ラダー間の磁気相互作用が低温で有効にはたらくために、真のラダー系化合物として物性評価することは困難であった。しかし、本研究で作製した系は、プログラム分子によってラダー間の相互作用が断ち切られていることから、磁氣的に孤立したスピンラダー系として物性を評価できる。得られた系は、今後、キャリアドーピングを試みることで、世界初の分子スピンラダー系超伝導体を目指す。同時に、多重極限下(極低温、強磁場、高圧)での物性測定を行うことで、新たな物理的知見の獲得を目指す。

以上をまとめると、当初計画していたプログラム分子を用いた配列制御は達成することができた。しかし、研究遂行中にプログラム分子を介したスピン間相互作用が極めて小さいことが判明し、スピン空間の制御には至らなかった。一方、この作用を逆に利用することで、従来難しかった結晶内で磁氣的に孤立したスピンラダー構造などの作製に成功した。本研究で獲得された低次元磁性材料は、今後、物性物理分野に新たな知見を与え、また、本研究で確立された手法は低次元磁性体開発分野に有用に活用されるものと考えられる。

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24件)

1. "Construction of two metal coordination polymers based on 1,4-terephthalate and 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene", G. X. Liu, X. L. Xu, Y. Y. Xu, S. Nishihara, X. M. Ren, Russ. J. Coord. Chem., 37(3), 202-210 (2011). 査読有
2. "A New Chiral Cu(II) Complex Consisting of Achiral Flexible Tripodal Ligand of Benzene-1,3,5-Triacetate Acid with Phenanthroline", G. X. Liu, X. C. Zha, Y. Wang, S. Nishihara, X. M. Ren, J. Inorg. Organomet. Polymer Mater., 21(1), 201-206 (2011). 査読有
3. "A chiral copper(II) inverse-9-metallacrown-3 complex: Synthesis, crystal structure, ferroelectric and magnetic properties", G. X. Liu, W. Guo, S. Nishihara, X. M. Ren, Inorg. Chim. Acta, 368(1), 165-169 (2011). 査読有
4. "Three new nickel(III) compounds based on 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate: Syntheses, structures, magnetic properties and theoretical analyses", G. X. Liu, H. Yang, W. Guo, Y. Liu, R. Y. Huang, S. Nishihara, X. M. Ren, Polyhedron, 29(15), 2916-2923 (2010). 査読有
5. "New Photoluminescent Coordination Polymers Constructed from Dicarboxylate and 1,2-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene", G. X. Liu, Y. Y. Xu, S. Nishihara, X. M. Ren, Russ. J. Coord. Chem., 36(10), 739-745 (2010). 査読有
6. "Self-assembly of 3-D 4d-4f coordination frameworks based on pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Syntheses, crystal structures and luminescence", G. X. Liu, Y. Y. Xu, X. M. Ren, S. Nishihara, R. Y.

