

平成 2010 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20850009  
 研究課題名（和文） 共役多座配位子からなる希土類ネットワーク磁性錯体および大環状磁性錯体の構築  
 研究課題名（英文） Lanthanide network magnetic complexes composed of conjugated polydentate ligands and magnetic complexes with a macro cyclic structure  
 研究代表者  
 中林 耕二（NAKABAYASHI KOJI）  
 東京大学・大学院理学系研究科化学専攻・助教  
 研究者番号：80466797

## 研究成果の概要（和文）：

希土類金属イオンを含む錯体は、精密設計が可能な磁気材料、蛍光材料、触媒として注目されている。磁気材料の観点から見ると、希土類金属錯体はほとんどが磁石としての性能を示さない常磁性体であり、材料としての応用範囲は狭い。本研究では、共役多座有機配位子 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene を用い、三次元ネットワーク希土類金属強磁性錯体を合成することに成功した。これは、希土類金属イオンのみを含む錯体で強磁性転移が観測された初めての例である。

## 研究成果の概要（英文）：

Lanthanide complexes have attracted attention as designable magnetic, luminescent materials, and catalysts. However, the applications as magnetic materials are limited because almost all of lanthanide complexes are paramagnets. In this study, we succeeded in the synthesis of three dimensional network lanthanide complex showing ferromagnetism. To our knowledge, this is the first example that a monometallic lanthanide complex shows a ferromagnetic phase transition.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：①スピン化学、②電気・磁氣的機能、③結晶構造、④配位高分子、⑤多孔体

## 1. 研究開始当初の背景

希土類金属イオンは、高スピン数、高配位数、多様な配位形態、長寿命かつ鋭い発光といった性質を有しており、磁気材料、蛍光材

料、触媒として応用されている。希土類金属イオンを含む錯体は、精密設計が可能な磁気材料、蛍光材料、触媒として注目されており、単核、1次元、2次元、および3次元ネット

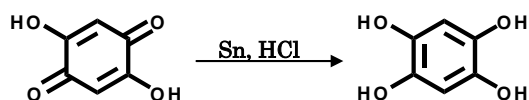
ワーク構造を持った多様な錯体が合成されている。磁気材料の観点から見ると、希土類金属錯体はほとんどが磁石としての性能を示さない常磁性体であり、材料としての応用範囲は狭い。希土類イオンにおいて、そのスピン源となる 4f 電子は内殻電子であり、遷移金属イオンに比べ、磁性イオン間の相互作用は小さくなってしまふ。したがって、希土類金属錯体において強磁性体を達成するには、錯体中の希土類金属イオン間に磁氣的相互作用を生むために共役系で繋がった配位子もしくは軌道の重なり大きい元素(硫黄など)を含む配位子設計が必要不可欠である。また、スピン源である希土類イオンの多次元集積化も強磁性体を構築するのに重要な要因である。しかしながら、2次元、3次元ネットワーク構造を有する希土類錯体はそれほど多くは知られていない。これは、希土類イオンが高配位数、多様な配位形態をとり、一義的な構造を得るのが困難であることに由来すると考えられる。現在までに知られている希土類強磁性錯体は、シアノ基によって遷移金属イオンと希土類イオンが架橋された異核集積型金属錯体のみである。本研究より前に、希土類イオンのみを含む錯体において強磁性転移が観測された例は知られていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、共役多座有機配位子 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene(THB) を用いることで、2次元および3次元ネットワーク希土類錯体の構築および強磁性の発現を目指した。

## 3. 研究の方法

配位子 2 を文献 (J. Org. Chem. 1985, 50, 4276-4281.) を参考に 1 ステップで合成する。



得られた配位子と希土類金属イオンとの錯形成を試みる。錯形成条件に pH を考慮することにより、副生成物 (速度論的な生成物) の生成を抑える。

通常、希土類ネットワーク錯体を構築する場合、一義的な構造に収束させるのは困難である。なぜなら、希土類金属イオンは多様な配位をとるため熱力学的に安定な錯体が形成される前に速度論的に形成される錯体が数多くできてしまうからである。そこで、液性 (pH) を調整することにより錯形成反応を解離方向へ偏らせ、最安定構造に収束させ一義構造を得る。

錯形成時に得られる粉末または単結晶を X線構造解析により構造を明らかにし、

SQUID によりその磁気特性を明らかにする。

得られた錯体は、大気に不安定である可能性があるので嫌気下での錯形成、X線構造解析および磁化測定も検討する。

## 4. 研究成果

アルゴン雰囲気下において、THB と  $\text{Ho}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$  の混合溶液に NaOH 水溶液をゆっくり拡散することにより、目的のホルミウム錯体  $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  単結晶を収率 75% で得た。単結晶構造解析より、 $\text{Ho}^{3+}$  イオンは、4つの THB が 2 座配位し、計 8 個の酸素原子が配位した、8 配位 dodecahedron ( $D_{4d}$  対称) 構造をとっていることが明らかになった

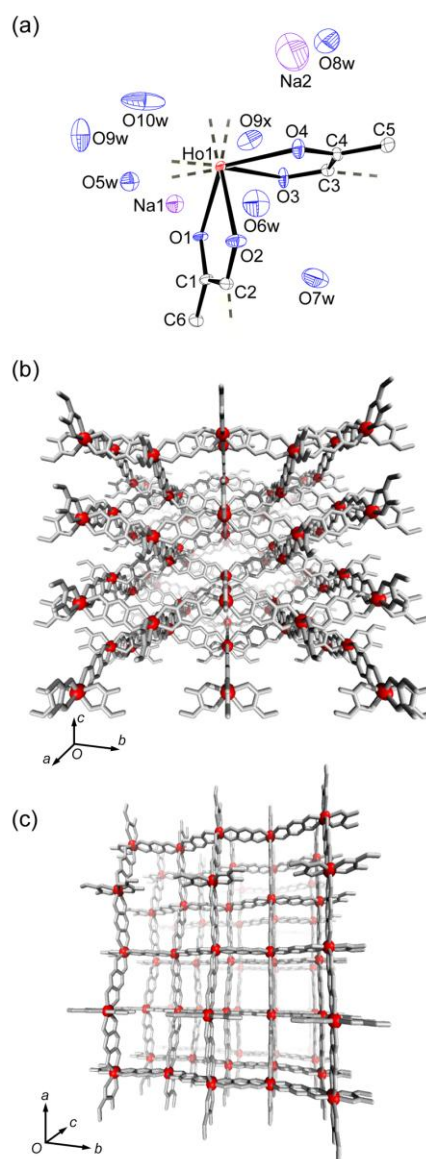


図 1. (a) 3次元ネットワークホルミウム錯体  $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の ORTEP 図 (b) a 軸方向の結晶構造図。THB 配位子は灰色、 $\text{Ho}^{3+}$  イオンは赤で示す。水分子および  $\text{Na}^+$  イオンは省略。 (c) c 軸方向の結晶構造図。

(orthorhombic, *Imma*,  $a = 16.700(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.711(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.791(1) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ). 4 方向に伸びた配位子と  $\text{Ho}^{3+}$  イオンが無限に連なった三次元ネットワーク構造を有していることが分かった (図 1)。

SQUID による磁気物性測定により、この錯体は、キュリー温度  $11 \text{ K}$ 、保磁力  $170 \text{ Oe}$  を有する強磁性であることが明らかになった。これは、希土類金属イオンのみを含む錯体で強磁性転移を示す初めての例である。ここで、ホルミウムイオンの磁性は等方的に振る舞うと仮定し、キュリー温度より分子磁場理論を用いて計算された  $\text{Ho}^{3+}$  イオン間の超交換相互作用  $J_{\text{Ho-Ho}}$  は  $+1.0 \text{ cm}^{-1}$  であった。これは、過去に報告されている  $3d-4f$  ネットワーク錯体  $\text{HoFe}(\text{CN})_6$  ( $T_C = 1.3 \text{ K}$ ,  $J_{\text{Ho-Fe}} = -1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{HoCr}(\text{CN})_6$  ( $T_C = 1.7 \text{ K}$ ,  $J_{\text{Ho-Cr}} = -1.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) の値より大きなものであった。この錯体において磁気秩序が生じた原因は、ドナー性の強い ( $E_{1/2} = 0.79 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ ) 配位子の  $p_\pi$  軌道からホルミウムイオンの  $5d$  軌道への電子供与が起り、 $4f-5d$  間のカップリング、それに付随した  $4f-5d-p_\pi-5d-4f$  間のカップリングが有効に働いたことによるものと考えられる。

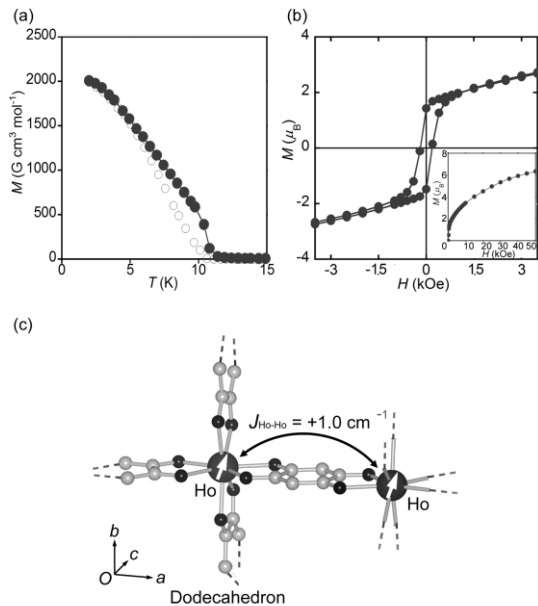
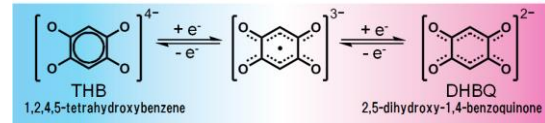


図 2. 3 次元ネットワークホルミウム錯体  $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の磁気物性。(a) 磁場中冷却磁化プロット。外部磁場  $10 \text{ Oe}$ 。(b) 磁気ヒステリシスループ ( $2 \text{ K}$ )。挿図は、 $2 \text{ K}$  における磁化の磁場依存性プロット。(c) ホルミウムイオン周りの配位構造とホルミウムイオン間の磁気相互作用。

THB 配位子は、空気中で 2 電子酸化され 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ) になる。



大気下、中性条件のもと、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  ( $0.1 \text{ M}$  水溶液) と THB (約  $0.4 \text{ M}$  飽和水溶液) を混合し、放置すると  $\text{Ho}(\text{DHBQ}^{2-})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  の組成からなる錯体が赤色単結晶として収率  $24\%$  で得られた。単結晶構造解析より、 $\text{Ho}^{3+}$

