

三次元磁気構造を持つ高温分子性強磁性体の構築

Approaches to high- T_c three dimensional molecular based magnets.

井上克也 (Katsuya INOUE)

岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 助教授

(Okazaki National Research Institutes, Institute for Molecular Science, Associate Professor)

Abstract: Construction of molecular based magnetic materials which have well-defined one- or two-dimensional structure is a scientific subject of increasing interest. Heterospin systems consisting of transition metal ions and organic free radicals as ligands constitute one of the mainstreams of such studies. We have introduced a new strategy of employing π -conjugated polynitroxides as ligands in which the spins interact ferromagnetically. The dimensionality of the complex and the sign and magnitude of the exchange coupling between the neighboring spins may be readily tuned by this strategy. We wish to report here a thus fabricated new one-dimensional (1-D) ferrimagnet and new type triplet diradical precursor, mainly.

4-1. 研究目的

有機化合物をはじめとする分子性物質は、本来反磁性であることに特徴があり、常磁性を示すものは例外的存在である。この常磁性種の電子スピンを分子内に多数配置し、なおかつ分子間にわたっても三次元的に整列させる分子設計を行うことにより、強磁性を発現させ、しかもその転移温度が数十~百Kと高いものを構築することおよび光機能性を持たせた分子磁性体を構築することを目的とする。

最近我々は高次元の分子性強磁性体を構築するための新しい手法として、室温空気中で安定な高スピンポリニトロキドを配位子とする遷移金属鉛体ポリマーを構想し研究を進めている。すなわち高スピン分子のニトロキシル基を Mn イオンに配位させることによりマンガンとニトロキシル基のスピンを反強磁性的に相互作用させ、鉛体ポリマー全体にわたってスピンの向きを制御しようとするものである。

4-2. 研究経過

我々はこれまで有機強磁性体を実現するための第一段階として、分子内に多数のスピンをもち、かつ全てのスピン磁気モーメントが整列した高スピン π -共役分子

の合成研究を進めてきた。そのハイライトとして、*m*-フェニレンを架橋構造に持つヘキサカルベン、ノナカルベンを合成し、その磁化曲線を詳細に検討した結果、これらの分子はそれぞれ 1 2 個および 1 8 個もの電子スピンを平行にそろえた $S=6$ 、 $S=9$ の分子種であることの証明に成功した。これらの分子は非常に強く磁石に引きつけられる炭化水素ではあるが、巨視的に見れば常磁性体であり、強磁性体にするための分子間スピン整列は極めて困難であることがその後の研究で判明した。分子内でのスピンの集積・整列をめざして、3 年前に π -共役高スピンポリニトロキドを配位子とする遷移金属鉛体ポリマーを用いたスピン整列のための新しい手法を見いだした。この手法の特徴はポリニトロキドを多座配位子にすることにより、次元性の高い鉛体を容易に合成できる利点があり、実際に 1 次元、2 次元、最近では 3 次元のポリマー鉛体が得られ、結晶全体にわたってスピンの向きが制御されたフェリ磁性体が構築できた。またこれらの分子磁石の特長は構造が明らかである点であり、磁気構造を反映した磁性が現れるはずである。そこでこれら磁性体の詳しい磁気測定を行うことにより磁気構造と磁性の関係を明

らかにした。例えば、配位子として5-置換1,3-ビスニトロキシドラジカル 1_R を配位子として用いた場合、鎖内は全て同じ磁気構造を持つフェリ磁性鎖が得られるが、鎖間の相互作用によってメタ磁性体またはフェリ磁性体へと低温で転移する。また磁気構造の次元性によってもその転移温度が変化する。これは当然予想されることであるが、実際に次元性が高くなるほど転移温度は上昇する傾向が見られた。三次元磁性体では構造が明らかにされている分子磁性体では最も高い転移温度($T_c=46K$)を示した。またこれらの分子磁石の磁気異方性についても明らかにした。一般に磁気異方性はスピン交換によるもの、軌道との相互作用によるもの、相極子相互作用によるものに分けられるが、これらの分子磁石では相極子相互作用による磁気異方性が異方性に寄与していることが明らかになった。

4.-3.研究成果

本研究の成果は大まかに 1) 新しい有機ラジカルと遷移金属イオンによる分子磁石の構築、2) それらの分子磁石の磁性物性の解明研究、3) 新しい機能性配位子の開発に分けられる。以下順を追って説明する。

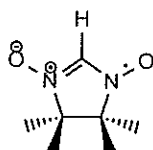
1) 新しい有機ラジカルと遷移金属イオンによる分子磁石の構築。

a) 2-Hydroxy-4,4,5,5,-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide を配位子とする新規一次元錯体の構築。

イタリア・フィレンツェ大学の D. Gatteschi 教授らは 2-アルキル置換-4,4,5,5,-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide を配位子とする遷移金属錯体の構築を行っているが、転移温度は低いことが報告されている。これはアルキル鎖の立体障害によって鎖間距離がのび鎖間相互作用が弱くなったためと考えられる。鎖間の距離をより短くするため、2-Hydroxy-4,4,5,5,-

tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide を配位子とする新規遷移金属錯体の構築を行った。配位子と遷移金属のヘキサフルオロアセチルアセトン錯体を無水の溶媒中で混合することにより、結晶として錯体を得た。遷移金属としてはマンガン、銅、コバルトを用いた。まずラジカル配位子と遷移金属イオンとの相互作用では、マンガンおよびコバルトイオンの場合、これまでと同様に反強磁性的に相互作用するのに対し、銅の場合は強磁性的に相互作用することが明らかになった。マン

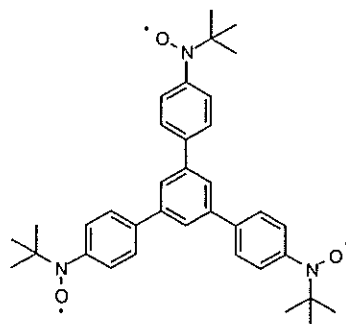
ガンイオンとの錯体の場合、 $T_c=4.6K$ でフェリ磁性体に転移した。また銅の錯体はオレンジ色の透明な錯体であり、今後ヘリウム3冷凍機を使い、光物性についても研究を行っていく予定である。マンガン錯体に結果は、現在投稿準備中である。



HNN

M = Co, Mn, Cu
Hhfac = hexafluoroacetylacetonate

b) 上記の我々が提案した分子磁石の構築法では、今まですべて遷移金属イオン側のビルディングブロックとしては遷移金属のヘキサフルオロアセチルアセトナトを用いてきた。この場合、磁性にほとんど寄与しないと考えられるトリフルオロメチル基の立体障害が、転移温度の低下に大きく寄与していると考えられる。そこで遷移金属イオンのビスペンタフルオロベンゾエートをビルディングブロックとして用いる計画を立て構築研究を行った。配位子としては以下に示す平面型基底四重項のトリラジカルを用いた。上記と同様にして構築した錯体は、転移温度 8.6 K でフェリ磁石に転移した。マンガンヘキサフルオロアセチルアセトナトとの錯体が転移温度 3.4 K であったのに対し、二倍以上の上昇が見られた。しかしながら X 線結晶構造解析ができるような単結晶は得られておらず、構造については詳細は明らかではない。今後も継続して研究を行ってゆく。



2) 有機ラジカルと遷移金属イオンによる分子磁石の磁性物性の解明研究

a) 上記の方法によって構築された分子磁石は有機ラジカルを含む全く新しい組成を持った磁石であり、その磁気構造、および磁気物性ではこれまでの磁石と違ったものである可能性がある。本研究ではこのうち磁気構造および磁気異方性について研究を行った。磁気構造解明については 5-bromo-1,3-bis(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)benzene のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体の磁気構造を明らかにした。しかし紙面の都合上省略させていただく。磁気異方性解明については、一次元、二次元、三次元の磁気構造を持つそれぞれの錯体について、単結晶の磁気測定および解析によって明らかにした。一次元の錯体としては、1,3-bis(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)benzene のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナトの 1:1 錯体、二次元では 1,3,5-tris[4-(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)phenyl]benzene のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナトの 2:3 錯体、三次元としては、Bis(3-(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)-5-*tert-butylphenyl*)-aminoxyl のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナトの 2:3 錯体を用いた。

一次元分子磁石の場合は、一軸性磁気異方性として解析を行い、一軸性異方性定数として $\Delta E_m = 1.9 \times 10^5$ erg/cm³ の値を得た。また三次元磁性体の場合、以下の式を用い、二次の係数まで求めた。

$$E_A = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n K_n^m \sin^n \theta \cos m\phi$$

この場合、全体の磁気異方性エネルギーは以下の式で表され、その値は、擬一次元磁気異方性として

$$E_{rh} = K_1 + K_2 - K'_1 - K'_2$$

$\Delta E_m = 6.2 \times 10^4$ erg/cm³ となり、共に磁気異方性の原因はマンガンイオンであることが分かる。またこの磁気異方性の発現機構は、計算を行うことにより、これらに磁性体では磁気相極子相互作用による磁気異方性が異方性に寄与していることが明らかになった。また三次元と一次元の磁気異方性エネルギーの差は、構造によるものと考えている。二次元のものについては現在解析中である。これらの結果は、三次元のものについては投稿中（論文リストの No.7）であり、一次元、二次元の結果については投稿準備中である。

b) これらの磁性体では、磁気構造が配位子の分子設計で変換可能で、また明確な磁気構造を持つことや、磁

性体として修飾が極めて容易である特徴を持つ。この利点を利用して、ナノスケールの磁性体研究のプロトタイプとして、ニッケルを選移金属イオンとして含む 1,3-bis(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)benzene のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体を合成した。この場合ニッケルは $S=1$ のスピン量子数を持ち、ニトロキシド基と反強磁性的に相互作用すると考えられるため、このような磁性体ではマンガンの架橋部分が、一次元のフェリ磁性鎖を形成し、ニッケルイオンで架橋された部分で磁気相互作用が切断された磁性体が構築されることになる。この場合ニッケルの濃度を変えることにより、マンガンイオン部分のフェリ磁性鎖のコリレーション長を変えることが可能である。この考えに従い、ニッケルを 10%~30% 含む錯体を合成し、磁気測定を行った。交流磁化率の測定では、周波数依存が見られた (Fig. 1)。この原因は、現在のところ明らかではないが、ナノスケール磁性体に特徴的に見られるスピン磁気モーメントのブロッキングによるものであろう。この研究については今後 ESR 等によって、明らかにしてゆく予定である。

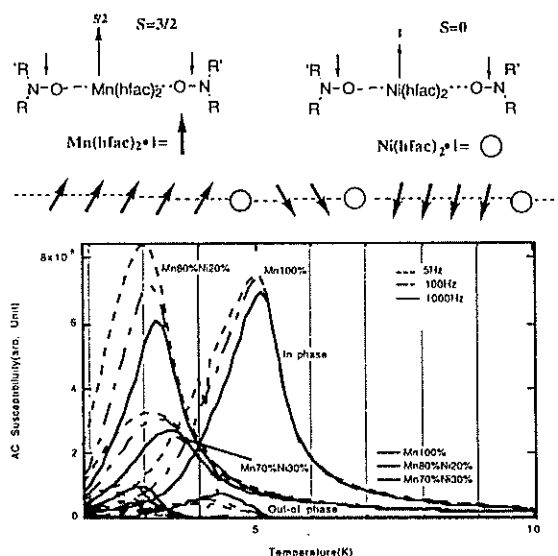
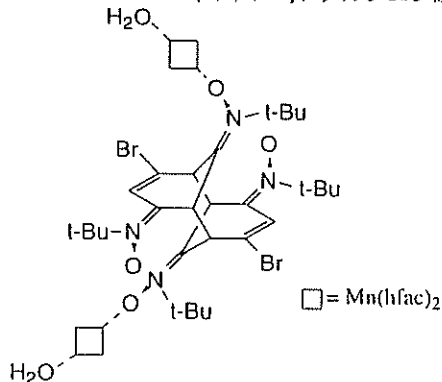


Fig. 1. 1,3-bis(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)benzene のニッケル含有マンガンヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体における交流磁化率の温度変化と周波数依存性。

3) 新しい機能性配位子の開発

5-bromo-1,3-bis(*N-tert-butyl-N-oxyamino*)benzene のマンガンヘキサフルオロアセチルアセトナト錯体を合成する

際、急速に結晶化させると上記に示した、黒色の一次元の分子磁石が得られる。ところがゆっくり数日かけて結晶化させると、淡黄色の常磁性結晶が得られる。このものの X 線結晶構造解析を行ったところ、以下に示すような、トリシクロ[5,3,1,1^{2,6}]ドデカジエン誘導体



分子を含む結晶であることが分かった。このトリシクロ[5,3,1,1^{2,6}]ドデカジエン誘導体は有機分子の構造として、極めて異常なものであるだけでなく、非常に大きな分子内歪みを有するため、極めて特異的な物性を示す可能性がある。この分子を単離し、UV 測定を行っ

たところ、室温程度の温度で徐々に、もとのピラジカルに変化してゆく様子が見られた。この変化は、光照

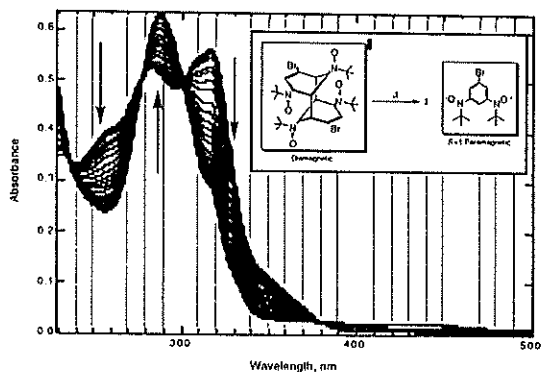


Fig.2 トリシクロ[5,3,1,1^{2,6}]ドデカジエン誘導体の 20°CにおけるUVスペクトルの経時変化

射によっても起こると考えられ、このものを錯体構築に用いた場合、温度や光照射によって磁気的に変化する機能性磁性体が構築できる可能性がある。この分子については、投稿準備中であり、このものを用いた分子磁石の構築については、今後継続して研究を進めてゆく。

1. Katsuya Inoue and Hiizu Iwamura, Spontaneous Magnetization in a 2 : 3 Complex Formed by 3,4',5'-Tris(*N*-oxy-*tert*-butylamino)hiphenyl and Manganese(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) *Adv. Mater.*, 8, 73 (1996)
2. Katsuya Inoue, Takashi Hayamizu, Hiizu Iwamura, Daisuke Hashizumca and Yuji Ohashi, Assemblage of the Electron Spins of the Organic Trinitroxide Radical with a Quartet Ground State by Means of Complexation with Paramagnetic Transition Metal Complexes. A Molecule-Based Magnet with Three-Dimensional Structure and High T_c of 46 K, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1803 (1996)
3. H. Iwamura, K. Inoue and T. Hayamizu, High-spin polynitroxide radicals as versatile bridging ligands for transition metal complexes with high ferri/ferromagnetic T_c , *Pure Appl. Chem.*, 68, 243 (1996)
4. Hiizu Iwamura, Katsuya Inoue, Noboru Koga, and Takashi Hayamizu, Assemblage of Organic Polyradicals With the Aid of Magnetic Metal Ions and Ordering of Their Spins in Macroscopic Scales, Olivier Kahn Ed. Magnetism: A Supermolecular Function, *NATO ASI Series*, C484, 157

(1996)

5. Katsuya Inoue, and Hiizu Iwamura, Magnetic Characterization of One-dimensional Molecule-based Metamagnet made of Mn(II)(hfac)₂ and 1,3-Bis(*N*-oxy-*tert*-butylamino)benzene., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 286, 133 (1996)
6. Katsuya Inoue and Hiizu Iwamura, FERRIMAGNETS MADE BY ASSEMBLING HIGH-SPIN ORGANIC POLYRADICALS BY MEAN OF COMPLEXATION WITH MAGNETIC METAL IONS. VII. ONE-DIMENSIONAL CHAINS MADE BY AN ALTERNATING ARRAY OF Mn(II)(hfac)₂ AND 1,3-BIS(*N*-OXY-*tert*-BUTYLAMINO)BENZENES, *Proc., Mater. Res. Soc.*, 413, 313 (1996)
7. Ashot S. Markosyan*†, Takashi Hayamizu, Hiizu Iwamura and Katsuya Inoue*, Study of Magnetization and Magnetic Anisotropy of the Organometallic Complex Between the Trinitroxide Radical and Bis(Hexafluoroacetylacetonato) Manganese(II), *J. Phys.*, 投稿中