

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：14602

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14645

研究課題名（和文）両親媒性配位子を用いた裏表を有する薄膜状配位高分子の運動機能性と磁気特性

研究課題名（英文）Kinetic Functionality and Magnetic Properties of Thin-Film Composed of Amphiphilic Ligands

研究代表者

堀井 洋司 (Yoji, Horii)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：90809485

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、単分子磁石（SMM）を用いた超高密度記録デバイスの実現を目指し、新しい薄膜構築法を開発しました。具体的には、ピリジル基を有するフタロシアニン-ポルフィリン-テルビウム錯体をパラジウムイオンと反応させることで、空気-液体界面で高濃度かつ規則的な2次元薄膜を形成しました。この薄膜は、従来の方法よりも高い機械的強度と垂直磁気異方性を示し、分子への化学修飾によって配列を制御可能なことから、情報記憶や量子コンピューティングにおける応用が期待されます。

研究成果の学術的意義や社会的意義

究極の小型磁石である単分子磁石をきれいに配列させる技術を開発しました。この手法では、溶液をベースとした省エネルギーな方法で強固な薄膜を作ることが可能です。また、分子の構造を部分的に変化させることで、薄膜の磁性が向上することを見出しました。この薄膜は、データを高密度に記録するための媒体として有望であり、将来的にはより多くのデータを効率的に保存できる技術の実現が期待されます。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed a new method for construction of thin film to realize ultra-high density memory devices based on single-molecule magnets (SMMs). Specifically, by reacting a phthalocyanine-porphyrin-terbium(III) complex with pyridyl groups with Pd²⁺ ions, we have formed highly concentrated and ordered two-dimensional thin films at the air-liquid interface. The thin films exhibit higher mechanical strength and perpendicular magnetic anisotropy than conventional methods, and their arrangement can be controlled by chemical modification of the molecules, which is expected to have applications in information storage and quantum computing.

研究分野：分子磁性体

キーワード：単分子磁石 2次元薄膜 LB法

1. 研究開始当初の背景

デジタルデータの爆発的な増加に対応するため、従来のハードディスクやフラッシュメモリ技術の限界を超える新しい高密度記憶技術の開発が急務です。単分子磁石は、分子サイズでありながら磁気双安定性を示すため、次世代のデータストレージ媒体として有用です。そのためには、単分子磁石が高密度かつ整然と配列した2次元薄膜の構築が不可欠ですが、薄膜構築手法の確立は不十分でした。また、高密度な分子配列が可能になると、薄膜の力学特性にも興味深い物性が現れると期待されます。分子ローターは分子レベルでの回転運動を示し、分子機械として注目されています。特に、分子ローターを高密度に配置することで、分子同士の相互作用により歯車運動が薄膜全体に伝播する可能性があり、少数の分子ローターからなる薄膜において、回転運動の伝播が報告されています。

2. 研究の目的

本研究では、単分子磁石や分子ローターとして振る舞う機能性の両親媒性分子を用いて、親水-疎水界面での結合形成によってこれらを能動的に配列させる手法を確立します(図1)。また作成した薄膜の構造と磁気特性、運動機能性を解明することでその機能性を解明し、ナノテクノロジーや分子デバイスへの応用可能性を探索します。

3. 研究の方法

フタロシアニン-ポルフィリン積層型のランタノイド錯体は化学的に安定で、配位子が回転可能であるため分子ローターとして振る舞うとともに、優れた単分子磁石でもあります。また、フタロシアニンやポルフィリンへの置換基導入は比較的容易であるため、分子設計の幅が広いというメリットがあります。本研究では、親水-疎水部位を有する両親媒性のフタロシアニン-ポルフィリンサンドイッチ型錯体を合成し、水面上で金属イオンと反応させることで、分子が高度に配向した薄膜を構築します。溶液をベースとしたLangmuir-Blodgett (LB) 法を用いることで、水面上での薄膜の構造を保ったまま固体基板への薄膜転写が可能です。これら薄膜について、AFM、XRD、表面圧測定、XMCD、X線反射率測定などを用いて磁性および構造を解明しました。