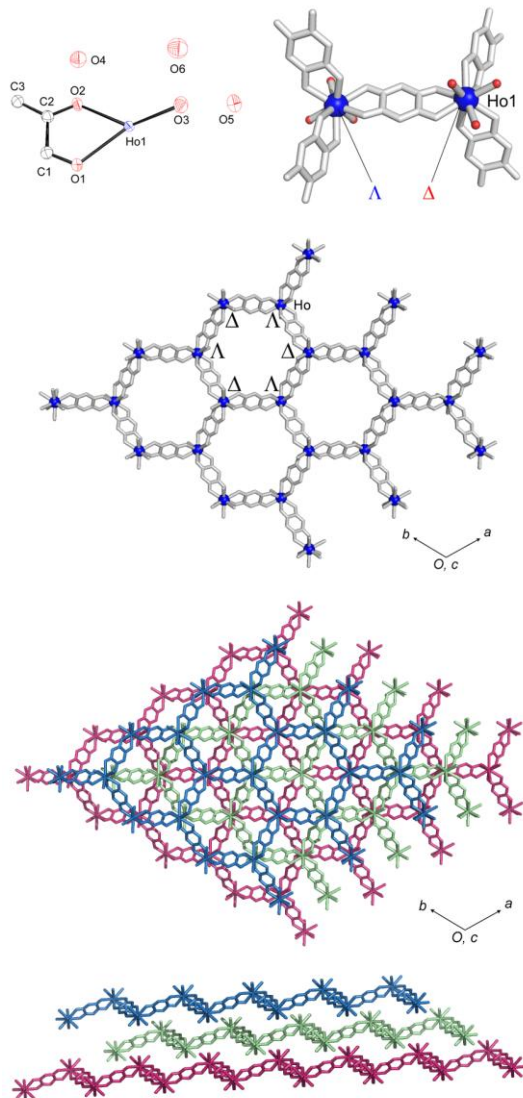


図 3. (a) 2 次元ネットワークホルミウム錯体  $\text{Ho}(\text{DHBQ}^{2-})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  の ORTEP 図。(b) ホルミウムイオン周りの配位構造。(c) 2 次元ハニカムネットワーク構造。(d)  $c$  軸方向の結晶構造図。2 次元ハニカムネットワーク構造ごとに色分けしてある。(e) (d) の図を横から見た図。非配位の水分子は省略。

イオンは、3つのDHBQが2座配位し、水分子が3個配位した、9配位構造をとっていることが明らかになった(trigonal,  $R=3$ ,  $a=b=14.156(2)$  Å,  $c=18.082(4)$  Å, and  $Z=3$ )。また本錯体は、 $\Delta$ および $\Lambda$ 型の配位構造が交互に配列しハニカム状の2次元シート構造を取っていることがわかった(図3)。磁気測定の結果より、本錯体は常磁性的に振る舞うことがわかった。この2次元ハニカムネットワーク錯体は、アキラルな配位子からラセミ構造が誘起された稀な希土類錯体である。この2次元錯体において、磁気秩序が観測されなかった理由としては、DHBQ配位子がTHB配位子に比べ、ホルミウムイオンに対する電子供与性が弱く5d-p $\pi$ 間のカップリングが弱くなったことによるものと考えられる。

以上より、THBと希土類イオンを原料として、2次元ハニカムネットワーク錯体 $\text{Ho}(\text{DHBQ}^{2-})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ および3次元ネットワーク錯体 $\text{Na}_5[\text{Ho}(\text{THB}^+)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の合成に成功した。3次元ネットワーク錯体は、キュリー温度11 K、保磁力170 Oeを有する強磁性であることが明らかになった。

#### 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4件)

- 1) K. Nakabayashi and S. Ohkoshi, Monometallic lanthanoid assembly showing ferromagnetism with a Curie temperature of 11 K, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 8647-8649, 査読あり.
- 2) K. Nakabayashi, K. Tomono, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, and S. Ohkoshi, *Acta Crystallographica Section E*, 2009, 65, i79-i80, 査読あり.
- 3) S. Kaneko, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a copper(II) octacyanotungstate (V)-based magnet containing two types of organic ligands, *Polyhedron*, 2009, 28, 1893-1897, 査読あり.
- 4) S. Kaneko, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, Poly[di-aqua-penta- $\mu$ -cyanido-tricyanido-bis(4-cyanopyridine)-di- $\mu$ -pyrimidine-tricopper(II) ditungstate(IV) dihydrate], *Acta Crystallographica Section E*, 2008, 64, m1442-m1443, 査読あり.

[学会発表] (計6件)

- 1) Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Lanthanide network complexes with a

redox-active ligand, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials (PDSTM 2010), 2010年2月6日, Tsukuba, Japan.

- 2) Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, 2D and 3D network lanthanide complexes constructed redox-active ligands, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), 2009年11月3日, Nanjing, China.

- 3) 中林耕二・大越慎一, 共役多座配位子からなるネットワーク型希土類磁性錯体, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月26日, 長崎、長崎大学.

- 4) 中林耕二, 大越慎一, 共役多座配位子を用いた希土類磁性錯体の構築, 日本化学会第90春季年会, 2009年3月27日, 船橋, 日大船橋キャンパス.

- 5) Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Functional Rare Earth Network Complex, 11th International Congress on Molecule-based Magnets (ICMM2008), 2008年9月22日, FLORENCE, ITALY.

- 6) Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Construction of Functional Rare Earth Complex, International Conference Recent Optical Materials (ICROM2008), 2008年4月3日, Tokyo, JAPAN.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中林 耕二 (NAKABAYASHI KOJI)  
東京大学・大学院理学系研究科化学専攻・助教  
研究者番号: 80466797

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: