

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月27日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550138

研究課題名（和文）

強い分子間相互作用を利用した有機強磁性材料の開発

研究課題名（英文） Organic Radical Based Magnetic Materials with Strong Intermolecular Magnetic Interactions

研究代表者

藤田 渉 (FUJITA WATARU)

首都大学東京 理工学研究科 准教授

研究者番号：50292719

研究成果の概要（和文）：

本課題ではネオジムやサマリウム等の希少金属元素に頼らず、豊富な元素（炭素、窒素、硫黄、水素、鉄等）を資源とした高機能磁性材料の開発に取り組んだ。分子性物質を元に高い磁気秩序転移温度（磁石として機能する温度）が見込まれるフェリ磁性体の構築を目指して、①結晶内での有機分子磁性カチオンの分子配列と磁性との相関関係の検討と、②有機ラジカルカチオンと様々な金属錯アニオン種とを組み合わせ、塩結晶を作成し、分子性フェリ磁性体の創製を目指した。まず、有機ラジカルBBDTA<sup>+</sup> ( $S = 1/2$ )と様々な反磁性錯アニオンとを組み合わせ、結晶の分子内配列制御を試みたところ、GaBr<sub>4</sub>塩ならびにTlBr<sub>4</sub>塩において二次元正方格子反強磁性体が、InI<sub>4</sub>塩ならびにTlI<sub>4</sub>塩において二次元正方格子強磁性体が得られた。これらの構造的特徴を持つ分子性磁性体は極めて珍しく、いずれも8 Kから15 Kの間で反強磁性転移またはメタ磁性転移を示すとともに、有機ラジカルカチオンの分子配列を制御することにより、分子間相互作用をある程度コントロールすることができることを明らかにした。さらに様々な磁性錯アニオン ( $S > 1/2$ )とを組み合わせ、塩結晶を作成したところ、Re錯体の塩、BBDTA<sub>2</sub>ReCl<sub>6</sub>とBBDTA<sub>2</sub>ReBr<sub>6</sub>とにおいて、それぞれ8.9 Kならびに12.2 Kでフェリ磁性転移を示す事がわかった。Re錯体では配位結合を通じて、Re原子側の不対電子が配位子側にしみ出すことが知られており、第3周期の遷移金属錯体と比べて、しみ出しは2倍以上であることが中性子線回折実験により確かめられている。Re化合物のこのような特徴がBBDTA<sup>+</sup>とReBr<sub>6</sub><sup>-</sup>との間に働く磁氣的相互作用を強くし、高い磁気転移温度を実現したものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Recently acquirement of rare earth metals in industrial circles grows into a serious problem. At some future date, it will be important to develop high performance magnets without use of heavy rare elements. In fact we should consider that we make the high performance materials from abundant elements such as carbon, nitrogen, oxygen, hydrogen, sulfur, iron, etc. Then, there are organic ferromagnets as candidate for materials satisfying the above demand. Since the first organic ferromagnet, *p*-NPNN, was found in 1991, more than 30 organic ferromagnets with intermolecular ferromagnetic interactions have been synthesized. However, their Curie temperatures of molecule-based ferromagnets with the ferromagnetic ordered state remained low because intermolecular ferromagnetic interactions were generally weak in organic magnetic materials. In this study, a new approach to construction of molecule-based ferrimagnets which have strong antiferromagnetic interactions and which have high transition temperatures is reported. In an ionic crystal, cations and anions are usually aligned alternatively due to the Coulomb's

interaction. If the spin multiplicity of the cation will be different from that of the anion, desirable molecular alignment from ferrimagnetism in ionic crystals will be obtained. We demonstrated ferrimagnetic ordering below 12.2 K in an ionic crystal,  $\text{BBDTA}_2\text{ReBr}_6$ , consisted of an organic radical cation  $\text{BBDTA}^+$  ( $S = 1/2$ ) and a transition metal anion  $\text{ReBr}_6^{2-}$  ( $S = 3/2$ ). Although the magnetic transition temperature is relatively low, compared to those of traditional molecule-based ferrimagnets, we believe that this new approach using the Coulombic interactions will be useful for the construction of ferrimagnetic materials. Combination of various magnetic cations and anions will give rise to ferrimagnets with high transition temperature. The above aspects will attract the interest of readers working in the various fields on materials science.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：物性化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：有機ラジカル磁性体、磁気相転移、結晶構造