4. 研究成果

主な研究成果は下記の2点です。

- ・気液界面での配位結合形成によって、記録媒体に有利な垂直磁気異方性を有する薄膜を構築することに成功しました(*J. Mater. Chem. C.*, 2023)。
- ・配位子への修飾によって、薄膜の構造が変化するとともに磁気特性や垂直磁気異方性が強化されることを見出しました(*J. Mater. Chem. C.*, 2024)。

薄膜の構成要素となる分子として、私たちは最初に図1左の金属錯体(1)を合成しました。この錯体は、フタロシアニンとテトラピリジルポルフィリンからなり、それぞれ疎水部位および親水部位として振る舞います。1の有機溶媒溶液をパラジウムイオン(Pd^{2+})が溶けた水溶液上に展開すると、気液界面での配位結合形成により1が高密度かつきれいに配列した単層膜が構築できると期待されます。

実際にLB法を用いて $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ を Pd^{2+} ソースとして反応させたところ、 Pd^{2+} 存在下で表面圧の上昇が観測されました。超純水上に1を展開した場合は表面圧の上昇開始が遅いことから、 Pd^{2+} 存在下では薄膜内で分子がFace-on配列しており、超純水上ではSide-on配列していることが示唆されました。また薄膜のAFM像を見ると、 Pd^{2+} を用いた場合は切れ目の少ない均一な構造を示すのに対し、超純水を用いた場合は切れ目が多く大きな膜厚を示すことから、前者の薄膜は剛直な構造を有していることがわかります。1はフタロシアニン面に垂直な4回対称軸に沿った大きな磁気モーメントを有する単分子磁石です。したがって分子がFace-on配列した場合、薄膜に対

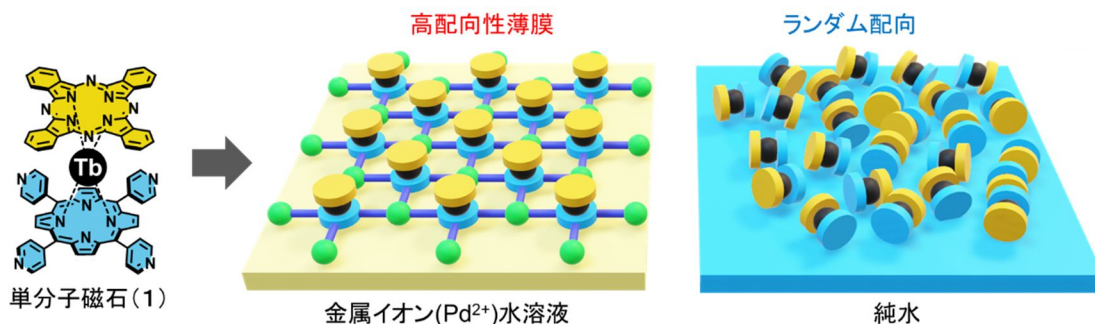


図1. 気液界面での配位結合形成を利用した薄膜の構築

して垂直方向に強く磁化されます。放射光施設で軟 X 線磁気円二色性測定 (XMCD) を実施したところ、基板に対して垂直方向に磁場を印加した場合は XMCD シグナルが大きくなり、面内方向に磁場を印加した場合は XMCD シグナルが小さくなったことから、本薄膜は磁気記録媒体に有利な垂直磁気異方性を示すことが明らかとなりました (図 3)。また交流磁化率測定により、薄膜形成後では高温における磁化緩和 (スピン反転) が抑制される、すなわち情報を保持する能力が改善することが明らかとなりました。したがって本薄膜は、単分子磁石をベースとした超高密度磁気記録媒体として極めて有用です。

また、配位子への化学修飾によって薄膜の構造が密な構造から疎な構造へ変化することを見出しています (図 4)。錯体 1 のフタロシアニン部位へは置換基導入が可能です。そこで、メトキシからプトキシまでアルコキシ基の鎖長を伸ばした錯体のシリーズ (2 ~ 5) を合成し、LB 法を利用した薄膜の構築を実施しました。表面圧の分子占有面積 (A) 依存性を確認すると、 Pd^{2+} を用いた場合は 1 とメトキシ体 (2) との間にステップがあり、超純水上ではメトキシ体 (2) とエトキシ体 (3) の間にステップがあります (図 5)。これらのステップは構造の変化を表しており、より詳細な議論を行うため粉末 X 線回折測定および XMCD 測定を実施しました。 Pd^{2+} 水溶液と錯体のトルエン溶液を混合させると、MOF 形成に伴い粉末状固体が生じます。このサンプルに対し粉末 X 線回折を実施したところ、1 とメトキシ体 (2) を境にして、低角側に新たな回折ピークが現れることを見出

