

「ランタノイド(III)多核錯体のキラル磁性—発光ダイナミクス」

兵庫県立大学 大学院理学研究科

高原 一真

1 研究の背景と目的

ランタノイドは周期表の下部に位置する金属元素群であり、4f 軌道に由来する大きなスピン-軌道相互作用により、特徴的な磁性と発光性を示すことが知られている。近年、キラリティを持つ分子構造によって、これらの物性に対称性の破れを付与することで、医療や工学など多岐にわたる分野での新材料創出が期待されている。

本研究では、ランタノイド(III)を中心とするキラル多核錯体を合成し、4f 電子軌道のスピン-軌道相互作用に由来する、特徴的で優れた単分子磁石 (Single-Molecule Magnets; SMMs) および円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence; CPL) の協奏的かつ選択的な発現を目指す (Fig. 1)。

特に、複数のランタノイド(III)を有機配位子によって連結した多核構造を構築することで 4f-4f 相互作用を導入するとともに、遷移金属を架橋的に組み込んだ 3d-4f ヘテロ多核系にも展開し、磁気発光特性の高度化および多様化の両方に挑戦する。

さらに、電子状態および分子軌道について実験的・理論的に解析し、SMMs および CPL 特性を大幅に向上させる新しい分子設計指針を確立し、次世代の研究指針を新たに打ち立てる。

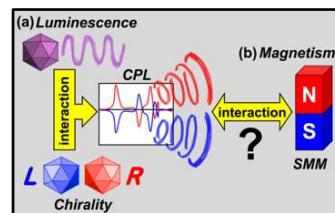


Fig.1 キラル磁性—発光相互作用.

2 研究方法・研究内容

総括的な分子設計戦略

本研究では、高輝度 CPL と長寿命 SMMs を実現するため、アンテナ配位子と架橋配位子を組み合わせたキラル多核ランタノイド(III)錯体を設計する。

ランタノイド(III)は 4f-4f 遷移の禁制性により光吸収が弱いため、光吸収能の高い芳香族アンテナ配位子を導入し、電荷移動遷移 (CT) を介した配位子から 4f 軌道へのエネルギー移動によって高効率発光を誘起する設計を行った。本研究では、 β -ジケトン部位を有するキラルアンテナ配位子 *D/L*-(trifluoroacetyl)camphor (Htfac) (Fig.2a) などを用い、発光増強とキラリティ導入を同時に達成することを検討する。

架橋配位子として *o*-vanillin (Fig.3a) を用いることで金属中心間を効果的に連結し、4f-4f および 3d-4f 多核構造を容易に構築することで、金属間相互作用の構築とその制御を試み、SMMs としてのスピン反転に対する長寿命化と磁気モーメント自体の増強を図る。さらに、配位子の組み合わせを多様に変化させることで、核数と構造柔軟性の制御も可能であるため順に検討する。

以上のように本研究では、当初計画していた分子設計指針から大きく分岐・発展させ、次項で示すように、3点の重要な新規ランタノイド(III)錯体カテゴリーの創製、およびいくつかの物性開拓に成功したので紹介する。

3 研究成果

[1] アニオン性キラル 4f 単核錯体 (異種複合結晶化を目指して)

キラルアンテナ配位子 *D*-または *L*-(trifluoroacetyl)camphor (Htfac) を (Fig.2a)、アミン系塩基である piperidine (pip) により脱プロトン化した後、種々のランタノイド(III) 塩 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{and Dy}$) を導入することで、キラル単核ランタノイド(III)錯体 (*D,D,D,D*)- および (*L,L,L,L*)-(pipH)[Eu(tfac)₄] を合成し、単結晶として単離することができた。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析により、[Ln(tfac)₄]⁻ 型の一価アニオン性分子錯体であり (Fig.2b)、tfac⁻ のみからなる完全分子性ランタノイド錯体としては初めての例である。Eu^{III} 錯体では、4f 準位に由来する高輝度かつシャープな発光が観測され、固体および溶液の両状態で安定な発光特性を示した (Fig.2c)。これらの結果から、キラルアンテナ配位子 tfac⁻ が有効に作用しており、固体・溶液双方での高輝度 CPL の発現が期待される。さらに、本錯体は分子性アニオン錯体であることから、適切なカチオン性の Tb^{III} や Dy^{III} 錯体と共結晶化することで、異種ランタノイド複合結晶の構築が可能となる。以上のように、本成果は CPL 特性と SMMs 特性を併せ持つ新規複合分子材料への展開が期待できる基礎として重要な成果となった。今後はこれらの成果を含めて論文執筆を予定する。なお、磁化率測定では、本学の山口 明 准教授に、発光測定および CPL 測定の検討では、近畿大学の今井 喜胤 教授にご助力いただいた。構造解析では SPring-8 (BL02B1) を活用した。

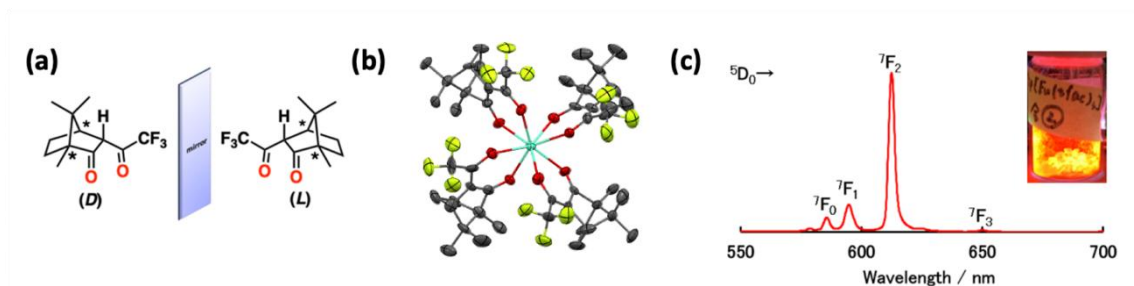


Fig.2 (a) *D/L*-(trifluoroacetyl)camphor (Htfac) の分子構造. (b) 単結晶 X 線構造解析から得た (*D,D,D,D*)-[Eu(tfac)₄]⁻ の分子構造. (c) (*D,D,D,D*)-(pipH)[Eu(tfac)₄] の固体 4f 発光スペクトル.

[2] キラル 4f 四核錯体

(4f-4f 相互作用による SMMs 構築に成功)

架橋配位子として、(R,R)/(S,S)-cyclohexanediamine と *o*-vanillin から得られるキラル配位子 (R,R)/(S,S)-H₂L を設計し (Fig.3a)、Tb^{III} および Dy^{III} 塩と反応させることで、ホモキラルなランタノイド多核錯体の構築を試みた (Fig.3b)。配位子 4 当量とランタノイド(III)塩 4 当量を用いる合成において、種々の対アニオンを組み合わせることで分子設計の柔軟性を持たせつつ検討した。いずれも単結晶 X 線構造解析には至らなかったものの、赤外分光スペクトル、元素分析、拡散反射スペクトルなどの各種物性測定から、配位子の金属中心への結合による錯形成が確認できた。

さらに、磁化率測定では原料の Tb^{III} および Dy^{III} 無機塩のおよそ 4 倍に匹敵する温度依存性が明瞭に観測されたことから (Fig.3c)、*o*-vanillin 部位による架橋配位が有効に働き、四核ランタノイドコアが形成されていることが示唆された。したがって、長寿命かつ高磁気モーメントを持つ SMMs 特性の発現が期待される。本成果は当初想定していた二核系を超え、四核ランタノイドクラスターの構築に発展した点で重要であり、今後は交流磁化率測定を通じて SMMs 特性の詳細な評価を進める予定である。なお、磁化率測定では、本学の山口 明准教授にご助力いただいた。