1. 研究開始当初の背景

我が国における有機伝導性・磁性物質に関する研究は世界的に見ても高い水準に有る。1954年に遡る高電導性有機結晶の発見に始まり、2000年には導電性高分子の基礎研究に対して白川博士がノーベル化学賞を受賞したのは記憶に新しい。最近では有機物質の伝導性を応用した電子ペーパー、有機EL照明、ディスプレイなどの家庭用製品が登場し、産業界にまで多大な影響を与えている。分子磁性の分野においても1991年に初めての有機分子のみからなる磁石(強磁性体)が発見され後も、単分子磁石における量子効果、低次元量子磁性体、光誘起磁化、カイラルマグネット、磁場誘起超伝導等、魅力ある物性を示す物質が次々に発見あるいは提案され、基礎から応用に至る幅広い観点から常に注目を集めているが、現在のところ実用につながりそうな研究はない。それらの魅力ある現象はいずれも室温よりもずっと低い温度でしか機能せず、有機強磁性体に至っては磁気転移温度(磁石として機能する温度)が1K前後と著しく低い。

強磁性転移温度を高くするためには強い強磁性的分子間相互作用(分子間でスピンの向きを平行に揃えようとする相互作用)を導入する必要があるが、従来の有機分子強磁性体の設計方針では強磁性転移温度の

上限は様々な実験結果や報告例を考慮するとせいぜい20K程度になると見込まれる。強磁性的分子間相互作用は構成分子の不對電子軌道が隣り合う分子の不對電子軌道と直交する時に発現することがわかっているが、直交条件のもとでは分子間に強い電荷移動相互作用が生じないためである。このように室温で機能する分子性磁石を構築するにはこれまでとは異なる発想が必要であった。

2. 研究の目的

高い転移温度を有する既存の無機磁石の多くはフェリ磁性体である。このタイプの磁石では磁性種間に反強磁性的相互作用(スピンを反平行に揃えようとする相互作用)が働いているが、スピン多重度の異なる化学種が交互に並んでいるため、磁気転移温度以下で消し残りのモーメントが自発磁化を担う(図1)。本研究では高い温度で自発磁化を有する分子性磁性物質を実現するため、①広い $\pi$ 共役系を有する有機ラジカルイオンの結晶内分子配列制御と、②それらを用いて分子性フェリ磁性体の構築を目的とした。

3. 研究の方法

これまでに遷移金属イオンからなる配位高分子錯体ならびに遷移金属イオン-有機

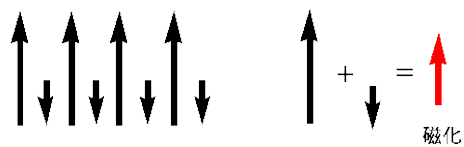


図1 フェリ磁性スピン配列。

ラジカル配位高分子錯体において多数のフェリ磁性体が開発されており、有機ラジカル結晶においても過去に数例の報告がある。

遷移金属錯体等から成るフェリ磁性体は磁気転移温度に着目すれば、室温にははるかに及ばない。これらのフェリ磁性錯体は既存の有機分子強磁性体の最高転移温度に比べれば1桁程高い値に留まる。その理由は架橋配位子による立体障害のために強磁性状態に不利な低次元磁気ネットワーク構造を取りやすいことと、非磁性の架橋配位子により磁性種間の距離が離れ、反強磁性的分子間相互作用が弱められることに起因している。本研究では有機分子磁性体結晶内で認められる異常に強い電荷移動相互作用に基づく反強磁性的相互作用に着目したい。有機ラジカル分子は多くの場合、広い共役系を有するため平板型構造を取る。それらの結晶状態では分子平面を重ね合わせ、 $\pi$ スタッキング構造を形成する。この時、分子間では $\pi$ 共役系に広がった対電子軌道同士が大きな重なりを持つために場合によっては数千Kという非常に強い反強磁性的相互作用が働く。この強い反強磁性的相互作用を利用すれば、室温の熱揺らぎに打ち勝つフェリ磁性体の構築が期待できる。具体的にはスピン多重度の異なる平板型カチオン磁性種とアニオン磁性種とを組み合わせれば、結晶内で無理無く交互配列を実現でき、分子性フェリ磁性体になると考えた。

#### 4. 研究成果

##### ①有機ラジカルイオン種の結晶内分子配列

有機ラジカルカチオン BBDTA<sup>+</sup> ( $S = 1/2$ )