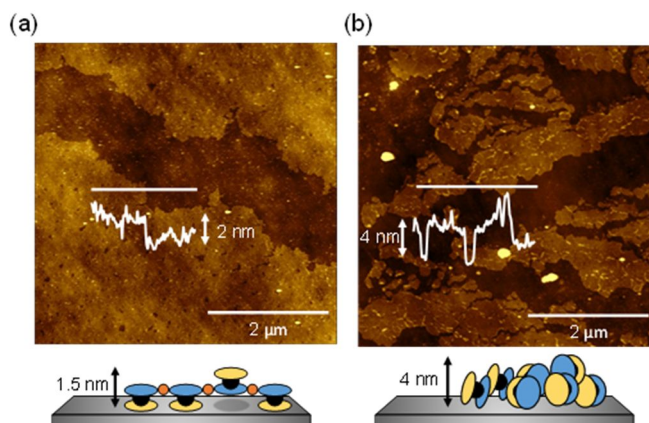


図 2. (a) Pd^{2+} 溶液および (b) 超純水で作成した薄膜の AFM 像と予想構造。

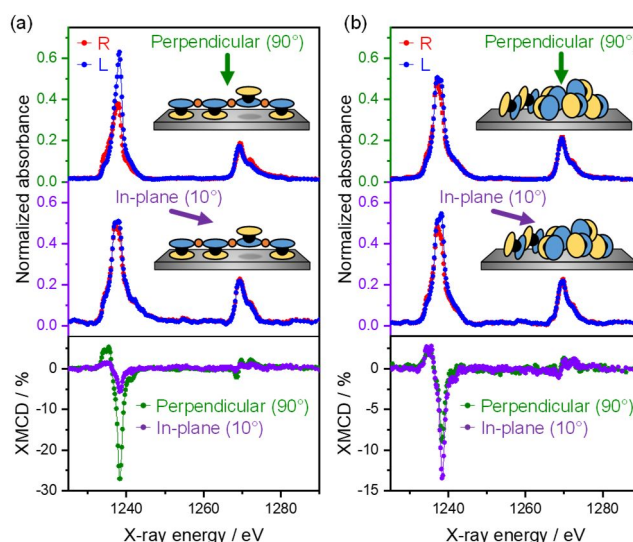


図 3. (a) Pd^{2+} 水溶液および (b) 超純水で作成した薄膜の XMCD スペクトル。

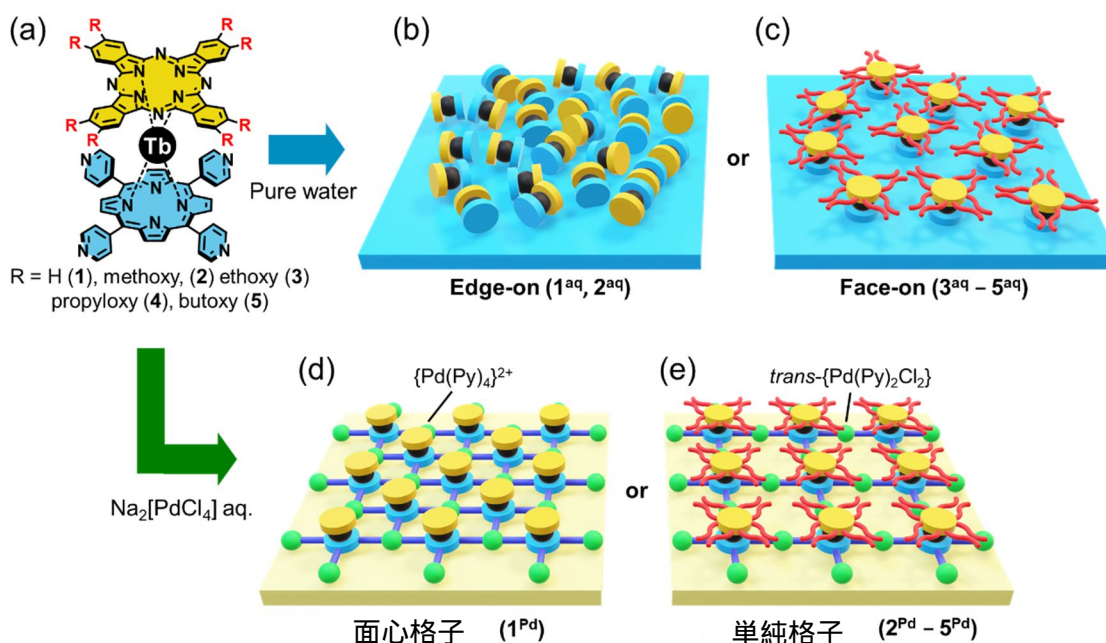


図 4. フタロシアニン部位への置換基導入に伴う薄膜構造の変調。

しました(図6)。このピークは、結晶構造が密な面心格子から疎な単純格子へと変化したことを示唆する結果です。また、アルコキシ鎖を伸長するほど低角側のピーク強度が増大する傾向が見られたことから、面心単純格子への変化が段階的に進んでいると考えられます。これは、アルコキシ鎖導入に伴う立体反発により面心部位に分子が入れなくなった結果、単純格子へと変化したことを示唆しています。また XMCD 測定により薄膜の磁気異方性を調べたところ、Pd²⁺存在下で形成された薄膜は垂直磁気異方性を示すのに対し、超純水上で作成した薄膜ではメトキシ体とエトキシ体を境にして面内磁気異方性から垂直磁気異方性へと変換することがわかりました。これは、 $-A$ 曲線より求めた分子占有面積のアルコキシ鎖長依存性の結果と矛盾しない結果で、メトキシ体(2)とエトキシ体(3)を境にして分子配向が Side-on から Face-on へ変化したことを示唆しています。また、アルコキシ鎖長を伸長するほど面直方向の XMCD が大きくなる、すなわち垂直磁気異方性が強化される傾向が見られました。単純格子構造では単分子磁石の密度は低いものの、電荷的に中性でカウンターイオンが存在しないため、磁気メモリーとして有利な構造です。