- Huang, *Inorg. Chem. Acta*, 363(14), 3727-3732 (2010). 査読有
7. "Three zinc(II) complexes constructed from aromatic dicarboxylate and 1,4-bis((2-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene: Syntheses, crystal structures and luminescent properties", G. X. Liu, Y. Y. Xu, Y. Wang, S. Nishihara, X. M. Ren, *Inorg. Chem. Acta*, 363(14), 3932-3938 (2010). 査読有
 8. "Stationary Behavior in Effective Magnetic Moment and Magnetization of 2,3,6-Trifluorophenyl Nitronyl Nitroxide Radical Crystals", T. Kanzawa, S. Nishihara, H. Nojiri, Y. Hosokoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83(12), 1447-1454 (2010). *Selected Papers* 査読有
 9. "Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Property of a New Nickel(III) Complex Constructed from 1,2-Benedithiolate", G. X. Liu, Y. Lui, S. Nishihara, X. M. Ren, *Synth. React. Inprg. Met. -Org. Chem.*, 40(6), 416-420 (2010). 査読有
 10. "A Trinuclear Cu(II) Complex from the Use of Phenyl 2-Pyridyl Ketoxime: Structure and Magnetic Behavior", G. X. Liu, H. Yang, S. Nishihara, X. M. Ren, *Synth. React. Inprg. Met. -Org. Chem.*, 40(6), 421-424 (2010). 査読有
 11. "Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Lithium Manganese Complex of Benzene-Hexacarboxylic Acid (Mellitic Acid)", G. X. Liu, H. Xu, S. Nishihara, X. M. Ren, *J. Inorg. Organomet. Polymer Mat.*, 20(3), 564-569 (2010). 査読有
 12. "Synthesis, characterization, and crystal structures of two novel ion-pair complexes based on benzene-1,2-dithiolate ligand", G. X. Liu, Y. Liu, S. Nishihara, X. M. Ren, "Russ. J. Coord. Chem.", 36(3), 226-231 (2010). 査読有
 13. "Appearance of Magnetization Jumps in Magnetic Hysteresis Curves in Spinel Oxide FeV₂O₄", S. Nishihara, W. Doi, H. Ishibashi, Y. Hosokoshi, X. M. Ren, S. Mori, *J. Appl. Phys.*, 107, 09A504-1-3 (2010). 査読有
 14. "Five 3D metal-organic frameworks constructed from V-shaped polycarboxylate acids and flexible imidazole-based ligands", G. X. Liu, K. Zhu, H. M. Xu, S. Nishihara, R. Y. Huang, X. M. Ren, *CrystEngComm*, 12(4), 1175-1185 (2010). 査読有
 15. "Syntheses and Characterizations of Three Cu(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylate and N-Donor Ancillary Ligands", H. Y. Xia, G. X. Liu, S. Nishihara, Y. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 20(1), 110-117 (2010). 査読有
 16. "Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Anion-Radical Salt Based on TCNQ", Y. Liu, Y. Y. Xu, G. X. Liu, S. Nishihara, X. M. Ren, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 20(1), 177-181 (2010). 査読有
 17. "Construction of hybrid d10 metal-organic frameworks by flexible aromatic dicarboxylate and N-donor ligands : syntheses, structures and physical properties", G. X. Liu, K. Zhu, H. M. Xu, S. Nishihara, R. Y. Huang, X. M. Ren, *CrystEngComm*, 11(12), 2784-2796 (2009). 査読有
 18. "Syntheses, structures and photoluminescent properties of two zinc(II) coordination polymers based on aromatic polycarboxylate and 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene", G. X. Liu, K. Zhu, S. Nishihara, R. Y. Huang, X. M. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, 362(14), 5103-5108 (2009). 査読有
 19. "A 3D Gd-Ag coordination polymer constructed from pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and magnetic properties", G. X. Liu, X. M. Ren, H. Xu, S. Nishihara, R. Y. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, 12(9), 895-897 (2009). 査読有
 20. "Cobalt(II) coordination polymers assembled from polycarboxylate and benzotriazole: Syntheses, structures and physical properties", K. Zhu, H. Chen, S. Nishihara, G. X. Liu, X. M. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, 362(13), 4780-4784 (2009). 査読有
 21. "Ferroelectric Properties and Nano-Scaled Domain Structures in (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (0.33 < x < 0.50)", T. Ozaki, S. Kitagawa, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, S. Mori, *Ferroelectrics*, 385, 155-161 (2009). 査読有
 22. "Two d10 coordination polymers based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic acid: Syntheses, structures and physical properties", G. -X. Liu, H. Xu, X. -M. Ren, S. Nishihara, Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, 12(6), 498-501 (2009). 査読有
 23. "Impurity effect of an S = 1/2 two leg spin ladder antiferromagnet [Ph(NH₃)]([18]crown-6)[Ni(dmit)₂] studied by ESR", M. Fujisawa, A. Asakura, S. Okubo, H. Ohta, S. Nishihara, T. Akutagawa, T.

