

4f-2p ヘテロスピンの結合性制御による新規単分子磁石の開発

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、金友拓哉、餅田直剛、中村健志

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 (SMM) 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。SMM 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。

スピンの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 (アミノキシルとも呼ばれる) 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 イオン依存性などを調査する。最後に、4f-3d 交換相互作用が SMM 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、実際に新規 SMM を合成開発する。実際には、強い交換相互作用を持つ系を探索しつつ、同時にその物質の SMM 性能を調べた。本研究においては、貴研究所の HF-EPR とパルス磁化測定装置の利用が必須である。また、必要に応じて中性子散乱実験なども実施した。

2. 研究経過と研究成果

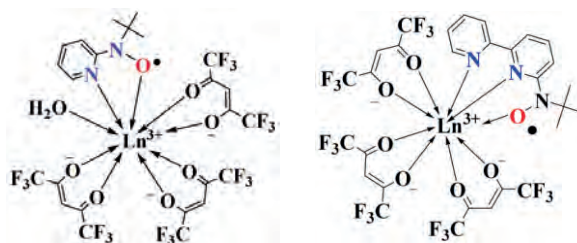
2p スピン源の有機ラジカルとして以下の数種類を検討した。

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

2pyNO は当研究グループのオリジナルである。このラジカルは室温、空気下で単離することがかなり難しいが、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 (Ln-2pyNO と略記)。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。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 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。

この系は昨年より継続して検討を進め、(1) Gd-2pyNO においては、現在ニトロキシド-希土類の錯体においては最大の磁気カップリング定数を持つこと [論文リスト(2)]、(2) Tb-2pyNO においては、新規な SMM であること [論文リスト(3)] などを報告することができた。

図 1. (左) Ln-2pyNO と (右) Ln-6bpyNO の構造式。ラジカル酸素原子による直接の配位結合がある。



(2) tert-ブチル 2,2'-ビピリジル-6-イルニトロキシド(6bpyNO)を用いた系

先の課題(1)で得られた知見に基づき、本課題では、有機ラジカルの分子内平面性を高めることで、より強い交換相互作用が得られることを作業仮説においた。2,2'-ビピリジンをも骨格とした 6bpyNO (図 1) も我々のグループのオリジナル分子である。これを用いて、 $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(6\text{bpyNO})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$; Ln-6bpyNO と略記) を合成した。結晶構造解析より、二面角 $\angle \text{Ln-O-N-C}_6$ が $-16.6(7)^\circ$ であった。Gd-2pyNO の二面角 ϕ は $19.5(8)^\circ$ であったことから、Gd とラジカル間の共平面性を高めることに成功した。キレート構築により Ln-O 距離も短縮した (Gd-2pyNO の $2.464(4) \text{ \AA}$ に対して、Gd-6bpyNO の $2.376(5) \text{ \AA}$)。なお、距離は主として相互作用の大きさに影響を与えるが、符号を規定するのは角度等の構造パラメーターであると考えられる。

磁化率測定より、Gd-6bpyNO は Gd-ニトロキシドにおける交換相互作用の記録を塗り替えた ($2J/k_B = -15.9(2) \text{ K}$, 図 2 左)。Tb-6bpyNO と Dy-6bpyNO について SMM 性能の評価を行った。Tb-6bpyNO は、外部磁場 2000 Oe において、交流磁化率の周波数依存性が確認できた。Arrhenius プロットより、エネルギー障壁 $E_A = 6.6(5) - 8.8(7) \text{ K}$, 緩和時間 $\tau_0 = 1.6(2) - 4.2(3) \times 10^{-6} \text{ s}$ と求められた。また、パルス磁化測定より、 0.5 K で明瞭な磁気ヒステリシスループを描いた。これらのことより、Tb-6bpyNO は SMM であるということがわかった。一方で、Dy-6bpyNO は SMM 挙動を観測することができなかった。この結果は、Tb-2pyNO と Dy-2pyNO の関係に類似している。

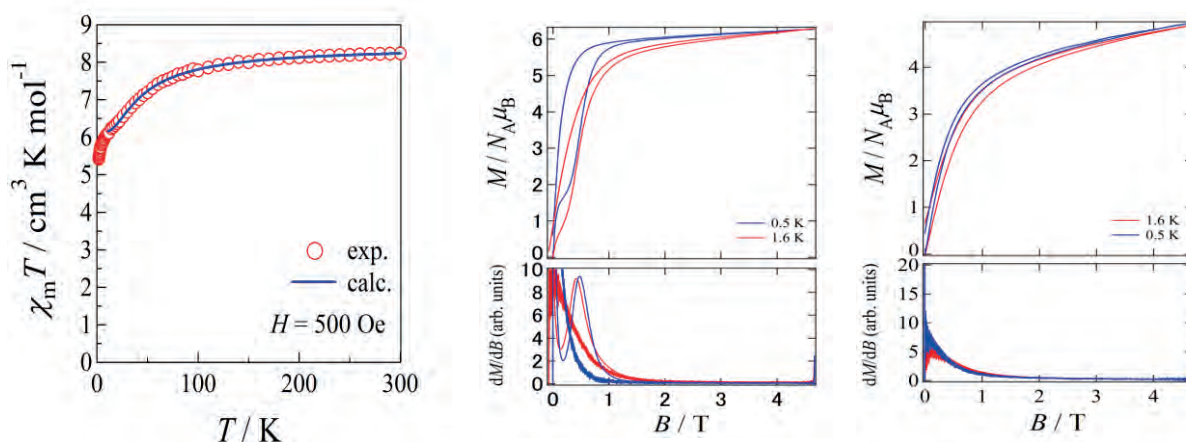


図 2. (左) Gd-6bpyNO の磁化率の温度変化。(中) Tb-6bpyNO と (右) Dy-6bpyNO のパルス磁化。磁化のジャンプを鋭敏に検出するために、微分した磁化曲線を添えてある。

本系の物質群について、HF-EPR も測定した。Tb-6bpyNO でも Dy-6bpyNO でも、 g 値が 10 を越えるようなシグナルが認められ、これは希土類イオンのスピンの帰属される。一方、 $g = 2$ 周辺のシグナルには、有効な強度になるものが見いだされなかった。詳細は検討中であるが、EPR の選択則においては、全スピン量子数の変化を伴う遷移は本来禁制であるので、測定されなくても不思議はない。4f-3d の交換相互作用パラメーターを系統的に測定し解析した手法の適用の拡張は、本 4f-2p 系物質群においては見送られたが、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本来重要である。

(3) テトラメチルイソインドリン-2-オキシド (TMIO) を用いた系

本課題では、相互作用を高めるためのもう一つの方法を推進した。有機ラジカルの配位原子上のスピンドensityを高めることにより、より強い交換相互作用が得られると考えた。本ラジカル TMIO (図 3) は、脂肪族つまり非共役の局在スピンニトロキシドラジカルであるため、2pyNO や 6bpyNO といった芳香族ニトロキシドと比べて、酸素原子上のスピンドensityは高い。これは EPR において窒素原子上の超微細結合定数から予想することができる。また、昨年度の先行研究に市販の TEMPO ラジカルを用いたので、ここからの改善を検討した。すなわち、ニトロキシドを含む脂肪族環構造が六員環より五員環である方が、ニトロキシド周辺に配置されているテトラメチル基による立体障害が軽減される(図 3 左)。希土類イオンへの配位結合距離を短縮することができれば、交換相互作用を高める要因になる。ただし、TMIO は文献既知であるが市販ではないので、本学において合成したものをを用いた。

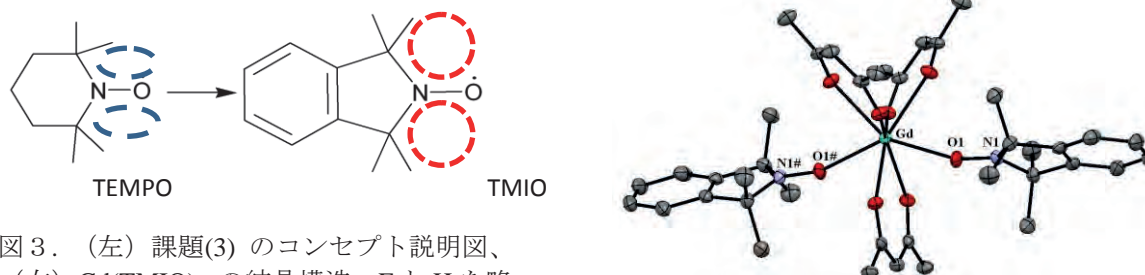


図 3. (左) 課題(3) のコンセプト説明図、(右) Gd(TMIO)₂ の結晶構造。F と H を略。

無水フタル酸から5段階でTMIOを合成し、ついで、 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ との錯化により、 $\text{Ln}(\text{TMIO})_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$)を合成した。金属ラジカル比は1/2であった。これらの錯体結晶についてX線結晶構造解析を行ったところ(図3右)、予想に反し Ln -ラジカル間の結合長はTEMPO錯体とほとんど変わりがなかった。2つのラジカルが非対称なTEMPO錯体に対しTMIO錯体は2つのラジカルが2回軸対称の関係にあり、またN-O-Lnのなす角がTEMPO錯体よりも大きいなど結晶構造と対称性に変化が見られた。さらに $\text{Gd}(\text{TMIO})_2$ について磁化率測定を行い解析したところ $2J_{\text{Ga-Rd}}/k_B = -14.4(2)$ K、 $2J_{\text{Ra-Rd}}/k_B = -39.4(6)$ Kもの非常に強い相互作用が確認された。 $J_{\text{Gd-Rd}}$ については先の課題(2)で得られた値と並ぶ大きさである。

$\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ について交流磁化率測定を行ったところ図4左のような結果となり、1000 Oeで僅かながら周波数依存性が確認された。 $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ について交流磁化率測定を行ったところ図4右のような結果となり、1000 Oeでかなり明瞭な周波数依存性が確認された。

SQUID磁化測定における $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ と $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ の飽和磁化は7.8と7.7 $N_A\mu_B$ であった。これは Ln とラジカルとの間に反強磁性的カップリングが働いていることを意味する。パルス磁化測定(図5)においては、 $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ は磁化のステップを観測することができなかったが、 $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ は $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ と比べると明瞭なジャンプが確認された。これは交流磁化率の測定結果と矛盾しない。

このようにしてTMIOラジカルを用いてSMMが得られた。この成果のうち、 Ln 依存性はTEMPOラジカルを用いた場合と似ている。すなわち、 $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ も $\text{Tb}(\text{TEMPO})_2$ もSMM挙動は示さなかったが、 $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ と $\text{Dy}(\text{TEMPO})_2$ はSMM挙動を見せた。さらに、M/L=1/1となる2pyNOと6bpyNOの Ln 錯体の示した傾向とは完全に逆であり、 Tb -2pyNOと Tb -6bpyNOはSMMだが、 Dy -2pyNOと Dy -6bpyNOはそうでなかった。

$\text{Ln}(\text{TMIO})_2$ 系の物質群について、HF-EPRも測定した。 $g=2$ 周辺のシグナルには、有効な強度になるものが見いだされなかった。詳細は検討中であるが、前項に記載のようにEPRの選択則にかかわる制約と考えられる。

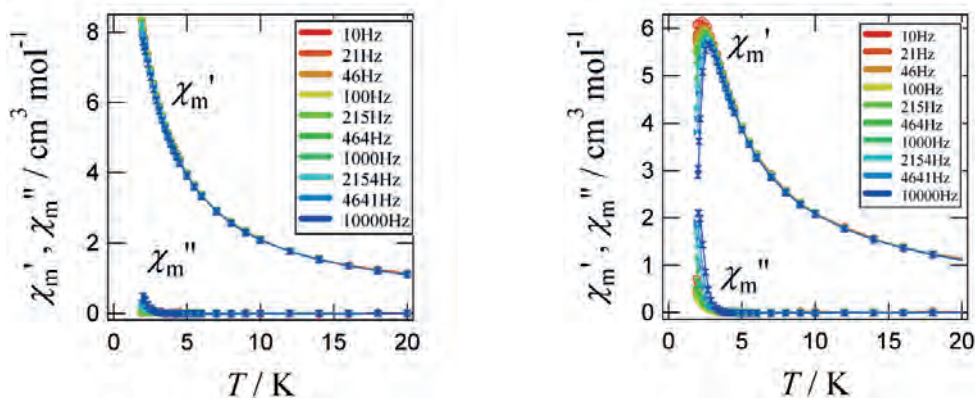


図4. (左) $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ と(右) $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ の交流磁化率の周波数と温度の依存性。

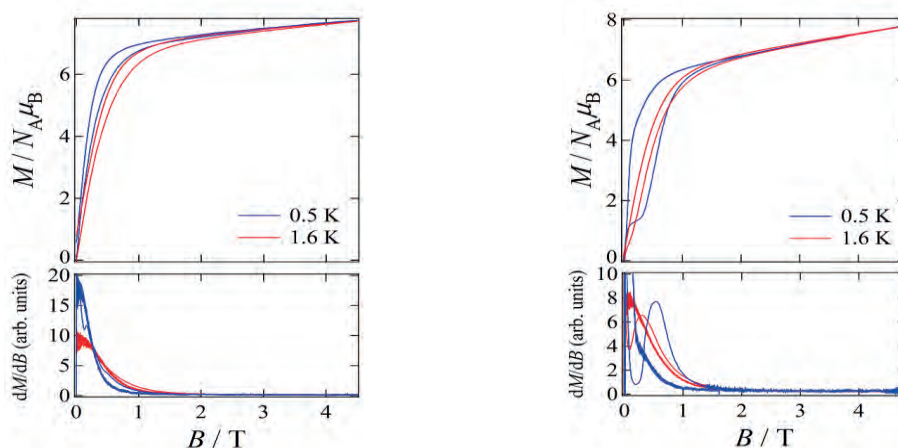


図5. (左) $\text{Tb}(\text{TMIO})_2$ と(右) $\text{Dy}(\text{TMIO})_2$ のパルス磁化。磁化のジャンプを鋭敏に検出するために、微分した磁化曲線を添えてある。

(4) ニッケル(II)の三核錯体

希土類とは異なるスピン源の開発は、磁性材料開発のコストダウンにとって重要である。

我々はこれまでに、 $\mu_3\text{-O}$ 、 $\mu_2\text{-O}$ 架橋をもつニッケル(II)三核錯体の構造と磁性について研究してきた。この化合物群は、交流磁化率測定では外部磁場1000 Oeの条件で磁気緩和の周波数依存と温度依存を示した。また、0.5 Kのパルス磁化測定ではヒステリシスが観測され、単分子磁石として振る舞うことを明らかにした[論文リスト(1)]。今回、架橋基や分子の対称性の異なる、 $\mu_3\text{-O}$ 、 $\mu_2\text{-Cl}$ 架橋をもつ新

規錯体 $[\text{Ni}_3\text{Cl}_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})(\text{tmen})_3][\text{BPh}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1**)を合成して、その SMM 性能等の磁性を調査した (tmen = *N,N,N,N*-テトラメチルエチレンジアミン)。

これまでの物質群と異なる点は、分子の配置と分子間接触の有無である。前回より小さい配位子と、前回よりかさ高いカウンターアニオンを用いたことにより、 Ni_3 三核錯イオンの低次元配列が達成されたことがわかった。図 6 左のようにファンデルワールス接触距離と非常に近い距離をもつ $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ の相互作用により、対角 $a+c$ 方向に一次元鎖を形成している。**1** は SQUID 測定から分子内では Ni イオンが強磁性的にカップリングして、基底 $S=3$ となることがわかった。しかし χT vs T プロットは低温領域で大きく χT 値を低下させるので、分子間反強磁性的相互作用の存在が示唆される。パルス磁化曲線においては、1.2 T に顕著な磁化のジャンプが見られ、その変化においては緩和が付随している。

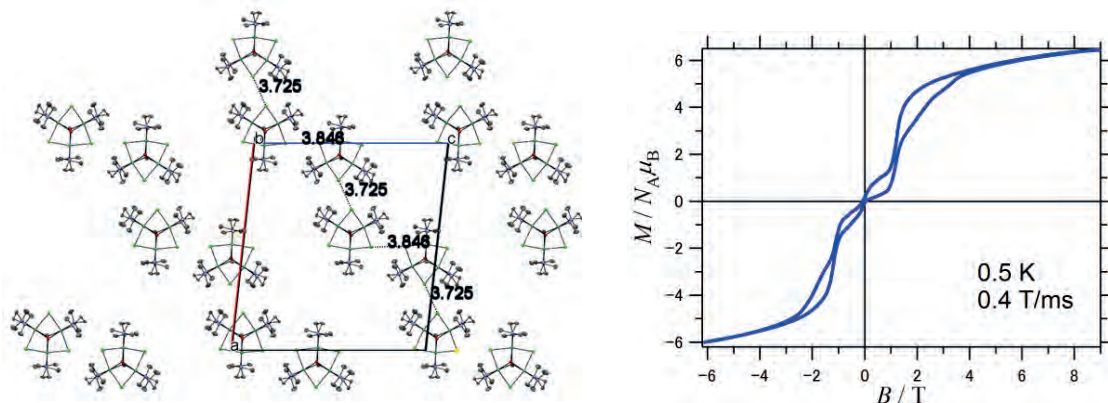


図 6. (左) 化合物 **1** の結晶構造。アニオン、溶媒、水素原子を略した。(右) **1** のパルス磁化測定。

この解釈であるが、 $S=3$ 化学種の配列が基底反強磁性鎖を形成し、1.2 T を超えた強磁場下では強磁性鎖に転ずるといふモデルを提案できる。結晶構造においては、運よくこの Ni_3 錯イオンはその三角平面を結晶学的 ac 面内にはほぼ平行に揃えているために、単結晶磁化測定から直ちに磁化容易方向を分子にあてはめることができる。測定によれば、 b 軸が磁化容易軸、 ac 面が磁化困難面であった。交流磁化率測定によれば、わずかではあるが磁気緩和の緩やかな温度変化を示した。一軸異方性の存在と合わせて考えると、磁化反転のバリアーは低いものの、各 Ni_3 錯体は SMM であると考えられる。従って、**1** は、SMM が反強磁性的に一次元配列したものであり、磁場によって強磁性的配列へとスイッチする物質であると考えられる。

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-6bpyNO 、 Dy(TMIO)_2 などを見いだすことができた。2 p スピンからなる磁性材料は、その開発例自体に研究例が少なく、このような組み合わせの中から次々と新規な SMM が開発できることを明らかにした。また、4f-2p SMM 中で働く交換相互作用の測定はほとんど行われていない研究分野であり、その比較的強い分子内磁氣的相互作用の解明のために、HF-EPR 測定を適用した。詳細については現在検討中である。

本研究テーマと平行して、ニッケル(II)の三核錯体の研究も継続した。弱い分子間の反強磁性的相互作用の働く系の研究と、新材料の開発を前進させることができた。

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充てられ、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。

発表論文

- 1) “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).
- 2) “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*, **66**, 183-187 (2013).
- 3) “Single-molecule magnet $[\text{Tb}(\text{hfac})_3(2\text{pyNO})]$ ($2\text{pyNO} = t\text{-butyl } 2\text{-pyridyl nitroxide}$) with a relatively high barrier of magnetization reversal,” R. Murakami, T. Ishida, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.*, **42**, 13968-13973 (2013).
- 4) “Exchange Couplings and Its Chemical Trend Studied by High-Frequency EPR on Heterometallic $[\text{Ln}_2\text{Ni}]$ Complexes,” A. Okazawa, T. Shimada, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **52**, 13351-13355 (2013).