論　文　内　容　要　旨

(NO. 1)

氏　　名	守田 峻海	提出年	平成 27 年
学位論文の 題　　目	ランタノイド(III)–フタロシアニン単分子磁石の特性向上を目指した 分子設計及び溶液中核磁気共鳴による単分子磁石特性の評価		

論　文　目　次

第 1 章　序論

第 2 章　ランタノイド(III)–フタロシアニン積層型錯体の分子設計・合成・結晶構造

第 3 章　ランタノイド(III)–縮環フタロシアニン積層型錯体の単分子磁石特性

第 4 章　ランタノイド(III)–フタロシアニン積層型錯体の溶液中 NMR 測定による
単分子磁石特性の評価

第 5 章　ランタノイド(III)–縮環フタロシアニン単分子磁石の micro-SQUID 測定

第 6 章　本論文の総括

本研究では、Ln^{III}–フタロシアニン積層型錯体について、その単分子磁石特性を向上させる分子設計を検討するとともに、これまでに報告がなかった、溶液中核磁気共鳴と単分子磁石特性の関連性を議論することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的を述べた。

合成可能なランタノイド系単分子磁石の中では、Ln^{III}–フタロシアニン単分子磁石はかなり大きなスピン反転のエネルギー障壁を持っており、化学的安定性もよいため盛んに研究が行われている。フタロシアニンの研究の歴史は長く、フタロシアニン配位子自体の分子設計は多数報告されている。しかしながら、それらを単分子磁石の合成に用いている例はそれほど多くない。よって、配位子であるフタロシアニンを適切に設計しランタノイドイオンと組み合わせることで、その単分子磁石特性を向上させる余地はあるものと考えられる。本研究では、Ln^{III}–フタロシアニン double-decker 型錯体を構成単位とし、エネルギー障壁・緩和時間・磁気ヒステリシスを示す温度など、単分子磁石の基本的性能を向上させることを研究の目的とした。また、最近の当グループの研究から、室温付近では常磁性体である Ln^{III}–フタロシアニン積層型錯体について、溶液中での NMR スペクトルの解釈が可能であることが示されている。現在のところ、単分子磁石における溶液中での NMR 測定はほとんど報告例がない。その理由としては、化合物内の不対電子に起因するシグナルの大きな常磁性シフトにより、その解釈が難しくなるためだと思われる。一方で、反磁性の化合物であれば NMR 測定は日常的に行われているもので、化合物の構造決定の際の有力な手段であることは言うまでもない。本研究では、簡単・迅速に測定できる溶液での NMR 測定が単分子磁石の構造決定や単分子磁石特性を調べる一つの方法論として確立することをもう一つの目的とした。

第 2 章では、ランタノイド(III)–フタロシアニン積層型錯体の単分子磁石としての性質を向上させるための分子設計の指針と合成法を述べた。

2006 年には、二つのフタロシアニンがつながった縮環フタロシアニンの合成が報告されている。縮環フタロシアニンは配位サイトを二つ持っており、配位サイトが一つの従来のフタロシアニンと組み合わせることにより、これまでに報告されているフタロシアニン積層型錯体とは異なる金属間距離・電子状態を持った錯体を合成することに成功した。縮環フタロシアニンを用いた積層型錯体は 5 層・3 層積層型錯体について合成に成功しており、放射光を用いて結晶構造解析を行うことができた。

第 3 章では、合成した縮環フタロシアニン積層型錯体の単分子磁石特性を述べた。

縮環フタロシアニンを用いる分子設計により、Tb^{III}–縮環フタロシアニン積層型 4 核錯体**[Tb_4]**を合成しその磁気特性を明らかにした。分子内の Tb^{III}イオンには 2 種類の磁気双極子相互作用があり、(Tb1–Tb2, Tb1'–Tb2')、4 つのテルビウムイオンは強磁性的に相互作用していた。縮環フタロシアニン部分の磁気双極子相互作用は Triple-decker の部分と比べて非常に弱いため、基本的には磁気特性は Triple-decker 型錯体と似ている。またこの結果は、Tb^{III}–フタロシアニン系単分子磁石において、磁気双極子相互作用が単分子磁石挙動を大きく変化させるためには、1.2 nm よりも近い Tb^{III}イオンの空間的配置が重要であることを示唆している。また、適切に合成経路を設計することで double-decker 型錯体を連結した錯体**[Tb_2]**

を合成した。本錯体はビラジカル種であり、分子内には *f–f*, *f–*π, π–π 相互作用が存在する。交流磁化率測定では、単分子磁石に特徴的な磁化率の周波数依存性が観測され、単分子磁石特性は $\Delta E = 588\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-12}$ s と見積もられた。磁化の磁場依存測定(*M–H* プロット)では、1.8 K において 0 T 付近でもヒステリシスループが閉じていないことから、基底状態でのトンネリングによる磁化緩和が抑制されていることが示唆された。このヒステリシスループは 20 K においても保持されていることが明らかとなった。これは単分子磁石の中でも最も高い温度である。同じ 2 核錯体である $Tb_2(obPc)_3$は、$\Delta E = 230\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-10}$ s の単分子磁石であり、1.8 K においても磁気ヒステリシスを示さない。よって、この二つを比べると**[Tb$_2$]**の方がよい単分子磁石であるということが示唆された。

第 4 章では、合成した単分子磁石を用いて溶液中での NMR 測定について詳細な解析を行った。

単分子磁石を特徴づけるパラメーターを求めるためには、SQUID による磁化率測定や ESR などが一般的に用いられてきたが、溶液中の NMR 測定などの単純なものに関する研究はほとんどされてこなかった。溶液中 NMR 測定のアドバンテージは、サンプルを溶媒に溶かして測定装置に入れるだけという簡便さと、^{1}H NMR ならば、スペクトルを記録する時間が数分と非常に迅速であるということである。加えて、分子の磁気異方性が室温付近でも常磁性シフトとして反映されてくることである。これは SQUID による粉末サンプルを用いた磁化率測定からは実現できないことである。本研究では常磁性シフトの解析を通して分子の磁化率異方性テンソルを計算し、磁化率測定から得られたスピン反転に関するエネルギー障壁(Δ*E*)と比較した。NMR から得られた磁化率異方性テンソルのアキシャル成分(χ_{ax})と Δ*E* の起源はどちらもゼロ磁場分裂(配位子場分裂)であり、測定する温度領域は違えど一分子そのものの性質を表している。本研究では、**[Tb$_2$]**と既報の $Tb_2(obPc)_3$の分子内において、金属イオンとの相対的な位置関係が非常に似ているプロトンに注目することにより、NMR から得られる磁化率異方性のアキシャル成分(χ_{ax})と単分子磁石のスピン反転のエネルギー障壁 Δ*E* の相関を見出すことができた。このように、常磁性化合物である単分子磁石においても溶液中の NMR 測定から得られる情報は非常に多く、単分子磁石を解析する一つのツールとなりうる可能性を示した。

第 5 章では、合成した単分子磁石を用いて micro-SQUID 測定から得られた磁気特性を報告した。

micro-SQUID による磁化測定は、5 K から 30 mK までの極低温で行うことができるため、単分子磁石の量子的な本質を観測することができる。Tb^{III}–, Dy^{III}–縮環フタロシアニン錯体の一連の micro-SQUID 測定からは、縮環フタロシアニン部位の磁気双極子相互作用は弱いものの、低温における単分子磁石特性には影響を及ぼすことが明らかになった。また、**[Tb$_2$]**の分子内には、*f–f* 相互作用のほかに *f–*π 相互作用が存在する。現時点で、*f–*π 相互作用を含む単分子磁石の micro-SQUID 測定に関する報告はほとんどなく、Ln^{III}–フタロシアニン系単分子磁石の *f–*π 相互作用が単分子磁石の基底状態に及ぼす影響は未だ明らかになっていない。本系においては、過去の報告にもあるように *f–*π 相互作用が単分子磁石に良い影響を及ぼすということが実験的明らかになったので、今後、最も単純な中性ラジカル体の Double-decker 型錯体を含めて測定を進めていく必要があると考えている。

第 6 章では、本論文の総括を述べた。

単分子磁石はその名の通り、単一分子でスピンの方向を固定でき、磁石のように振る舞う物質である。一分子の大きさは、例えば本研究で注目した Double-decker 型錯体であれば 1–2 nm であり、究極に小さな磁石と言ってもよいだろう。一分子が磁石として働くということは、例えば、高密度記憶媒体に応用できる可能性もあるし、その量子性に注目すれば量子コンピューターなどへの応用が可能であり、現在すでに研究を行っているグループもある。単分子磁石は、磁石としての性質を持ちながらスピンの量子性が現れる非常に興味深い物質群であり、電子の電荷とスピンの性質を利用したスピントロニクスの研究対象として盛んに研究が行われている。一方で、単分子磁石として動作する温度はかなり低いのが現状である。磁気ヒステリシスが保持される温度という観点からは、本研究において合成された**[Tb$_2$]**は 20 K 程度である。また、交流磁化率がの虚部がピークを与える温度は、**[Tb$_2$]**で 50 K 程度とこれまでの単分子磁石に比べれば高い温度となっているものの、残念ながら液体窒素温度には届かなかった。つい最近では、液体窒素温度以上で動作する単分子磁石の理論的予測が提唱されているが、実際に合成･単離されるまでには至っていない。従って、化合物の合成と実験的検証が急務である。本研究では、合成した単分子磁石の迅速･簡便な評価手法として、新たに溶液中の核磁気共鳴分光法を詳細に検討した。溶液中の核磁気共鳴分光は広く普及しており、誰でも簡単に測定することができる。また、空気中で不安定な化合物に関する測定法も確立されている。そういった観点から、溶液中核磁気共鳴を、単分子磁石を評価する手法として確立することができれば、合成から単分子磁石特性の評価というプロセスにかかる時間が大幅に短縮され、新たな単分子磁石を合成し、評価する際の一助になると考えている。本研究ではその第一歩として、単分子磁石特性が確かに NMR スペクトルに反映されていることを示すことができた。今後、単分子磁石のみならず、様々な磁性材料に関しても積極的に NMR 測定を行うことで、単なる構造解析にとどまらず、磁気物性を評価するツールにできる可能性がある。

論文審査の結果の要旨

本論文では、単分子磁石特性を示すランタノイド(III)–フタロシアニン積層型錯体について、配位子の設計により単分子磁石特性を向上させる分子設計が述べられている。また、これまでに研究がほとんど行われてこなかった単分子磁石の溶液中での核磁気共鳴分光法が、単分子磁石特性を調べる新たな手段として使える可能性があることが示されている。

第 1 章では、本研究で注目しているランタノイド(III)–フタロシアニン積層型錯体に関して、これまでに報告されている磁気特性などを総括し、次に、本研究の目的が述べられている。

第 2 章では、縮環フタロシアニンを用いた分子設計について述べられている。縮環フタロシアニンを用いることにより、分子内の金属間距離や電子状態を調節することができ、2 又は 4 核錯体で中性のものやビラジカル錯体を合成することに成功している。

第 3 章では、縮環フタロシアニン積層型錯体の単分子磁石挙動が述べられている。縮環フタロシアニンを用いることにより、電子状態や金属間距離が変化し、概して、単分子磁石挙動が向上するということが磁化率測定の結果から示されている。また、磁化率測定と合わせて、理論計算や結晶構造との相関が述べられており、縮環フタロシアニンを用いる分子設計の優位性が示されている。

第 4 章では、合成した化合物の溶液中での核磁気共鳴分光に関する詳細な解析が述べられている。縮環フタロシアニンを用いる分子設計によって、既報のフタロシアニン積層型錯体との比較が可能であった。それらの常磁性シフトを比較することにより、室温付近の測定でも単分子磁石特性が常磁性シフトとして反映されていることが示された。これは、単分子磁石に関する研究の中で、簡単・迅速に単分子磁石特性を評価できる新たな測定手法を開発するという観点から、非常に重要な知見である。

第 5 章では、合成した単分子磁石の極低温での micro-SQUID 測定の結果が述べられている。合成された錯体の一つは、緩和時間が数千秒のオーダーであり、これは、f 電子系単分子磁石の中でも非常に長いものである。ここからも、本研究で提案されている分子設計の優位性が示されている。

第 6 章では、本論文の総括が述べられている。縮環フタロシアニンを用いた分子設計と、単分子磁石特性を測定する手段としての溶液中の核磁気共鳴分光の将来の展望が述べられている。

以上の内容は、論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって，守田 峻海 提出の博士論文は，博士（理学）の学位論文として合格と認める。