

奨励金No.1484

# 自己組織化した多核錯体をもちいた高性能磁気冷凍材料の創出

志賀 拓也  
筑波大学 准教授

## Development of high-performance magnetic refrigeration materials based on self-assembled multinuclear complexes

Takuya Shiga,  
University of Tsukuba, Associate Professor



磁気冷凍は磁性体の磁気熱量効果を利用した冷凍技術である。本研究課題では、水素液化磁気冷凍システムに利用できる低次元軟磁性体の開発を目的として研究を行った。平面性が高く、堅固な多座配位子をもちいて、異種金属イオンを集積化することで、いくつかの異種金属多核錯体を得ることに成功した。これらの磁気測定の結果、金属イオン間に強磁性的相互作用が働いていることがわかり、比較的大きな磁気エントロピー変化を示すことが明らかとなった。

Magnetic refrigeration is a refrigeration technology that uses the magnetocaloric effect of magnetic materials. In this research project, we aimed to develop low-dimensional soft magnetic materials that can be used in hydrogen liquefaction magnetic refrigeration systems. Several hetero-metallic multinuclear complexes were successfully obtained by accumulating hetero-metallic ions with highly planar and rigid multidentate ligands. Magnetic measurements of these complexes revealed ferromagnetic interactions between the metal ions and relatively large changes in magnetic entropy.

### 1. 研究内容

#### 1.1 背景と概要

磁気冷凍は磁性体の磁気熱量効果を利用した冷凍技術であり、従来の気体冷凍技術と比べ、高いエネルギー効率を持ち、コンプレッサーなどの動力が少なく済むメリットがあるため、省エネルギー化の観点から注目を集めている。本研究課題では、水素液化磁気冷凍システムに利用できる低次元軟磁性体の開発を行うために、金属錯体の分子磁性研究の分子設計を利用し、大きな磁気モーメントを持つ磁気中心を近接配置させて、強磁性的に相互作用させた磁気クラスターを構築し、水素液化温度領域で作動する、分子性の磁気冷凍材料を開発することを目的として研究を行った。こ

のような分子性磁気冷凍材料は極低温での物質冷却に有利であり、水素や天然ガスなどの資源ガスの液化プロセスにおける気体圧縮技術を、磁気冷凍技術に置き換えることができるため、省エネルギー化に貢献することができる。

本研究では、堅固な多座配位子をもちいて、異種金属イオンを集積化することで、いくつかの異種金属多核錯体を得ることに成功した。これらの磁気測定の結果、金属イオン間に強磁性的相互作用が働き、比較的大きな磁気エントロピー変化を示すことが明らかとなった。

#### 1.2 実験

3d 金属イオンを選択的に取り込む配位サイトと

4f 金属イオンを選択的に取り込む配位サイトを形成する多座配位子をもちいて、効果的な磁氣的相互作用を示す 3d-4f 混合金属多核錯体を合成し、磁気測定によって磁気熱量効果を評価した。具体的には、図1に示す2種類の多座配位子、HL<sup>A</sup> (1,3-bis(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione) および H<sub>2</sub>L<sup>B</sup> ((3Z,5Z)-4,5-dihydroxy-3,5-octadiene-2,7-dione) をもちいて、3d-4f 混合金属多核錯体の構築を行った。

配位子 HL<sup>A</sup> のアセトニトリル溶液に Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O と Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O (Ln=Y, Gd) を加え、ろ過した後、*p*-キシレンまたは *o*-キシレンを拡散することで、それぞれ、Mn<sub>2</sub>Y 錯体 [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Y<sup>III</sup>(L<sup>A</sup>)<sub>2</sub>(HL<sup>A</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][Y<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]・7H<sub>2</sub>O、Mn<sub>2</sub>Gd 錯体 [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Gd<sup>III</sup>(HL<sup>A</sup>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Gd<sup>III</sup>(L<sup>A</sup>)(HL<sup>A</sup>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Gd<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>4</sub>・2(*o*-Xy)・12H<sub>2</sub>O を単結晶として得た。また、配位子 H<sub>2</sub>L<sup>B</sup> のメタノール溶液に、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O と Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O (Ln=Gd, Tb, Dy) を加え、ろ過した後、ジイソプロピルエーテルを拡散することで、一連の Cu<sub>3</sub>Ln 錯体 [Cu<sub>3</sub>Ln(L<sup>B</sup>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(solv.)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>) (Ln=Gd, Tb, Dy) を単結晶として得た。

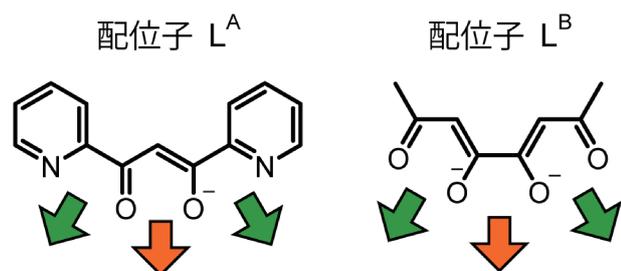


図1. 配位子の分子構造

### 1.3 分子構造

単結晶構造解析の結果、Mn<sub>2</sub>Y 錯体および Mn<sub>2</sub>Gd 錯体は直線3核構造を持つことが明らかとなった(図2 Mn<sub>2</sub>Gd 錯体の例)。Mn<sub>2</sub>Gd 錯体は、配位子4つ、Mn(II) イオン2つ、Gd(III) イオン1つ、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオン4つからなり、隣接する金属イオンは、配位子の酸素原子によって架橋されていた。

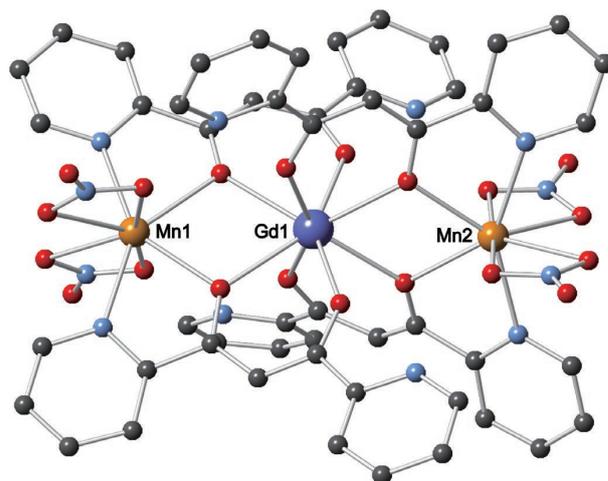


図2. Mn<sub>2</sub>Gd 錯体の構造

また、Cu<sub>3</sub>Ln 錯体は、どれも平面性の良い有中心三角型4核錯体を形成していることがわかった(図3 Cu<sub>3</sub>Gd 錯体の例)。Cu<sub>3</sub>Gd 錯体は、配位子3つ、Cu(II) イオン3つ、Gd(III) イオン1つ、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオン2つ、水分子3つからなり、隣接する金属イオンは、配位子の酸素原子によって架橋されていた。

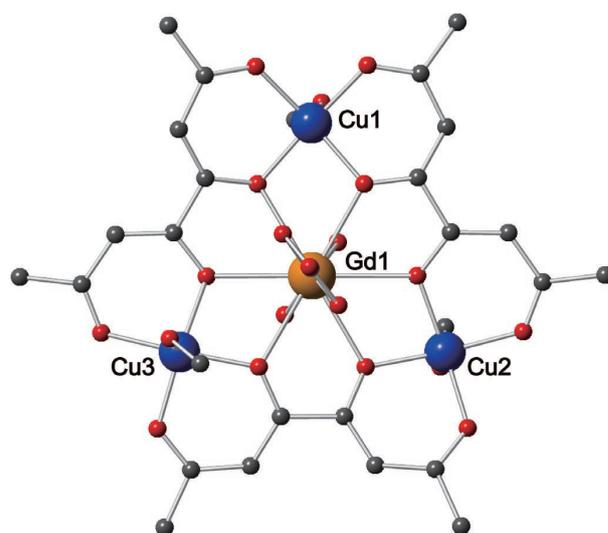


図3. Cu<sub>3</sub>Gd 錯体の構造

### 1.4 磁氣的性質

Mn<sub>2</sub>Y 錯体および Mn<sub>2</sub>Gd 錯体の磁化率測定の結果(図4)、反磁性の Y(III) イオンを含む Mn<sub>2</sub>Y 錯体は、Mn(II) イオン間にほとんど磁氣的相互作用が働かないのに対し、S=7/2 のスピンをもつ

Gd(III) イオンを含む  $Mn_2Gd$  錯体は Mn(II)-Gd(III) イオン間に強磁性的相互作用が働き、1.8 K で  $S=17/2$  の基底高スピン状態をとることが明らかとなった。 $Mn_2Gd$  錯体の磁気エントロピー変化を見積もったところ、2.4 K において、最大値  $-\Delta S_m = 24.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (0–5 T) をとることがわかった。

