

Construction of Heterospin Molecule-based Magnets

村島, 健介

<https://doi.org/10.15017/1654815>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（創薬科学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

【序論】

分子磁性は超高密度磁気記録媒体や量子ドット、また外部刺激応答型分子デバイスなどへの応用が強く期待されることから近年非常に多くの研究者たちの注目を集めている。これらの磁性体が従来の磁石と大きく異なるのはナノサイズに細分化された一つ一つの分子そのものが磁石として振舞う可能性を秘めている点にあり、これまでにない精密な分子設計を基盤とした多様な物性発現及び制御において極めて優位な特長を有しているといえる。また我々の研究グループにおいては遷移金属元素に由来する不対電子を用いた古来の磁性体構築のみならず、有機ラジカル種を組み合わせたヘテロスピ分子磁性体の構築に関して世界に先駆けた多くの研究報告を行ってきた。これまでの研究成果により、ジアゾ化合物への可視光照射によって発生させることのできる三重項カルベン種や室温でも十分な安定性を示す二重項アミノキシル種がヘテロスピ磁性体の構築において非常に有用であることを明らかとしてきたが、遷移金属スピンと有機スピンとの間に存在する磁気交換相互作用をはじめとする基礎的な磁気パラメータの詳細な解釈や、また希土類金属元素を用いた新しいヘテロスピ磁性体構築のための新規配位子の創製などにおいて多くの課題を残している。とくに希土類分子磁性体に関してはその高いスピン多重度と大きな磁気異方性から将来的な磁性材料として極めて大きな関心もたれてはいるものの、それらを効果的にカップリング可能な配位子の探索は世界的にみても進んでいるとは言い難い。そこで本研究では4f軌道上に不対電子を持つ希土類金属と効果的に磁気相互作用可能な三種の新規有機配位子の合成を目的とし、それらを用いたヘテロスピ希土類錯体の構築を目指した。

【方法・結果】

1. 三座型ピリジン配位子を用いた光応答型ヘテロスピ単核錯体の構築

我々はこれまでにピリジン環の π 共役系を介して3d遷移金属スピンと2p有機スピントが効果的な磁気相互作用を示すことを明らかとしてきた。そこで一つ目の分子設計としてこれまでと同様のジアゾピリジン化合物に二つのメトキシメチル基を導入することで希土類金属イオンと安定に錯形成可能な新規三座配位子の合成を行った(Figure. 1)。

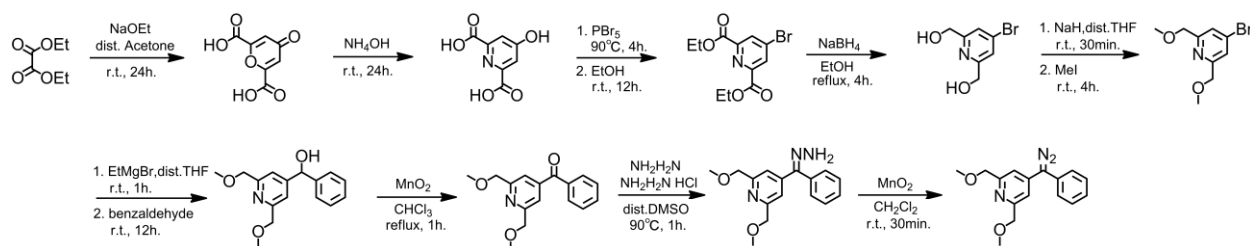


Figure.1 ジアゾ基を持つ三座型ピリジン配位子の合成

この三座配位子を希土類錯体 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, and Dy}$; $\text{hfac} = 1,1,1,5,5,5\text{-hexafluoroacetylacetonate}$) と 1:1 のモル比で混合することで赤橙色単結晶を作製し X 線による構造解析を行った所、得られた化合物は目的とした単核錯体であることが明らかとなった(Figure. 2)。

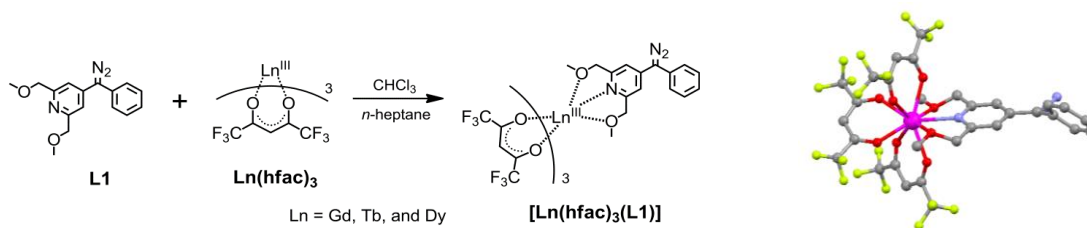


Figure.2 三座型ピリジン配位子を用いた単核希土類錯体の合成と結晶構造

SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)磁束計を用いた磁気測定の結果、光照射後に発生した三重項カルベンはピリジン環の窒素原子を介して 4f 希土類スピンと反強磁性的に相互作用することが明らかとなった。また Dy 錯体においては光照射前後でその単分子磁石挙動に顕著な変化が見られ、有機スピンの磁氣的相互作用が希土類錯体の示す磁気緩和現象に大きく影響を与えていたことも明らかとした。

2. ピリジン-*N*-oxide 配位子を用いた光応答型ヘテロスピン複核錯体の構築

ピリジン-*N*-oxide 配位子は $\text{Ln}(\text{tta})_3$ ($\text{tta} = \text{thenoyltrifluoroacetate}$) と 2:2 の環状複核錯体を形成することがこれまでに知られていた。先述の単核錯体の場合と金属イオン周りの配位環境が大きく異なること及び酸素原子を介しての磁氣的相互作用が予期されるためこの配位子に 2p 有機スピンを導入することでまったく新しい磁気カップラーが得られることが期待された。そこで以下のスキームに従ってジアゾ-ピリジン-*N*-oxide 配位子及び Ln 複核錯体の合成を行った(Figure. 3)。

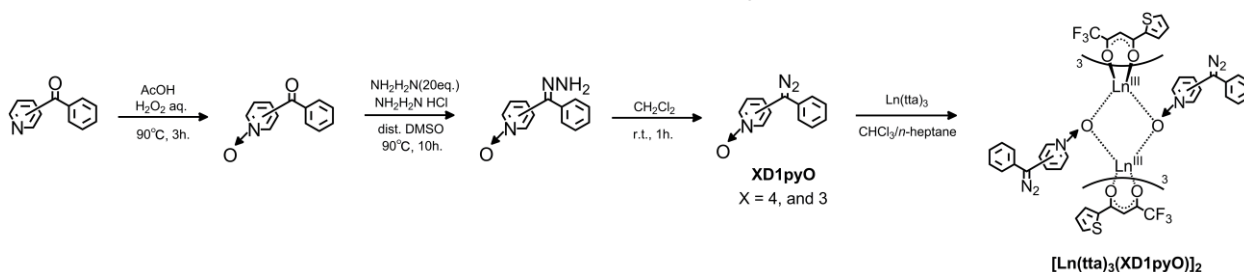


Figure.3 ピリジン-*N*-oxide 配位子を用いた複核希土類錯体の合成

X 線による構造解析を行った所、得られた錯体は $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{XD1pyO})]_2$ ($\text{X} = 4, \text{ and } 3$) の組成から成る環状複核錯体であることが分かった。この錯体は分子内に対称心を持ち結晶学的に一つの $\text{Ln}(\text{tta})_3$ 及び XD1pyO が存在していた。それぞれの Ln イオンは tta に由来する六つの酸素原子および XD1pyO に由来する二つの酸素原子で囲まれた八配位の square-antiprism 構造をとっていることも明らかとなった(Figure. 4)。

次に XD1pyO の磁気カップラーとしての性質を調べるため、光照射前後における極低温 EPR 測定を行った。光照射は XD1pyO の 5mM MTHF 溶液、10 K 以下において 532nm DPSS レーザーを用いて行った。 4D1pyO および 3D1pyO とともに可視光照射後には特徴的な共鳴現象が観測され、三重項カル

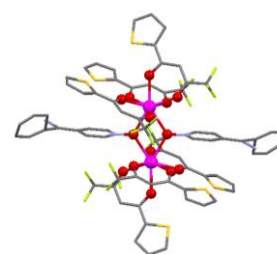


Figure.4
複核錯体の結晶構造

ベン **4C1pyO** および **3C1pyO** の発生が確認された(Figure. 5)。一方でゼロ磁場分裂パラメータ $|D|$ 値はそれぞれ 0.345 cm^{-1} , 0.412 cm^{-1} を示し、**4C1pyO** においてより広く電子スピンの分布していることが明らかとなった。さらに DFT 法を用いてスピン密度を計算したところ **4C1pyO** においてのみピリジン-*N*-oxide 酸素上に非常に大きなスピン分布が観測された。以上を踏まえ、複核希土類錯体中においては **4D1pyO** の光分解生成物である **4C1pyO** がより効果的な磁気カップラーとして振舞うことが期待された。

複核錯体 $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\mathbf{4D1pyO})]_2$ の粉末サンプルを用いて SQUID 磁束計中、直流磁化率の温度依存性測定を行った(Figure. 6)。照射前においては複核錯体内の二つの Gd イオンの 4f スピン間に反強磁性的な相互作用がはたらいており、Heisenberg model に従ったフィッティングを行った所その大きさは $J/k_B = -0.082 \text{ K}$ と見積もられた。照射後には極低温における磁化率の大幅な上昇が観測された。これはピリジン-*N*-oxide 酸素上に分布した三重項カルベンの 2p スピンと希土類金属イオンの持つ 4f スピンとの間に効果的な強磁性的相互作用が存在していることを意味する。Gd 錯体中での 2p-4f スピン間にはたらく強磁性的相互作用の大きさは FIT-MART program を用いた解析の結果 $J/k_B = +2.4 \text{ K}$ であった。

一軸性の磁気異方性を持つ Tb および Dy 錯体においては直流外部磁場非存在下、交流磁化率の温度及び周波数依存性測定を行った(Figure. 7)。照射前では Dy 錯体のみが周波数に依存した遅い磁気緩和現象を示した($U_{\text{eff}}/k_B = 97.8 \text{ K}$)のに対し、三重項カルベンと希土類金属イオンとの強磁性的相互作用が生じる照射後では Tb および Dy 錯体ともに単分子磁石に特徴的な遅い磁気緩和現象を見出した(Tb : $U_{\text{eff}}/k_B = 32.2 \text{ K}$, Dy : $U_{\text{eff}}/k_B = 29.5 \text{ K}$)。これらの結果は 2p スピンと 4f スピンとの間に効果的な磁気交換相互作用がはたらいたことで量子トンネル効果による極めて速い磁気緩和現象が抑制されたことと希土類金属イオンに由来する磁気異方性の減少を示唆している。

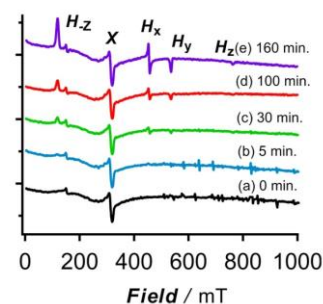


Figure.5 **4D1pyO** の照射による EPR スペクトルの変化

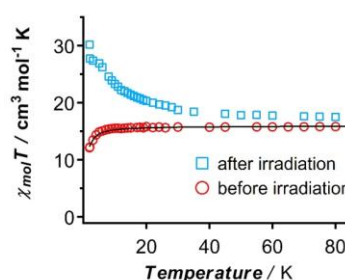


Figure.6 $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\mathbf{4D1pyO})]_2$ における照射前後の直流磁化率測定

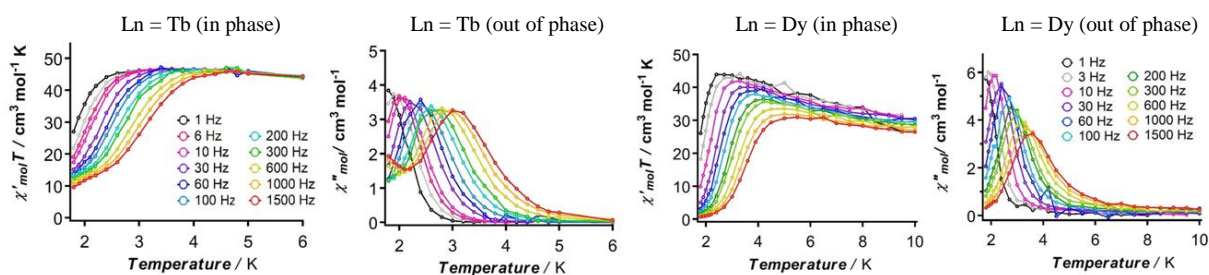


Figure.7 $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\mathbf{4D1pyO})]_2$ における照射後の交流磁化率の温度・周波数依存性測定

一方で $[\text{Tb}(\text{tta})_3(\mathbf{3D1pyO})]_2$ の粉末サンプルを用いた磁気測定においては、照射後に三重項カルベンが発生したものの 4f-2p スピン間の顕著な磁气的相互作用は見られなかった。この結果は EPR 測定及び DFT 計算から予期された現象と非常に良い一致を示している。以上の通り、有機ラジカルを持つ新規配位子 **4C1pyO** は分子内の二つの希土類イオンを結び付ける磁気カップラーとして極めて効果的であったといえる。

3. 架橋型ピリジン-*N*-oxide 配位子を用いた光応答型ヘテロスピン一次元鎖錯体の構築

ピリジン-*N*-oxide 部位を二つ持つ架橋型配位子 **D1(pyO)₂** を用いたヘテロスピン一次元鎖錯体の合成を行った(Figure. 8)。前述の複核錯体の一次的な連結によってさらに大きな磁気相関が得られることで単次元鎖磁石に特徴的な、より大きな活性化エネルギー障壁(Δ/k_B)をもったヘテロスピン磁性体の構築が期待できる。得られた単結晶の X 線構造解析から $[\{\text{Ln}(\text{tta})_3\}_2(\text{D1}(\text{pyO})_2)]_n$ の組成から成る一次元鎖錯体の形成を確認し、金属周囲の環境は複核錯体のものと類似していた。

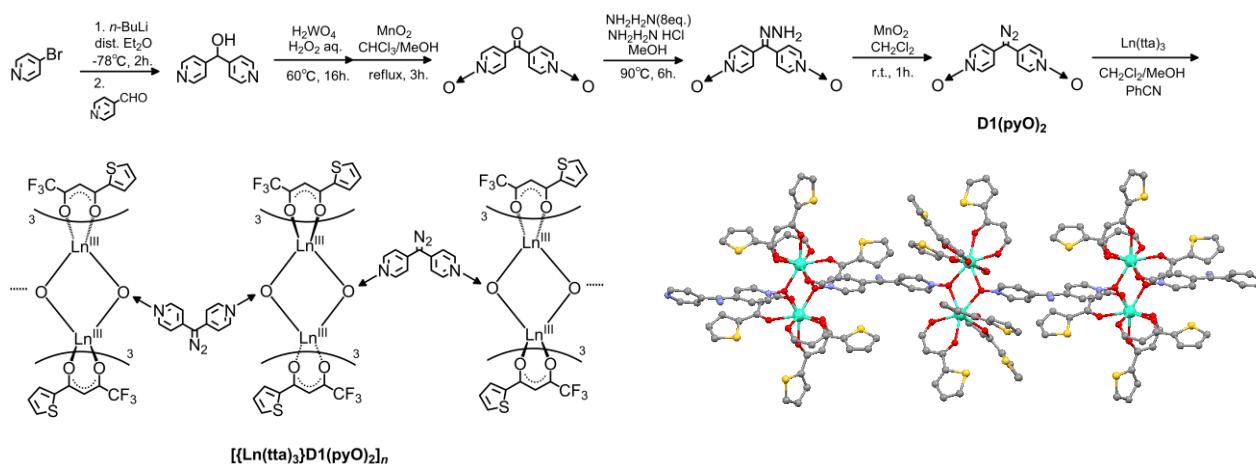


Figure.8 $[\{\text{Ln}(\text{tta})_3\}_2(\text{D1}(\text{pyO})_2)]_n$ の合成と結晶構造

光照射前の磁気挙動は $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{4D1pyO})_2]$ のものと良い一致を示した一方で、光照射後に関しては一次元鎖内で 3-16 ユニット程度の磁気相関がみられ、Tb 及び Dy 錯体における磁気緩和測定では鎖内強磁性的磁気相関の影響を受けた周波数依存性が観測された(Figure. 9)。この錯体における **D1(pyO)₂** は両側の Ln の 4f スピンを効果的にカップリングすることの出来る極めて有効な配位子であったといえる。

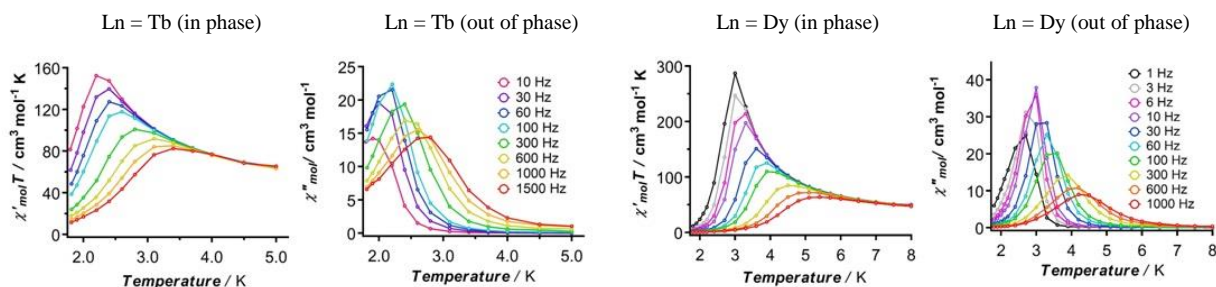


Figure.9 $[\{\text{Ln}(\text{tta})_3\}_2(\text{D1}(\text{pyO})_2)]_n$ における光照射後の交流磁化率の温度・周波数依存性測定

【総括】

本研究では希土類金属同士または希土類金属と有機スピンを効果的に磁気相互作用させるための三種類の新規配位子を合成しそれらを用いたヘテロスピン希土類錯体の構築に成功した。光照射後に生成した三重項カルベンがピリジンもしくはピリジン-*N*-oxide を介して希土類金属イオンと磁氣的に相互作用し、目的とした希土類分子磁性体のための有効な磁気カップラーであったことを見出した。

【発表論文】

1. Kensuke Murashima, Takeaki Watanabe, Shinji Kanegawa, Daisuke Yoshihara, Yuji Inagaki, Satoru Karasawa, and Noboru Koga, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4982-4993.
2. Kensuke Murashima, Satoru Karasawa, Kenji Yoza, Noboru Koga, *Polyhedron*, **2013**, *66*, 188-193.
3. Kensuke Murashima, Satoru, Karasawa, Kenji Yoza, Yuji Inagaki, and Noboru Koga, *Dalton. Trans.*, **2016**, *submitted*.