なおかつ、液液界面で粉末状のサンプルを作成して磁化率を測定したところ、アルコキシ鎖長が伸びると緩和時間が増大する傾向が見られ、長鎖アルコキシ基の導入は磁気特性の向上にも有利に働くことがわかりました。上記の結果は、分子の立体反発を積極的に

利用することで分子配列様式を制御可能であることを示しています。分子スピントロニクスにおいて精密な分子配列制御は克服すべき重要な課題であり、本成果はこれを解決する一助となります。

また本研究では、ピリジル系単分子磁石のほかにカルボキシル基やヒドロキシ基を有する単分子磁石も新規合成しており、これらを構成要素とした薄膜の構築を実施しているところ(論文未発表)。カルボキシル系単分子磁石では、当初は Cu²⁺イオンとの反応によるパドルホイール構造の形成によって強固な薄膜を構築する予定でしたが、単分子磁石と銅イオンが反応して分解してしまい、垂直磁気異方性を示す薄膜を得ることができませんでした。一方で、酢酸共存下、Cu²⁺なしで構築した薄膜は、Cu²⁺を用いた薄膜よりも強い垂直磁気異方性を示すとともに、Layer-by-layer 法による積層化が可能であることを明らかにしました(図7)。カルボキシル基導入単分子磁石を酢酸共存下で結晶化させると、カルボン酸 2 量体からなる 2 次元の Hydrogen-bonded framework (HOF) が形成されることを見出しており、水面上でも類似の構造が構築された結果、強い垂直磁気異方性が見られたと考えています。また、ヒドロキシ基導入単分子磁石は高い平面性を有するため、ボロン酸との反応に伴う Covalent organic framework (COF) 形成によって、電気伝導性と単分子磁石特性が複合化した機能性の 2 次元薄膜の構成要素として有用であり、薄膜の構築に取り組んでいます(図8)。

