

## 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

氏名	村島 健介
論文名	Construction of Heterospin Molecule-based Magnets
論文調査委員	主査 九州大学大学院薬学府 教授 古賀 登 副査 九州大学先導物質研究所 教授 佐藤 治 副査 九州大学大学院薬学府 教授 王子田 彰夫 副査 九州大学大学院薬学府 准教授 唐澤 悟

## 論文審査の結果の要旨

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。本論文中の研究は大きく二つに分けられる(研究1と研究2)。架橋型安定アミノキシル種と各種遷移金属錯体を組み合わせた新規3d-2pヘテロスピ一次元鎖錯体の構築を行いその物性評価を行っている(研究1;本文Chapter 2およびChapter 3)。更に、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新規有機配位子の合成を行い、それらを用いたヘテロスピ希土類錯体の構築を行っている(研究2;本文Chapter 4,5およびChapter 6)。希土類金属イオンは4f軌道上に最大で七つの不対電子を持つことができるほか極めて大きな磁気異方性をあわせもつ可能性があり、大きな活性化エネルギー障壁と高い磁化凍結温度を示す単分子磁石の構築を目指した研究が盛んに行われている。

研究1:架橋型安定アミノキシル種及び磁氣的異方性の極めて小さな二価の銅イオン錯体を組み合わせた三種のヘテロスピ一次元鎖錯体の構築を行った。一次元鎖錯体の構築は単一次元鎖磁石をはじめとする様々な物性発現において非常に興味深く、また一次元鎖内における磁氣的相互作用の向きや大きさの制御は分子磁性の分野において何よりも重要な研究対象の一つである。本論文中で報告する二価銅錯体にはそれぞれ $\beta$ -ジケトナト型化合物が二分子配位しており、またそれぞれの配位子に導入したフッ素原子の数を調整することで配位子のルイス塩基性を制御してある。得られた一次元鎖錯体に関してSQUID装置(超電導量子干渉素子計)を用いた磁気測定を行った所銅イオンの持つ3dスピンとアミノキシルの持つ2pスピンとが、導入した配位子の塩基性に依存した大きさの強磁性的相互作用を示すことを明らかとした。これは我々の構築するヘテロスピモデルにおいては反磁性配位子の塩基性を制御するといった実に簡単な分子設計によって最も重要な磁気パラメータの一つである磁気交換相互作用を調節可能であるという極めて重要な結論を得たことを意味する。また同様の手法に従って、磁気異方性の大きな二価コバルト錯体を用いた八種の一次元鎖錯体の構築も行った。これらの錯体においては一次元鎖内での強磁性的相互作用の定量的算出だけでなく、ナノ磁性体に特徴的な周波数に依存した遅い磁気緩和現象も見出した。一次元鎖錯体間にはたらく反強磁性的な

相互作用の影響をそれぞれ受けており、厳密な結晶構造および分子構造制御が発現する磁性に大きく関与していることを明白に示した。

研究2：希土類金属元素を用いた新規ヘテロスピンの構築を行った。希土類金属イオンは 4f 軌道上に最大で七つの不対電子を持つことができるほか極めて大きな磁気異方性をあわせもつ可能性があり、大きな活性化エネルギー障壁と高い磁化凍結温度を示す単分子磁石の構築を目指した研究が盛んに行われている。本論文ではキレート型配位子およびピリジン-*N*-オキシド配位子に光応答性部位であるジアゾ基を導入した三種の新規配位子の合成と、それらを用いた希土類錯体の合成及び物性評価を行った。キレート型配位子を用いた単核錯体では照射後に発生した三重項カルベンがピリジン環の窒素原子を介して希土類金属スピンと反強磁性的に相互作用し、またジスプロシウム錯体においてはその単分子磁石挙動に変化を見出した。一方ピリジン-*N*-オキシド配位子を用いた際には二核錯体の形成を X 線構造解析から明らかとし、照射後には 4f-2p スピン間に強磁性的相互作用がはたらいたことを確認した。テルビウム、およびジスプロシウム錯体それぞれに関して照射による遅い磁気緩和現象の変化を見出し、磁気異方性の減少と量子トンネル効果の抑制が示唆された。二つのピリジン-*N*-オキシド部位を持つ架橋型ジアゾ配位子を用いた所、前述の二核錯体を連結した一次元鎖錯体の構築に成功した。照射を行った所、鎖内強磁性相互作用による一次元的な磁気相関が観測され、磁気緩和測定より得られた活性化エネルギー障壁は二核錯体のものよりもいくらか大きいことも示唆された。このように、新規ジアゾ-ピリジン (-*N*-オキシド) 配位子の合成とそれらを用いた希土類錯体の構築に成功した。

これら研究1および研究2は近年の分子磁性研究とヘテロスピン分子構築を組み合わせた最先端の研究であり、博士(創薬科学)の学位に値すると認める。