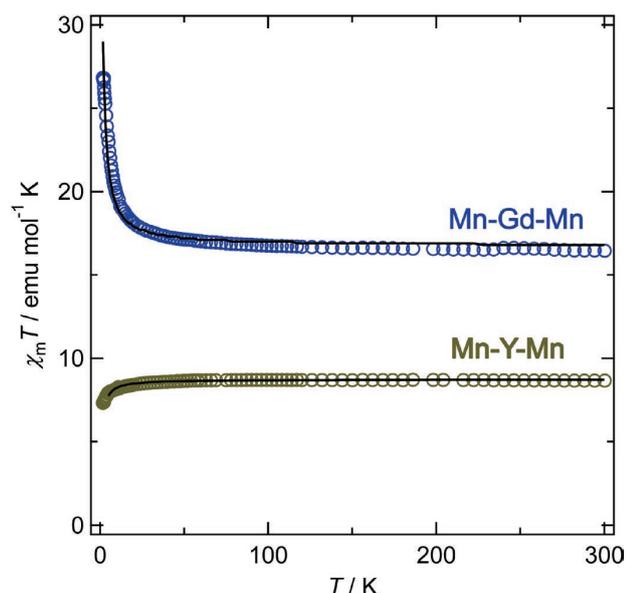


図4.  $Mn_2Ln$  錯体の磁氣的性質

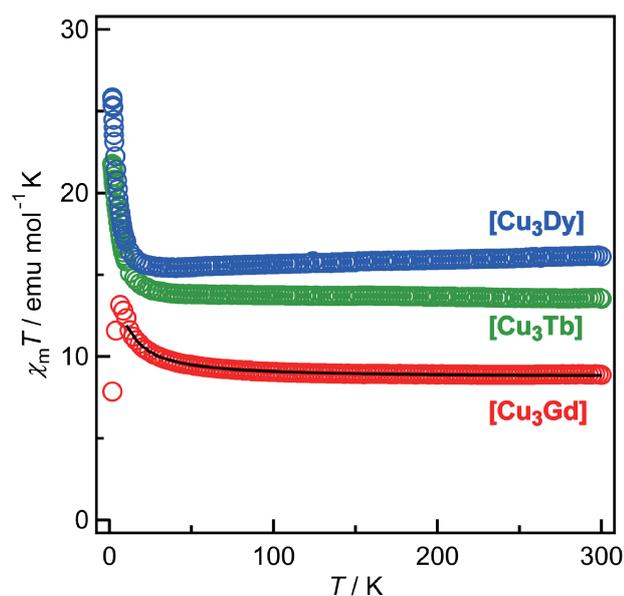


図5.  $Cu_3Ln$  錯体の磁氣的性質

一方、 $Cu_3Ln$  錯体の磁化率測定の結果、どの錯体においても、Cu(II) イオンと Ln(III) イオンの間に強磁性的相互作用が働くことが明らかとなった(図5)。 $Cu_3Gd$  錯体の磁気エントロピー変化を見積もったところ、2.4 K において、最大値  $-\Delta S_m = 16.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (0–5 T) をとることがわかった。

## 1.5 まとめと展望

本研究では、堅固な多座配位子をもちいて、異種金属イオンを集積化することで、いくつかの異種金属多核錯体を得ることに成功した。これらの磁気測定の結果、金属イオン間に強磁性的相互作用が働き、比較的大きな磁気エントロピー変化を示すことが明らかとなった。

今後は、これまでに得られている Mn-Gd 系多核錯体や、Cu-Gd 系多核錯体の分子構造や、磁氣的性質に関する知見をもとに、より多核の 3d-4f 金属多核錯体の合成を試みる。また、より強い強磁性的相互作用を示す多核錯体の構築にも着手し、より高性能な分子性磁気冷凍材料の設計指針を確立する。

## 2. 発表(研究成果の発表)

- (1) 伊藤 帆奈美・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「Gd イオンを含む 3d-4f 金属多核錯体の合成と磁気エントロピーに関する研究」、日本化学会第 102 春季年会(オンライン、2022 年)
- (2) 岡本 有輝子・宮本 晴佳・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「新規 Cu-Gd 多核錯体における磁性と分子構造の相関」、錯体化学会第 72 回討論会(九州大学伊都キャンパス・福岡国際会議場、2023 年)
- (3) “Syntheses, structures, and magnetic properties of a series of Mn-M-Mn trinuclear complexes with different spin configurations”, Shiga, T.; Ito, H.; Mihara, N.; Nihei, M, Dalton

Trans. 2022, 51, 562-569., DOI:10.1039/  
d1dt03030b.

- (4) "Tetranuclear [Cu<sub>3</sub>Ln] complexes derived from a tetraketone-type ligand", Shiga, T.; Miyamoto, H.; Okamoto, Y.; Oshio, H.; Mihara, N.; Nihei, M., Dalton Trans. 2023, 52, 3947-3953. (Front Cover Picture), DOI:10.1039/  
d2dt03892g.