これら薄膜は、分子ローターが高密度に集積した系と見なすことができ、薄膜内での歯車運動の伝播など興味深い物性が期待されますが、本研究課題ではその解明には至らず、今後の課題に なっています。

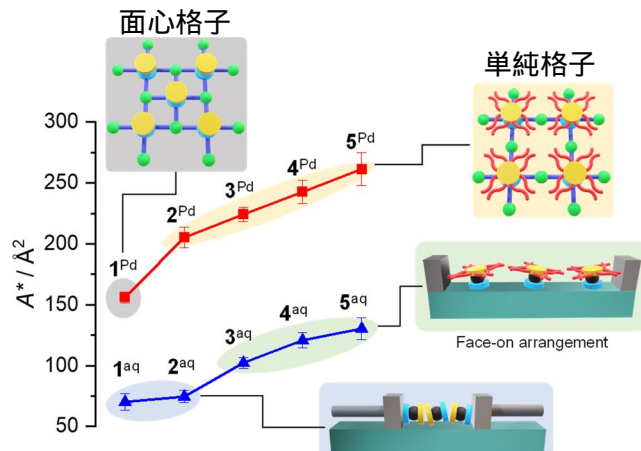


図5. 分子占有面積のアルコキシ鎖長依存性。

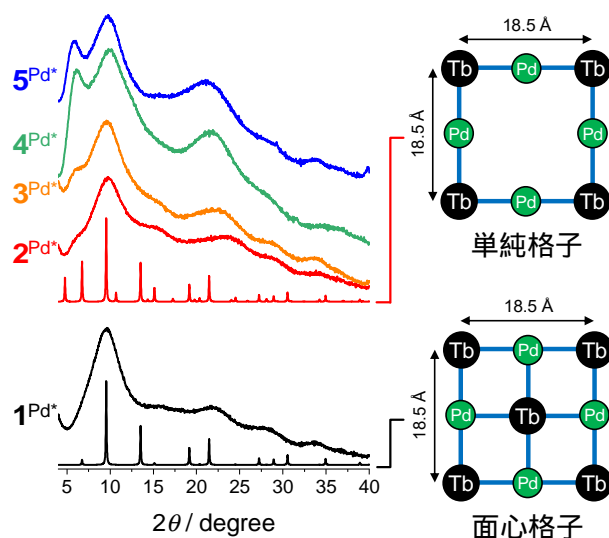


図6. 粉末 X 線回折パターンと予測構造。

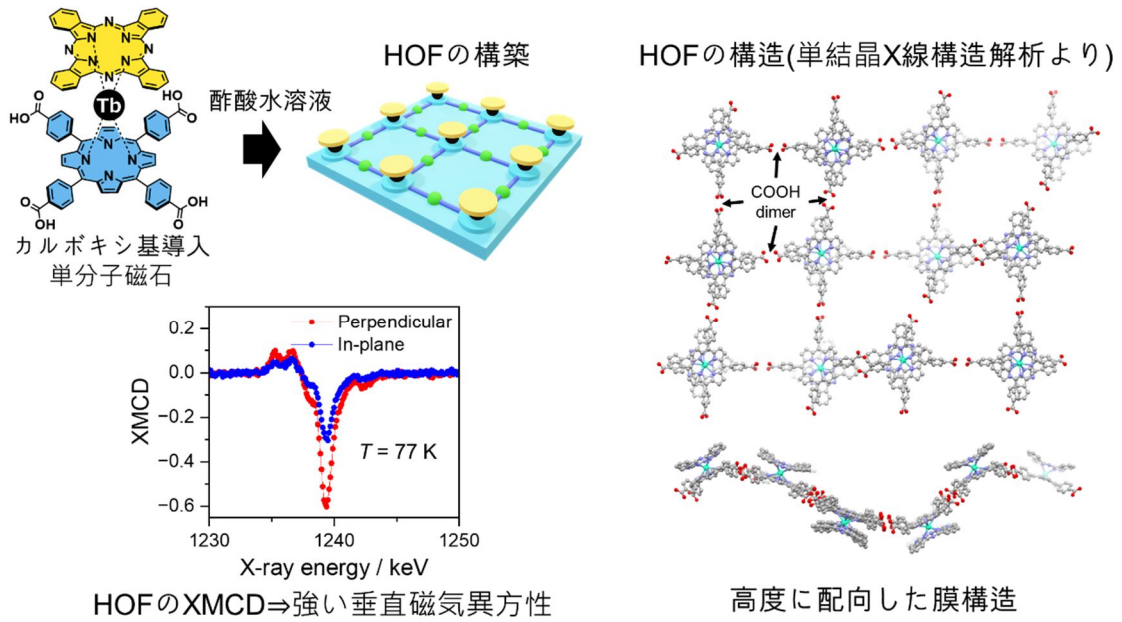


図7. カルボキシ基導入単分子磁石薄膜の構造と垂直磁気異方性。

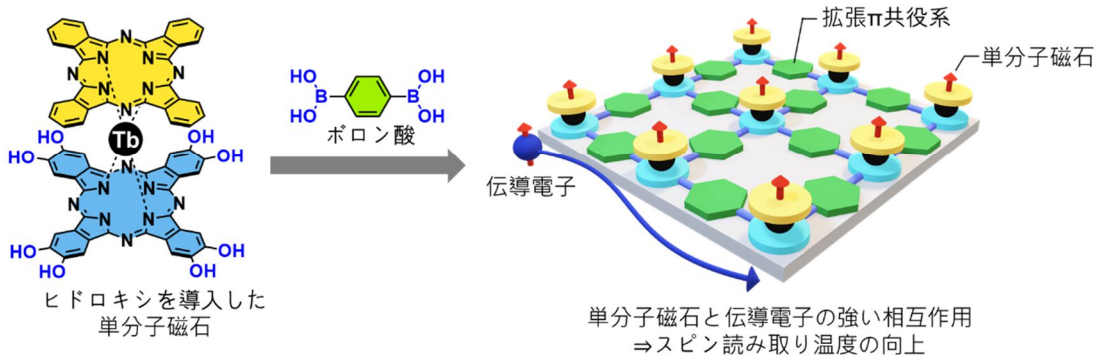


図8. ヒドロキシ基導入単分子磁石薄膜の構造と期待される物性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kato Hinako, Horii Yoji, Noguchi Mariko, Fujimori Hiroki, Kajiwara Takashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Molecular elastic crystals exhibiting slow magnetic relaxations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14587 ~ 14590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC04770A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aratani Ikumi, Horii Yoji, Kotani Yoshinori, Osawa Hitoshi, Tanida Hajime, Ina Toshiaki, Watanabe Takeshi, Yano Yohko F., Mizoguchi Akane, Takajo Daisuke, Kajiwara Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Two-dimensional metal-organic nanosheets composed of single-molecule magnets: structural modulation and enhanced magnetism utilizing the steric hindrance effect	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 724 ~ 735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC03360K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aratani Ikumi, Horii Yoji, Takajo Daisuke, Kotani Yoshinori, Osawa Hitoshi, Kajiwara Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Construction of a two-dimensional metal-organic framework with perpendicular magnetic anisotropy composed of single-molecule magnets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC04963E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakajima Hirotaka, Uchida Kaiji, Yoshida Takefumi, Horii Yoji, Sato Tetsu, Luming Zhang, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Agulto Verdad C., Nakajima Makoto, Breedlove Brian K., Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya	4. 巻 24
2. 論文標題 Porous Mn ²⁺ Magnet with a Pt-Cl Framework: Correlation between Water Vapor Adsorption/Desorption and Slow Magnetic Relaxation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202200618	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshima Keiga, Sato Tetsu, Horii Yoji, Sato Kazunobu, Sugisaki Kenji, Breedlove B. K., Takaishi Shinya, Li Zhao Yang, Yamashita Masahiro	4. 巻 26
2. 論文標題 Slow Magnetic Relaxation of Ni(III) Complexes toward Molecular Spin Qubits	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Martynov Alexander G., Horii Yoji, Katoh Keiichi, Bian Yongzhong, Jiang Jianzhuang, Yamashita Masahiro, Gorbunova Yulia G.	4. 巻 51
2. 論文標題 Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 9262 ~ 9339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CS00559J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Horii Yoji, Damjanovic Marko, Katoh Keiichi, Yamashita Masahiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Structural, magnetic and theoretical analyses of anionic and cationic phthalocyaninato-terbium(iii) double-decker complexes: magnetic relaxation via higher ligand-field sublevels enhanced by oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9719 ~ 9724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00775K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horii Yoji, Suzuki Hal, Miyazaki Yuji, Nakano Motohiro, Hasegawa Shota, Hashikawa Yoshifumi, Murata Yasujiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Dynamics and magnetic properties of NO molecules encapsulated in open-cage fullerene derivatives evidenced by low temperature heat capacity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10251 ~ 10256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP00482D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Satoshi, Nakanishi Ryo, Katoh Keiichi, Breedlove Brian K., Sato Tetsu, Li Zhao-Yang, Horii Yoji, Wakizaka Masanori, Yamashita Masahiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Comparison between DySc ₂ N@C ₈₀ and Dy ₂ ScN@C ₈₀ single-molecule magnetic metallofullerenes encapsulated in single-wall carbon nanotubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6339 ~ 6344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT00524G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Takefumi, Shabana Ahmed, Zhang Haitao, Izuogu David Chukwuma, Sato Tetsu, Fuku Kentaro, Abe Hitoshi, Horii Yoji, Cosquer Goulven, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Thom Alex J. W., Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Insight into the Gd-Pt Bond: Slow Magnetic Relaxation of a Heterometallic Gd-Pt Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 513 ~ 521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Yoji Horii, Ikumi Aratani, Daisuke Takajo, Takashi Kajiwara
2. 発表標題 Tow-dimensional MOFs Composed of Single-Molecule Magnets
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 荒谷郁実, 堀井洋司, 高城大輔, 小谷佳範, 大沢仁志, 梶原孝志
2. 発表標題 フタロシアニン-ポルフィリンダブルデッカー型SMMから成る二次元ネットワーク構造の形成
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 Yoji Horii, Ikumi Aratani, Daisuke Takajo, Takashi Kajiwara
2. 発表標題 Two dimensional MOFs composed of SMMs
3. 学会等名 The 73rd Yamada Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Yoji Horii, Ikumi Aratani, Takashi Kajiwara
2. 発表標題 Structural and Magnetic Study for Two-dimensional Metal-Organic Frameworks Composed of Single-Molecule Magnets
3. 学会等名 2nd Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 堀井洋司、牧野百、山本太郎、辰巳翔一、鈴木晴、梶原孝志、山下正廣
2. 発表標題 バナジルポルフィリン錯体における相状態とスピン緩和時間の関連性
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒谷郁実、堀井洋司、高城大輔、梶原孝志
2. 発表標題 フタロシアニン - ポルフィリンダブルデッカー型SMMを用いた2次元シート状MOFの合成
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 荒谷 郁実、堀井 洋司、高城 大輔、梶原 孝志
2. 発表標題 フタロシアニン-ポルフィリンダブルデッカー型錯体から成る2次元ネットワーク構造の形成：フタロシアニン配位子のかさ高さと分子の配列様式の相関
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoji Horii, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Triplet biradical states of phthalocyaninato-terbium(III) multiple-decker complexes captured by paramagnetic NMR analyses
3. 学会等名 17th International Conference on Molecule Based Magnets (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀井洋司
2. 発表標題 単分子磁石からなる超薄膜の合成と分子修飾による構造制御
3. 学会等名 ソフト界面科学研究会2023
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 山田 実季, 溝口 茜子, 堀井 洋司, 梶原 孝志
2. 発表標題 カルボキシ基導入単分子磁石の合成と気液界面を利用した薄膜の構築
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Akane Mizoguchi, Yoji Horii, Takashi Kajiwara
2. 発表標題 Synthesis of hydroxy substituted single-molecule magnets for construction of an electroconductive magnetic nanosheet
3. 学会等名 26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Yoji Horii, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Modulation of magnetic relaxation behaviour of metal complexes by changes in the surroundings
3. 学会等名 26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (国際学会)
4. 発表年 2023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