(図2) と四面体型反磁性アニオン  $\text{InI}_4^-$ 、 $\text{TlBr}_4^-$ 、 $\text{TlI}_4^-$  をそれぞれ用いて調製した塩ではいずれも BBDTA<sup>+</sup> が二次元正方格子の頂点に位置する分子配列を形成することを明らかにした。図3に BBDTA<sup>+</sup>・ $\text{TlBr}_4^-$  における BBDTA<sup>+</sup> の配列様式を示す。 $\text{TlBr}_4^-$  塩では近接する BBDTA<sup>+</sup> 同士が直交するように配列していた。それぞれの塩では破線で示す分子間近接を介して磁気ネットワークを形成しているものと考えられる。 $\text{InI}_4^-$  塩ならびに  $\text{TlI}_4^-$  塩は  $\text{TlBr}_4^-$  塩と類似の構造であった。

これらの塩は二次元正方格子ネットワークを形成しているにも関わらず、 $\text{TlBr}_4^-$  塩は反強磁性秩序転移を、 $\text{InI}_4^-$  塩ならびに  $\text{TlI}_4^-$  塩はメタ磁性転移を示した。

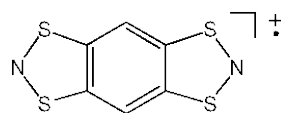


図2 BBDTA<sup>+</sup>の構造。

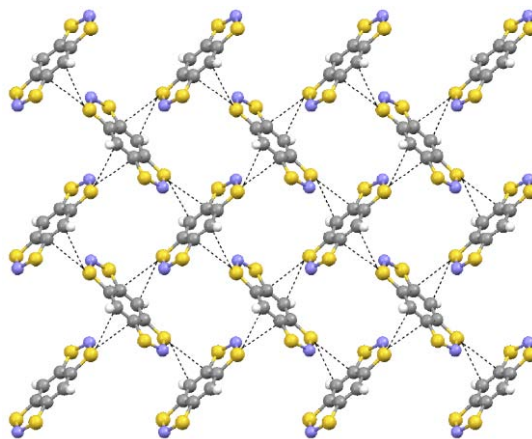
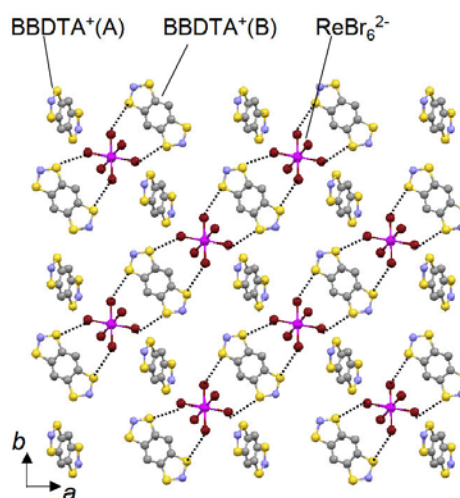


図3 BBDTA<sup>+</sup> からなる二次元正方格子。

##### ②イオン結合を利用した分子フェリ磁性体

有機ラジカル BBDTA<sup>+</sup> と様々な磁性錯アニオン ( $S > 1/2$ ) とを組み合わせ、塩結晶を作成し、順次構造解析、磁気測定を行った。結晶の調製は BBDTA<sup>+</sup>・ $\text{BF}_4^-$  と磁性錯アニオンのテトラブチルアンモニウム塩とをイオン交換することによって行った。これらのうち、Re 錯体の塩、 $\text{BBDTA}_2\text{ReCl}_6$  と  $\text{BBDTA}_2\text{ReBr}_6$  とにおいて、それぞれ 8.9 K ならびに 12.2 K でフェリ磁性転移を示す事を確認した。図4に  $c^*$  方向から眺めた  $ab$  面における各イオンの分子配列を示す (*monoclinic*  $C2/c$ ,  $a = 17.953(12)$ ,  $b =$

図4 BBDTA<sub>2</sub>ReBr<sub>6</sub> における分子配列。



$16.043(9)$ ,  $c = 9.407(6)$  Å,  $b = 115.188(6)^\circ$ ,  $Z = 4$ )。BBDTA<sup>+</sup> 分子は2分子

独立 (A および B) で、分子 A は  $c$  軸方向に非常に近い分子間接触 ( $d(S\cdots S) = 3.528$  Å) を介して並んでいたことから、隣り合う分子 A の間に強い反強磁性的相互作用が働くためにこの物質の磁性にはほとんど関与しないと予想される。一方分子 B は  $ReBr_6$  との間に短い原子間距離 ( $d(S\cdots Br) = 3.513, 3.534$  Å) を介して交互に並んでおり、この分子配列様式がフェリ磁性の起源になっていると考えられる。レニウム錯体では配位結合を通じて、レニウム原子側の不対電子が配位子側にしみ出すことが知られており、第 3 周期の遷移金属錯体と比べて、しみ出しは 2 倍以上であることが中性子線回折実験により確かめられている。レニウム化合物のこのような特徴が BBDTA<sup>+</sup> と  $ReBr_6^-$  との間に働く磁氣的相互作用を強くし、高い磁気転移温度を実現したものと考えられる。