- Nakamura, Y. Hosokoshi, J. Phys.: Conf. Ser., 150, 042034 (2009). 査読有
24. “Microstructures related to the ferroelectric properties in BiFeO₃-BaTiO₃”, S. Kitagawa, Y. Horibe, K. Yoshii, M. Suzuki, Y. Noguchi, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, S. Mori, Trans. MRS-J., 33(1), 27-30 (2008). 査読有
- [学会発表] (計 24 件)
1. 國塩和久、西原禎文、芥川智行、中村貴義、秋田素子、井上克也：“スピラダー構造を有する [Ph(NH₃)]₂ ([18]crown-6) [Ni(dmit)₂] 塩へのキャリアドーピングと電気物性評価” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 2. 能美耕太郎、秋田素子、西原禎文、井上克也：“水熱法によるコバルト-アミノ酸錯体の合成、構造と物性” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 3. 北尾大樹、秋田素子、西原禎文、井上克也：“メトキシ置換フェニルニトロニルニトロキシド-遷移金属錯体の合成、構造及び磁氣的性質” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 4. 今野大輔、西原禎文、秋田素子、井上克也、芥川智行、中村貴義：“イオンチャネル構造を有する Li₂ ([18]crown-6)₃ [Ni(dmit)₂]₂ (H₂O)₄ の構造と物性” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 5. 今野大輔、西原禎文、秋田素子、井上克也、芥川智行、中村貴義：“イオンチャネル構造を有する Li₂ ([18]crown-6)₃ [Ni(dmit)₂]₂ (H₂O)₄ の構造と物性” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 6. 中野佑紀、西原禎文、秋田素子、井上克也：“水素結合性分子磁性体 (TMA) (NITPBAH) の作製と磁気物性” 日本化学会第 91 回春季年会. (20110326). 神奈川
 7. 西原禎文：“低次元分子磁性体への化学ドーピングと物性評価” 日本化学会中国四国支部山口地区化学講演会「低次元無機-有機複合系と光化学」. (20110121). 山口 (招待講演)
 8. 西原禎文：“動的分子・イオン場構築による新規機能開拓” 青山学院大学物理学科コロキウム. (20101210). 相模原 (招待講演)
 9. Sadafumi Nishihara, Kazuhisa Kunishio, Xiao-Ming Ren, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Motoko Akita, and Katsuya Inoue: “EFFECTS OF CARRIER DOPING INTO A MOLECULAR SPIN LADDER” The 12th International Conference on Molecular-Based Magnets. (20101010). Beijing, China
 10. Motoko Akita, Shoya Sato, Hiroki Kitao, Chikako Suzuki, Sadafumi Nishihara, and Katsuya Inoue: “SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH METHOXY-SUBSTITUTED PHENYLNITRONYL NITROXISW RADICALS” The 12th International Conference on Molecular-Based Magnets. (20101010). Beijing, China
 11. Motoko Akita, Shoya Sato, Hiroki Kitao, Chikako Suzuki, Sadafumi Nishihara, and Katsuya Inoue: “SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH METHOXY-SUBSTITUTED PHENYLNITRONYL NITROXISW RADICALS” The 12th International Conference on Molecular-Based Magnets: (20101010). Beijing, China
 12. 西原禎文：“動的分子空間構築による新規誘電・磁性材料の開発” フューチャー・フェロエレクトリック〜第 2 回・誘電体若手夏の学校〜. (20100808). 相模原 (依頼講演)
 13. 原田太陽, 松下琢, 和田信雄, 西原禎文, 細越裕子：“反強磁性ボンド交替鎖有機磁性体 F₅PNN の磁場中構造相転移” 日本物理学会春季大会. (20100320). 岡山
 14. 藤澤真士, 朝倉淳, 大久保晋, 太田仁, 西原禎文, 芥川智行, 中村貴義, 細越裕子：“S=1/2 スピラダー [Ph(NH₃)]₂ ([18]crown-6) [Ni(dmit)₂] の X-band ESR 測定” 日本物理学会春季大会. (20100320). 岡山
 15. 多田晶美, 西原禎文, 細越裕子, 野尻浩之：“有機ピラジカル BIP-V₂ の磁気相互作用” 日本物理学会春季大会. (20100320). 岡山
 16. S. Nishihara, W. Doi, H. Ishibashi, Y. Hosokoshi, S. Mori: “Low-temperature Magnetic Properties of spinel oxide FeV₂O₄” 55th MMM. (20100118). Washinton, USA
 17. 西原禎文：“スピネル化合物 (FeV₂O₄) における低温での磁気ヒステリシス異常” 大阪府立大学物理科学談話会. (20090930). 大阪
 18. 原田太陽, 松下琢, 檜枝光憲, 和田信雄, 細越裕子, 西原禎文：“1 次元反強磁性ボンド交替鎖有機磁性体 F₅PNN の磁場中磁気秩序” 日本物理学会春季大会. (20090910). 神戸
 19. 多田晶美, 西原禎文, 細越裕子：“フェルダジル系有機ピラジカル BIP-V₂ の構造

- と磁性” 日本物理学会春季大会.
(20090910). 神戸
20. 西原禎文, 土井渉, 石橋広記, 細越裕子, 森茂生: “スピネル型化合物 FeV_2O_4 の単結晶作製と磁性” 日本物理学会春季大会.
(20090910). 神戸
21. 尾崎友厚, 西原禎文, 細越裕子, 野口祐二, 宮山勝, 徳永将史, 吉井賢資, 森茂生: “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における微細構造と磁気特性・誘電特性の相関” 日本物理学会春季大会. (20090910). 神戸
22. 細越裕子, 中治光晶, 西原禎文, 野尻浩之: “反強磁性三角格子磁性体 TNN 系有機ラジカルの磁性” 日本物理学会秋季大会.
(20090327). 東京
23. 朝倉淳, 藤澤真士, 大久保晋, 太田仁, 西原禎文, 芥川智行, 中村貴義, 細越裕子: “ $S=1/2$ 分子性スピンラダー物質 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の非磁性不純物による微細構造” 日本物理学会秋季大会. (20090327). 東京
24. 尾崎友厚, 西原禎文, 細越裕子, 寺西俊輔, 野口祐二, 吉井賢資, 森茂生: “ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ における磁気・誘電特性とドメイン構造(4)” 日本物理学会秋季大会. (20090327). 東京

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: イオン伝導性結晶およびそれを用いた固体電解質, 電池用セパレータ, 電池

発明者: 西原禎文、井上克也、今野大輔

権利者: 広島大学

種類: 特許

番号: 2011-045176

出願年月日: 2011. 3. 2

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等:

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/snishi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 00405341

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

細越 裕子 (HOSOKOSHI YUKO)
大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 50290903