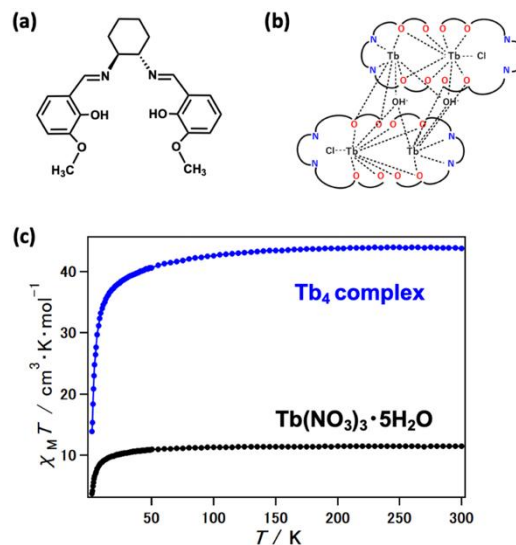


Fig.3 (a) (S,S)-H₂L の分子構造. (b) 予想される Tb^{III} 四核錯体の分子構造. (c) Tb^{III} 四核錯体の磁化率の温度依存性プロット.

[3] 3d-4f 二核錯体 (架橋構造の効果検証と SMMs の高性能化に成功)

3d-4f 相互作用を利用した磁性機能の高度化を目指し、反磁性の亜鉛(II)とランタノイド(III) (Tb, Dy) を組み合わせた新規 3d-4f 二核錯体の構築を検討した。配位子として、1,1,1-tris(aminomethyl)ethane (tame) と *o*-vanillin から得られる三脚型配位子 H₃L を設計した (Fig.4a)。なお、本研究では錯体合成に先立ち、前所属の岡山大学から続く研究を発展させ、液体アンモニア-エタノール系を用いた tame の新規かつ簡便な合成法を開発し、学術論文として報告した [*J. Org. Chem.* **90**, 9629 (2025)]。得られた H₃L を用い、Tb^{III} および Dy^{III} の酢酸塩との適切な当量条件を検討することで、新規錯体の合成に成功した (Fig.4b)。

単結晶 X 線構造解析より、3d-4f 異種金属二核錯体 [Zn^{II}-Ln^{III}(HL)(μ-OAc)(OAc)₂] の組成であり、酢酸イオンが Zn^{II} と Ln^{III} を架橋する構造を有していた。交流磁化率測定を行ったところ明確な磁気緩和挙動が観測され、SMMs 緩和過程を帰属することにも成功した。特に、類似の非架橋型錯体と比較してスピン反転エネルギー障壁が数倍に増大しており [*Inorg. Chem. Front.* **7**, 4527 (2020)]、3d-4f 架橋構造の導入が磁気特性の向上に大きく寄与していることが明らかとなった (Fig.4c)。この要因として、Zn^{II}-Ln^{III} 間の架橋形成により 3d-4f 距離が約 0.1 Å 短縮され、d¹⁰ 金属中心の電子密度接近によりランタノイド中心の一軸磁気異方性が格段に増大した可能性が示唆される。

以上の成果は、架橋/非架橋型の類似錯体を直接比較することで、わずかな金属間距離の差異が SMMs 性能の大幅な向上をもたらすことを示した例であり、4f の多核化を超え、3d-4f 相互作用のみを利用したキラル分子磁性設計の新しい指針を提示するものである。本研究成果の一部は、第 18 回アジア結晶学連合国際会議 (AsCA2025) における講演で、Rising Star Award を受賞した。現在、これらの成果をまとめた学術論文の執筆を進めている。なお、磁化率測定では、本学の山口 明 准教授と奈良女子大学の梶原 孝志 教授にご助力いただいた。構造解析では SPring-8 (BL02B1) を活用した。

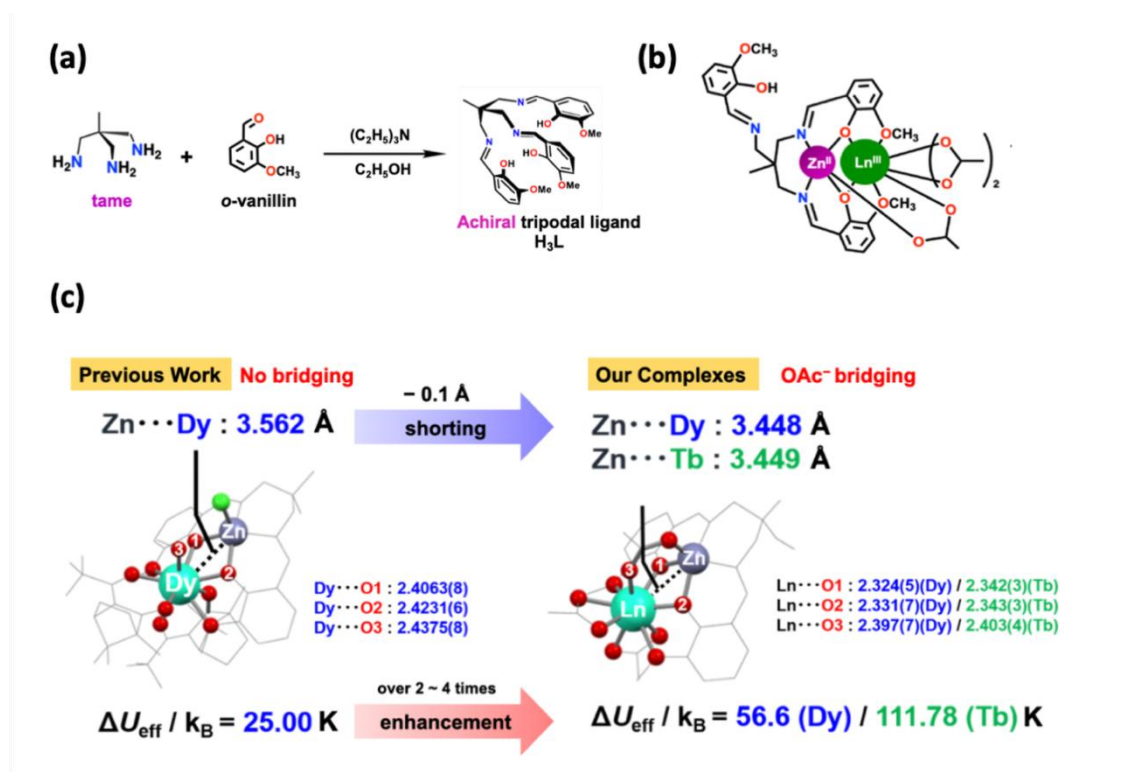


Fig.4 (a) tame と o-vanillin から合成される三脚型配位子 H_3L の分子構造. (b) $[Zn^{II}-Ln^{III}(HL)(\mu-OAc)(OAc)_2]$ 二核錯体の分子構造. (c) $Zn^{II}\cdots Ln^{III}$ 架橋がもたらすスピン反転エネルギー障壁の増大.

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、キラルランタノイド錯体において、(複合化を目指した)単核系、4f 多核系、さらには 3d-4f 異種金属多核系へと段階的に分子設計を発展させることで、磁性と発光を協奏的に制御する新しい分子設計指針を確立した。特に、3d-4f 架橋構造の導入により SMMs のスピン反転エネルギー障壁が大幅に向上することを実証した点は、分子磁性材料の設計における重要な知見である。

これらの成果は、高密度情報記録材料、量子情報素子、磁気円偏光発光材料など次世代光・磁気機能デバイスへの応用につながる可能性を有しており、基礎化学から先端材料科学への波及効果が期待される。さらに、本研究で得られた「金属間相互作用と分子機能」の関連は、キラル分子磁性・発光材料の開発における新たな研究指針となり、今後の機能性材料創製の加速に寄与することが期待される。