

氏 名 沼田 陽平

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1024 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Magnetic Properties of Low-Dimensional Molecule  
-based Magnets Consisting of Transition Metals and  
Organic Radicals

論文審査委員	主 査 教授	薬師 久彌
	助教授	田中 晃二
	助教授	中村 敏和
	助教授	米満 賢治
	教授	井上 克也（広島大学）
	教授	野尻 浩之（東北大学）

Molecule-based magnets have been investigated for several decades, because not only their molecular structures but also crystal structures can be controlled. For example, a lot of compounds consisting of the magnetic metal ions bridged by the polydentate ligands, such as metal complexes and high spin organic radicals are reported. These compounds have various dimensions from zero to three dimensional networks. In these materials, some low dimensional magnets show interesting magnetic properties. For example, single molecule magnets and single chain magnets show unique magnetic hysteresis and relaxation properties based on their molecular structures and single ion magnetic anisotropies. So we try to construct and study low dimensional molecule-based magnets using of highly magnetically anisotropic Co(II) ion and bisnitroxide radicals as bridging ligands.

Another useful features of such materials, multifunctional materials can be constructed by using the functionalized molecules. For example, some materials, which have magnetism and conductivity, optical properties are cited.

On the other hand, chiral or non-centrosymmetric magnets are expected to show interesting and novel physical properties. In such asymmetric structural compounds, electronic dipole fields stabilize ferroic Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interactions. Results of these situations, the chiral magnetic structures are expected. Many chiral structural molecule-based magnets by means of the structural chirality inducing from chiral substituents are prepared. But one dimensional chiral magnets are still rare. And there are no reported about the magnetic interaction between Co(II) ion and nitroxide radical. Then first, he synthesizes and studies for simple Co(II) complex in chapter 2. Next, in chapter 3 and 4, he reports magnetic properties of one dimensional chiral structural molecule-based magnets.

He prepared new paramagnetic cyclic dimer  $[\{\text{Co}(\text{hfac})_2\} \cdot \text{BNO}^{\text{tBu}}]_2$  (hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate,  $\text{BNO}^{\text{tBu}} = 1,3\text{-bis}(N\text{-}t\text{-butyl-}N\text{-oxylamino})\text{-}5\text{-}t\text{-butylbenzene}$ )(1) by the reaction between  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  ( $S = 3/2$ ) and bisnitroxide radical:  $\text{BNO}^{\text{tBu}}$  ( $S = 1$ ). Here, hfac is hexafluoroacetylacetonate. In chapter 2, he reports preparation, crystal structure and magnetic properties of 1. The compound constructed by two pairs of  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  and  $\text{BNO}^{\text{tBu}}$  and has cyclic dimer structure of two  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  units bridged by two  $\text{BNO}^{\text{tBu}}$  radicals. This compound was paramagnet in all temperature regions. The estimated curie constant,  $C$  was 2.162 (emu K/Oe mol) from the fitting of temperature dependences of  $1/\chi_m$  values using Curie-Weiss equation and  $g_{\text{eff}}$  value of 2.854 was obtained from the equation of  $C = 0.125(g_{\text{eff}})^2 S(S+1)$ . And the high temperature limit magnetization values estimated from room temperature data was  $5\mu_B$  and this value is further small than theoretical value  $10\mu_B$ . This result indicates that 1 has very strong antiferromagnetic interaction between Co(II) and nitroxide radical. From these results, though this cyclic dimer was paramagnet, Co-radical system has strong intramolecular magnetic interactions and high magnetic anisotropies from  $1/\chi_m$  vs  $T$  data.

In chapter 3, he describes about preparation, crystal structure and magnetic properties of novel chiral molecule-based magnet:  $[\text{Co}(\text{hfac})_2] \cdot \text{BNO}^*$  ( $\text{BNO}^* = 1,3\text{-bis}(N\text{-}t\text{-butyl-}N\text{-oxylamino})\text{-}5\text{-}1'\text{-methyl-}1'\text{-}\{2''\text{-}(S)\text{-methylbutoxy}\}\text{ethylbenzene}$ ) (2). This compound is consisting of Co(II) ions and the chiral bisnitroxide radicals:  $\text{BNO}^*$ . This compound forms one dimensional alternate helical chain structure with  $R$ -helicity. Space group of 2 is chiral  $P1$  (No. 1). Intrachain Co-Co distances are 8.709 and 8.721 Å and the nearest interchain Co-Co

distance is 10.704 Å. Resulting this, intrachain magnetic interactions may be much stronger than interchain ones. Temperature dependences of the  $\chi T$  values have a minimum at 220 K and this is indicative that this material displays ferrimagnetic alignment within one dimensional chain. This compound has two magnetic phase transitions. These magnetic phases are paramagnetic (Para) phase above 20 K, antiferromagnetic (AF) phase (20–4 K), and field induced ferrimagnetic (FiFi) phase below 4 K. At 20 K, three dimensional AF magnetic ordering achieved and below this temperature, this material shows spin flip transition. At 4 K, the crossover from three dimensional Heisenberg type AF state to three dimensional Ising type AF state is occurred. In FiFi phase, this material shows large coercivity (ca. 2.5 T at 2 K) and its saturated magnetization value at of 1.16  $\mu_B$ . This value is slightly larger than expected value of 1  $\mu_B$  ( $3/2 - 1 = 1/2$ ). This is supposed by the influence of magnetic anisotropy of Co(II).

In 1999, preparation, crystal structure and magnetic properties of first chiral molecule-based magnet:  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot \text{BNO}^*$  (3) were reported by Kumagai et. al., (*Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1601.). This compound has one dimensional chain structure with *R*-helicity and chiral space group (*P1*, No.1). This is metamagnet ( $T_N = 5.4$  K) and spin flip is occurred at around 500 Oe at 2 K in powder sample. Its saturated magnetization value is 2.7  $\mu_B$  at 2 K and this value corresponds to expected value of 3  $\mu_B$  ( $5/2 - 1 = 3/2$ ). This compound has been expected that interesting magnetic properties based on the influence of chirality may be observed in single crystal.

He succeeded to grow large single crystal of 3. In chapter 4, he reports magnetic properties of single crystal of 3 and constructs its magnetic structure model. Normally, in the single crystal of metamagnets and antiferromagnets, magnetization curves show the angular dependent behaviors. These behaviors depend on the direction of applying magnetic field and spin direction. If applied magnetic field and spin direction are parallel ( $H_{\parallel}$ ) below  $T_N$ , spin flip transition is observed (easy axis). On the other hand, if applied magnetic field and spin direction are perpendicular ( $H_{\perp}$ ), magnetization values increase gradually and saturate (hard axis). But this compound shows spin-flip transition in all crystallographic axes. This is indicative that this compound has antiferromagnetic multisublattices. From the magnetization measurements of single crystal of 3, The calculated angles of total spin components from crystallographic axes and the magnetic spin structure of 3. From these results, it is indicative that this compound has antiferromagnetic multisublattices and the magnetic structure is constructed by the influence of chirality.

In conclusion, the author prepared and studied some molecule-based low dimensional magnetic systems. In the discrete cyclic dimer 1 indicates Co-radical system has strong intramolecular magnetic interactions and strong anisotropy. In the basis on these results, the author prepared Co(II) and chiral triplet bisnitroxide based one dimensional magnet 2. This compound show remarkable magnetic properties based on its strong anisotropy and low dimensionality. Finally, from the magnetic measurements of single crystal of Mn based chiral structural magnet 3, the author revealed its interesting magnetic behaviors and calculated its magnetic structure. He revealed that this novel magnetic structure is considered of the cooperation with magnetic property and structural chirality.

## 論文の審査結果の要旨

分子磁性体の合成とその物性の研究は分子性固体の主要研究分野のひとつである。本論文は、分子磁性研究の中の高スピン有機ラジカルと遷移金属イオンの自己集合組織化を用い、低次元分子磁性体の合成とその物性の研究に関するものである。本論文では、異方性の大きなコバルト2価イオン、異方性の小さなマンガン2価イオンを含む錯体をそれぞれ合成し、比較している。それぞれの磁性は、遷移金属イオンの磁気異方性を反映したものになっており、その原因を明らかにしている。磁気異方性の小さなマンガンイオンを用いた系では、イオンの異方性が小さいため、キラル配位子の影響が出て、特殊な磁性を示した。この原因についても考察を試みている。

本論文は5章よりなり、第一章は分子磁性体の基礎知識、キラルおよび対称心を持たない磁性体に関する基本的な事柄、キラル分子磁性体の設計に関すること、低次元磁性体に関する基礎知識について記述している。第二章では、三重項1,3-ビス(N-t-ブチル-N-オキシアミノ)ベンゼンとビスヘキサフルオロアセチルアセトナトコバルトの環状ダイマーの合成、構造および磁性に関する報告を行っている。この環状ダイマーは高温域では、常磁性であり常磁性ダイマーの計算式によりフィッティングを行い、基本的物理量を求めている。第三章では三重項キラルビスニトロキシドラジカル(1,3-ビス(N-t-ブチル-N-オキシアミノ)-5-(1'-メチル-1'-{2'-}-S)-メチルプトキシ}エチル)ベンゼン)とビスヘキサフルオロアセチルアセトナトコバルトの一次元錯体の合成と構造および磁性について述べている。この錯体はキラル置換基の不斉誘導により、結晶空間群がP1のキラル空間群になっている。また結晶構造解析より、キラルビスニトロキシドラジカルとコバルトイオンが交互につながった一次元鎖からなっていることを明らかにした。この錯体について様々な磁気測定を行い、ニトロキシドラジカルとコバルトイオンが反強磁性的に相互作用し、一次元フェリ磁性鎖になっていること、約20Kで三次元反強磁性移転すること、4K付近に別の転移様現象があることを明らかにした。全体の磁性像を磁気相図を構築することで明らかにした。また4K付近の現象を明らかにするため交流磁化率の測定解析を行うことにより、コバルトイオンのスピンの周波数依存を示すことが明らかにされ、コバルトイオンのハイゼンベルグタイプスピンからイジングタイプスピンへのクロスオーバーがこの現象の原因になっていることを明らかにした。このことはコバルト2価イオンが持つ大きな磁気異方性によると結論づけられた。第4章では第三章と同じ三重項キラルラジカルとビスヘキサフルオロアセチルアセトナトマンガンとの一次元錯体の合成と構造および磁性について述べている。この錯体はコバルト錯体同様の構造を取っており、結晶空間群も同じP1のキラル空間群であった。この錯体の単結晶について様々な磁気測定を行い、メタ磁性体のスピントリップ転移が全ての軸で観測された。スピントリップ磁場と磁化の変化量より、トータルスピンの方向を決定した。その結果、この磁性体のトータルスピンは一般の磁性体と異なり、どの結晶軸とも一致しない一般方向をとっていることが明らかになった。このトータルスピンの異常な傾きについて、キラル空間群から消滅しないジアロシンスキーモリヤ相互作用で説明した。

以上のように沼田陽平氏は、1,3-ビスニトロキシドベンゼン誘導体の遷移金属イオンからなる低次元磁性体の合成に成功し、その磁性および原因について明らかにした。特にニトロキシドラジカルのコバルト錯体は、初めての合成成功例である。コバルト錯体の磁性では、ハイゼンベルグタイプスピンからイジングタイプスピンへのクロスオーバーが有力視される初めての例である。本研究は分子磁性体における重要な研究であり、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。