#### 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 10 件)

① Magneto-Structural Correlations in a 1,3,2-Dithiazolyl Radical Crystal, BBDTA $\cdot$ GaBr<sub>4</sub>: Structure and Magnetic Properties of its Three Polymorphs. W. Fujita, K. Kikuchi, Chem. Asian J. 4, 400-5 (2009). 査読あり

② Intercalation of stable organic radicals into layered saponite clay. W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, Dalton Trans., 7995-8004 (2009). 査読あり

③ Intercalation of stable organic radicals into layered inorganic host matrices: Preparation and structural characterization of Cd<sub>1-x</sub>PS<sub>3</sub>(*meta*MPYNN)<sub>2x</sub>. W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, J. Solid State Chem. 182, 3330-41 (2009). 査読あり

④ Effects of hydrostatic pressure and uniaxial strain on the spin-Peierls transition in an organic radical magnet, BBDTA $\cdot$ InCl<sub>4</sub>. M. Mito, S. Kawagoe, H. Deguchi, S. Takagi, W. Fujita, K. Awaga, R. Kondo, S. Kagoshima, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 124705/1-7 (2009). 査読あり

⑤ Quantum spin state and magnetization plateaus in an S = 1 Kagome Heisenberg antiferromagnet., T. Matsushita, N.

Hamaguchi, K. Shimizu, N. Wada, W. Fujita, K. Awaga, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 093701/1-4 (2009). 査読あり

⑥ Crystal Structure and Magnetic Properties of Organic Radical Cation Salt,  $\alpha$ -(Benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazole)<sub>2</sub>ReBr<sub>6</sub>. K. Suzuki, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita, Chem. Lett. 39, 1096-8 (2010). 査読あり

⑦ Biradical Character of Linear  $\pi$ -Conjugated Oligomer Dications Composed of Thiophene, Pyrrole and Methylthio End-Capping Units. K. Suzuki, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita, Org. Lett. 12, 5374-7 (2010). 査読あり

⑧ Structural and Magnetic Studies on Two-dimensional Square Planar Lattice Magnets Composed of Organic Radical Cation Salts, (Benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazolyl-2-zolium) $\cdot$ X (X = TlBr<sub>4</sub>, TlI<sub>4</sub>, and InI<sub>4</sub>). W. Fujita, K. Takahashi, H. Kobayashi, Cryst. Growth Des. 11, 575-82 (2011). 査読あり

⑨ Solid state NMR strategies for the structural characterization of new hybrid materials based on the intercalation of nitroxide radicals into CdPS<sub>3</sub>. W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, Solid State Nucl. Magn. Reson. 39, 106-15 (2011). 査読あり

⑩ スピンパイエルス物質における静水圧力・一軸性圧縮効果と自在な物性制御 美藤正樹・出口博之・藤田渉・近藤隆祐・鹿児島誠一 固体物理 45, 349-360 (2010). 査読あり

[学会発表] (計 4 件)

① Magnetic Phase Transitions in 2D Quadratic Magnets BBDTA $\cdot$ X, W. Fujita, K. Kikuchi, The 8<sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets ニセコ、2009 年 9 月。

② 有機磁性分子が形成する二次元正方格子ネットワークにおける磁気相転移、藤田渉、笹森幸太、菊地耕一、高橋正、日本物理学会秋季大会、熊本、2009 年 9 月。

③ 有機分子フェリ磁性体 BBDTA<sub>2</sub>ReBr<sub>6</sub> の結晶

構造と磁気的性質、鈴木健一、兒玉健、菊地耕一、藤田渉、日本化学会第 90 春季年会、東大阪、2010 年 3 月。

④ Magneto-structural Correlation in Organic Radical Cation Salts, BBDTA·X, W. Fujita, MDF Workshop Open-shell Organic Molecules, — Synthesis and Electronic Structure Freedom Osaka, 2011 年 10 月。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

藤田 渉 (FUJITA WATARU)

首都大学東京 理工学研究科 准教授

研究者番号 : 5029719

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし