

有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発と  
その比較的強い分子内磁氣的相互作用の解明

研究代表者名  
電通大先進理工・石田尚行

研究分担者名  
東北大学金属材料研究所・野尻浩之、吉居俊輔、Michael L. Baker  
東大院総合文化・岡澤 厚  
電通大先進理工・井田由美、村上里奈、金友拓哉

1. はじめに

我々はこれまでに希土類 Ln(4f) イオンと遷移金属 M(3d) イオンを含む物質を合成し、単分子磁石としての性能評価を進め、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 (HF-)EPR と磁化測定により評価してきた。単分子磁石は磁氣的に孤立した系であるため、分子に内在する交換相互作用を調査するのにうってつけの題材である。この交換相互作用の定量に HF-EPR が有効であることを示してきたことは、我々の研究の独創的な点である。

スピン源として重要なものの一つに 2p スピンを持つ有機フリーラジカルと呼ばれる化学種がある。ラジカルは本来反応中間体として不安定であり単離できないと考えられがちであるが、立体保護効果などの条件を整えば安定化され、磁性材料としての応用も可能となる。酸素原子上にスピン中心を持つニトロキシド(アミノキシドとも呼ばれる)ラジカル類は、その酸素原子が金属イオンへの配位能力も同時に有する。したがって、そのような錯化合物は、4f-2p あるいは 3d-2p ヘテロスピンの研究題材となる。特に、4f-2p 系は研究例が少なく、物質系自体の新規性が高いことに加えて、その中に働く 4f-2p 交換相互作用を評価することは全く前例のない研究となる。

本研究の目的であるが、まず、4f-3d で培った我々の手法が、4f-2p 系を含めて一般的に適用可能であるかどうかを確認する。次に、系統的研究を進めて、4f-2p 系における 4f イオン依存性を調査し、周期律との関係を明らかにする。最後に、4f-3d 交換相互作用が単分子磁石の性能にどのような影響を与えるか、その性能向上のために処方箋を与えることができるかどうかの考察を進める。

2. 研究経過と研究成果

有機ラジカルとして三種類を検討した。

(1) *tert*-ブチル 2-ピリジルニトロキシド(2pyNO)を用いた系

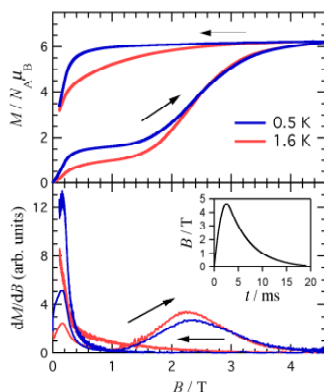
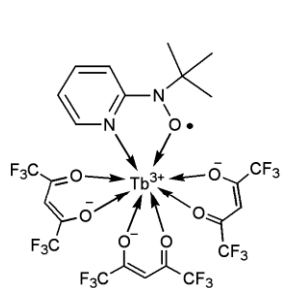


図 1. (左) Tb-2pyNO の分子構造と、(右)パルス磁化。

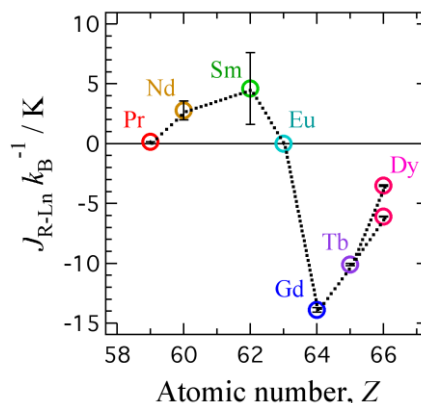


図 2.  $J_{R-Ln}$  と原子番号  $Z$  の関係。

2pyNO は当研究グループのオリジナルである。これは室温、空気下で単離することが難しいが、金属錯形成させることにより安定化し、室温空気下で取り扱えるようになる。金属イオンの原料としては hfac

塩を用いて錯形成し、一般式  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(2\text{pyNO})(\text{H}_2\text{O})_n]$  で表される物質群が得られた ( $\text{Ln-2pyNO}$  と略記)。 $\text{hfac}$  は hexafluoroacetylacetonate を指し、配位数を限定させるキャップとしての役割と、金属のルイス酸性 (配位を受ける能力) を向上させる目的で使われる。 $\text{Ln}$  依存性の調査を研究目標に掲げているので、結晶構造解析は重要である。つまり、磁気カップリングに差異が見られた場合、結晶同形であるゆえ理由を  $\text{Ln}$  イオンへ帰属できる。本研究課題におけるほとんどすべての試料の同定は、構造と化学組成を含めて、単結晶 X 線結晶構造解析から行われている (図 1 左)。

重希土類 (原子番号の大きい側) は単分子磁石の開発においては、大きな磁気モーメントを持つこと、大きな磁気異方性を示しやすいことという理由から、第一に選ばれるイオンである。重希土類の検討を進めていく過程で、 $\text{Ln} = \text{Tb}$  が単分子磁石として振る舞うことを明らかにした (図 1 右)。今回、重希土類に加えて軽希土類の物質群を合成し、単分子磁石開発ならびに交換相互作用測定の研究の対象とした。

結果として軽希土類の中から、単分子磁石として振る舞うものを得ることはなかったが、HF-EPR 手法により  $4f-2p$  の交換相互作用パラメータ  $J_{4f-2p}$  を系統的に測定し、その  $4f$  イオン依存性を明らかにすることができた。 $J_{4f-2p}$  を求める手順は  $J_{4f-3d}$  の場合と同様であり、以前の本報告書類で既に述べている。希土類のモーメントを Ising スピンとして取り扱い、磁化測定と HF-EPR の併用によりスピン平行と反平行のエネルギー準位線の交差磁場を精密に測定する。交差磁場が正ならば反強磁性的カップリング、負ならば強磁性的カップリングと同定される。さらにその大きさから定量的に交換パラメータ  $J_{4f-2p}$  を導くことができる。 $\text{Ln-2pyNO}$  のような単純な二中心系は解析方法の適用モデルとして重要である。

図 2 のプロットには、 $\text{Ln-2pyNO}$  シリーズについて測定された  $J_{4f-2p}$  の結果を重ね書きしてある。 $\text{Ln} = {}_{57}\text{La} \sim {}_{64}\text{Gd}$  では組成  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(2\text{pyNO})(\text{H}_2\text{O})]$  となり、結晶学的に独立な分子は一つだった。 $\text{Ln} = {}_{65}\text{Tb} \sim {}_{68}\text{Er}$  では組成  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(2\text{pyNO})]$  で、結晶学的に独立な分子は 2 つとなった。わずかなイオン半径の差により配位数が変化するものと考えられる。しかし局所的なラジカル- $\text{Ln}$  配位の環境は類似している。なお、交換相互作用の測定で、 $\text{Ln} = {}_{66}\text{Dy}$  の場合に 2 種の吸収が観測されたのは (図 2)、2 種の分子に由来すると考えられる。その観点から、 $\text{Ln} = {}_{65}\text{Tb}$  で一種の吸収しか見出されなかったことは奇妙である。相互作用の大きさが本装置の観測窓の限界に近いために、より大きな相互作用を持つ他方が測定できなかったという可能性が考えられる。

また、 $\text{Gd-2pyNO}$  については SQUID 磁化率から交換相互作用が  $-13.8(3) \text{ K}$  と求められた。この値は、 $\text{Gd-ニトロキシドラジカル}$  において知られているものの中で最大であることがわかった。酸素原子上のスピン密度の大きい系を用いること、 $\text{Ln-O}$  結合長を短縮させる五員環キレートを導入したことが功を奏したと考えられる。

## (2) ヒドロニトロニトロキシド(HNN)を用いた系

ニトロニトロキシド類は室温、空気下で単離できる有機ラジカルであり、本研究ではその中で立体的に最も小さい HNN を選んだ。実際、 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$  塩との錯形成を行なうと、 $\text{Ln} = \text{Gd}$  のときに  $\text{Ln/Radical} = 1/3$  のものが得られた。一方、 $\text{Gd}$  よりも重希土類側の  $\text{Ln}$  では、 $\text{Ln/Radical} = 1/2$  のものが主として得られた (図 3 左) ( $\text{Ln-HNN}_2$  と略記)。構造と組成は単結晶 X 線結晶構造解析から求めた。

$\text{Ln-HNN}_2$  について、単分子磁石の性能の評価を進めたが、現在のところ芳しい成果は得られていない。一方、交換相互作用の評価を進めると、 $\text{Ln} = \text{Tb, Dy}$  について EPR スペクトルにおいて明瞭な 2 つのシリーズの吸収線が現れることがわかった。ヘリウム温度領域で周波数を  $95 \text{ GHz}$  から  $405$  もしくは  $450 \text{ GHz}$  まで振り、そのスペクトルを縦軸に周波数でオフセットして重ね書きしたものがそれぞれ図 3 中と右である。直線はそれぞれのシリーズを結んだものであり、磁場切片が交差磁場に相当する。 $\text{Tb-HNN}_2$  では交差磁場が  $-11.8(6) \text{ T}$  と  $-2.19(6) \text{ T}$ 、 $\text{Dy-HNN}_2$  では  $-9.4(5) \text{ T}$  と  $-1.17(2) \text{ T}$  と求められた。分子内に存在する 2 つの HNN ラジカルは結晶学的に独立であるため、一見してそれぞれのラジカルに対応した吸収が測定されたように思われる。

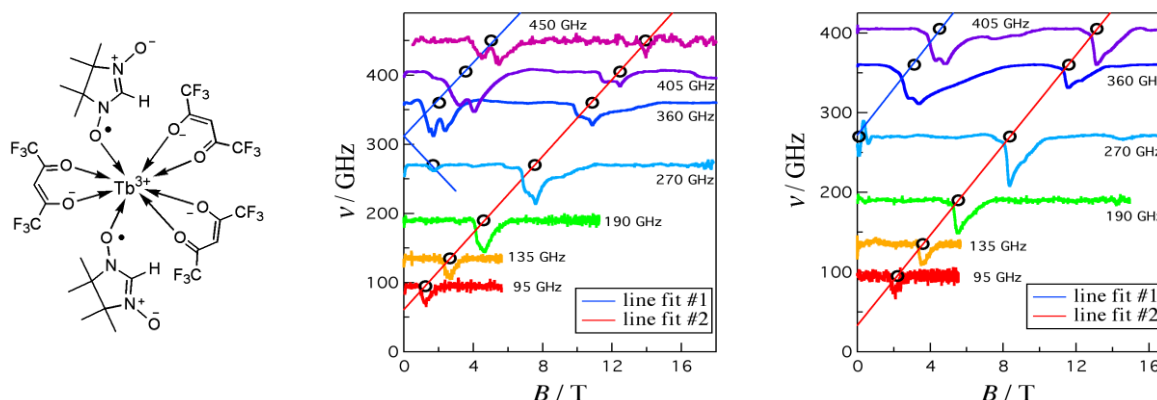


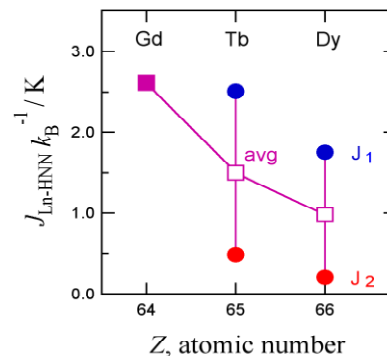
図 3. (左)  $\text{Tb-HNN}_2$  の分子構造、(中)  $\text{Tb-HNN}_2$  の HF-EPR 結果、(右)  $\text{Dy-HNN}_2$  の HF-EPR 結果。

これまで、4f-3d で有効であった手法を Ln-HNN<sub>2</sub> 系に適用し、以下のハミルトニアンに基づいて解析した。それぞれ相互作用定数は  $J_{\text{Tb-HNN}}/k_{\text{B}} = +2.51(16)$ 、 $+0.485(11)$  K、および、 $J_{\text{Dy-HNN}}/k_{\text{B}} = +1.75(11)$ 、 $+0.211(3)$  K と求められた。詳細を見ると、それぞれの吸収はこのモデルでは説明できない小さい分裂が見られ、解析についてはまだ検討の余地がある。対応する Gd-HNN<sub>2</sub> においては、SQUID 磁化率の解析から  $J_{\text{Gd-HNN}}/k_{\text{B}} = +2.61(2)$  K (平均値) と求められた。

$$\hat{H} = -J_1 \hat{J}_{\text{Ln}}^z \cdot \hat{S}_{\text{Rad1}} - J_2 \hat{J}_{\text{Ln}}^z \cdot \hat{S}_{\text{Rad2}} - \mu_{\text{B}} H^z (g_{\text{Ln}} J_{\text{Ln}}^z + g_{\text{Rad1}} S_{\text{Rad1}} + g_{\text{Rad2}} S_{\text{Rad2}})$$

重希土類の誘導体では、Gd の場合と同一の  $J_{\text{Ln-HNN}}$  の符号をもつこと (この場合は <sup>64</sup>Gd, <sup>65</sup>Tb, <sup>66</sup>Dy のいずれの場合も強磁性的カップリング)、Ln = Gd, Tb, Dy はこの順に原子番号を増すに従って  $J_{\text{Ln-HNN}}$  が弱くなるという傾向が 4f-3d のときと同様に見出されているため (図 4)、本算出は概数値としては認めてよいものであろう。吸収が分裂する原因については現在検討中であり、中性子非弾性散乱の実験を平成 25 年度に実施する。その試料調達として重水素化誘導体の合成なども行った。

(右) 図 4. Ln-HNN<sub>2</sub> における  $J_{4f-2p}$  と原子番号 Z の関係。



### (3) TEMPO を用いた系

安定有機ラジカルとして市販もされている TEMPO ラジカルは、スピンプローブとして広範に利用され、種々の誘導体も開発されている。しかし、金属イオンへの配位という研究はそれほど多くない。今回、TEMPO と Ln(hfac)<sub>3</sub> との反応から Ln/Radical = 1/2 の錯体を得た (図 5 左) (Ln-TEMPO<sub>2</sub> と略記)。既知化合物同士からなるこれほど単純な物質が文献未知であったことは、この分野が未開拓であることの現れである。結晶構造解析によれば、この物質群は、Ln = <sup>60</sup>Nd ~ <sup>70</sup>Yb のすべてで同形である。TEMPO の分子骨格は脂肪族で構成されており、分子同士が van der Waals 接触する部分での原子上に有効なスピン密度を持たない。これまでの (1), (2) の系で分子間の交換相互作用の存在が分子内の解析の妨げになっていたこともあったが、Ln-TEMPO<sub>2</sub> 系は理想的な磁氣的孤立性を持つと予想される。また、ニトロキンド基に局在スピンの高濃度が存在するため強い  $J_{4f-2p}$  を期待できる。

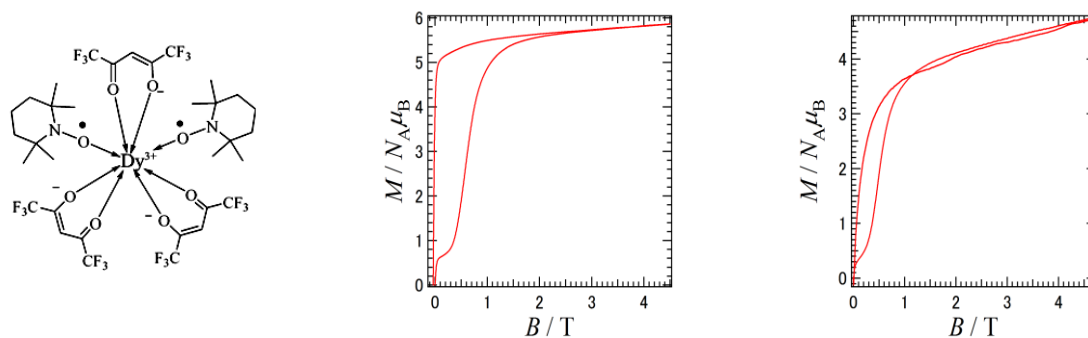


図 5. (左) Dy-TEMPO<sub>2</sub> の分子構造と、(中) Dy-TEMPO<sub>2</sub>、(右) Er-TEMPO<sub>2</sub> のパルス磁化 (0.5 K)。

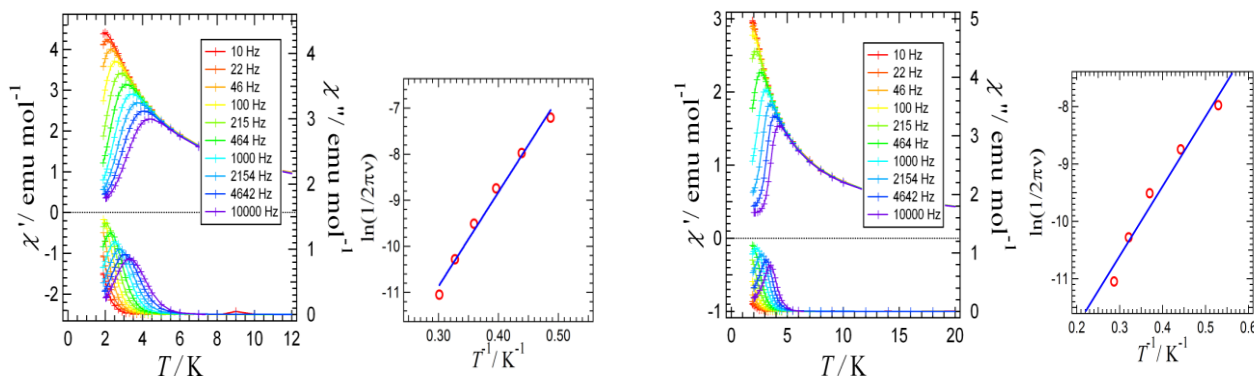


図 6. (左) Dy-TEMPO<sub>2</sub> および (右) Er-TEMPO<sub>2</sub> の交流磁化率と Arrhenius プロット。

この系で重希土類の比較検討を進めたところ、単分子磁石挙動を示したものは、 $^{66}\text{Dy}$  および  $^{68}\text{Er}$  の誘導体であった (それぞれ図 5 中、右)。 $^{65}\text{Tb}$ ,  $^{67}\text{Ho}$  の誘導体は単分子磁石挙動を示さなかった。スピンの半整数である Kramers イオン  $^{66}\text{Dy}$  および  $^{68}\text{Er}$  は、単分子磁石を与えるのに好都合な二重井戸ポテンシャルを潜在的に有する。整数スピンとなる  $^{65}\text{Tb}$ ,  $^{67}\text{Ho}$  が単分子磁石にならなかったのは、結晶場が単分子磁石に適する一軸異方性を与える形状になっていないということであろう。なお、Er を基調とする単分子磁石は珍しいものである。この単分子磁石性を特徴づけるアレニウス挙動は図 6 に示されている。ここで交流磁化率は直流磁場 1000 Oe 印加のもとで測定された。磁化の反転に関わる活性化エネルギー ( $\Delta$ ) の実測値は、Dy-TEMPO<sub>2</sub> および Er-TEMPO<sub>2</sub> についてそれぞれ 20.4(11) K と 12.2(13) K だった。

さらに、HF-EPR 測定を行なったところ、周波数最大 405 GHz、磁場最大 25 T という条件で有意と思われるラジカルの吸収は認められなかった。TEMPO ラジカルの特徴は、前述のように局在したスピンのあり、酸素原子上のスピン密度が高いほど、交換相互作用は大きくなると予想される。酸素原子上のスピン密度は概ね窒素原子上のスピン密度と比例し、溶液中の有機ラジカルの窒素原子による超微細構造定数  $a_N$  は、2pyNO で 10.2 G、TEMPO で 15.7 G であった。2pyNO を用いた場合の相互作用に比べてさらに 1.5 倍の大きさの相互作用が働く可能性があり、EPR 吸収が測定窓に入ってこなかったということかもしれない。

### 3. まとめ

以上のように、有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発については、Tb-2pyNO、Dy-TEMPO<sub>2</sub>、Er-TEMPO<sub>2</sub> などを見いだすことができ、その比較的強い分子内磁氣的相互作用の解明としては、Ln-2pyNO, Ln-TEMPO<sub>2</sub> については軽、重希土類全般を、Ln-HNN<sub>2</sub> については重希土類の測定を網羅的に調査した。4f-3d で培った交換相互作用を直接測定する我々の手法が、4f-2p 系を含めて一般的に適用可能であることを確認した。系統的研究を進めて、4f-2p 系においても 4f イオン依存性を調査することは可能と思われる。ただし、4f-3d の場合に比べて、4f-2p の場合には、その相互作用が大きくなる。4f-3d では架橋配位子を経由した超交換相互作用であるのに対して、4f-2p の場合には、スピン中心原子が直接結合しているのだからそれは当然として、相互作用が強くなり過ぎて EPR で測定し難くなることも指摘できる。その場合には、他の測定手段も含めて総合的な観点から研究を進める必要がある。

なお、本研究テーマと平行して、単分子磁石の開発として新規骨格であるニッケル(II)の三核錯体も検討した。この錯体では Ni イオン同士が強磁性的にカップルし、分子として基底  $S=3$  となった。この相互作用は架橋イオンが仲介しており、Ni-O-Ni 角が直角に近いことなどから矛盾なく超交換相互作用のモデルで説明できる。また、単結晶磁化を測定し、分子が一軸磁気異方性を有することも明らかにされた。HF-EPR の測定結果およびそのシミュレーションから、Ni イオンのゼロ磁場分裂パラメータ  $D$  を求めることができた。

4f-3d 系単分子磁石の研究については、測定自体は先年度に終了していたが、研究内容をとりまとめて *Dalton Trans.* にて出版した。その際、掲載号の裏表紙に採用されるなどの評価を受けることができた。salen と呼ばれる配位子を含む 4f-3d のヘテロ二核錯体において、3d イオンとして磁性軌道の対称性の異なる銅(II) とオキソバナジウム(IV) を用いたところ、重希土類と Cu(II)イオンの場合には強磁性的カップリングが働くが、V(IV) イオンを用いた場合には反強磁性的のカップリングが働くということを示した。さらにその大きさは周期表上 Ln が Gd から離れるに従って弱くなる、ということもわかった。

本研究費は、貴所野尻研究室にあるパルス磁化測定装置および HF-EPR 測定装置の実験の出張費用として、また一部は化学薬品の購入にも当てられ、本課題推進のために有効に利用された。ここに謝意を表する。

### 発表論文

- 1) "Magnetic Study on Radical-Gadolinium(III) Complexes. Relationship between the Exchange Coupling and Coordination Structure," T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, and H. Nojiri, *Polyhedron* in press (2013); doi: 10.1016/j.poly.2013.04.004.
- 2) "Oximate-bridged Light-lanthanoid Ln<sub>4</sub>Cu Complexes Showing Ferromagnetic Ln-Cu Exchange Coupling," K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 49-54 (2012).
- 3) "Exchange Coupling in TbCu and DyCu Single-molecule Magnets and Related Lanthanide and Vanadium Analogs," T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.*, **41**, 13609-13619 (2012) (Journal Back Cover).
- 4) "A New Family of Trinuclear Nickel(II) Complexes as Single-Molecule Magnets", R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, and A. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **19**, 3943-3953 (2013).