

# 有機合成で新しい特性を持った 磁石の開発に挑む

今、私たちの周りで使われている磁石はいずれも金属材料でつくられている。 だが、有機合成物でも磁石をつくれるという。

しかも分子設計でさまざまな機能や特性を自由に付与できる可能性もある。 研究に邁進しながら子育てもしてきた女性研究者が、しなやかに未知の領域に挑む。

大阪府立大学 大学院理学系研究科物理科学専攻 教授

# 細越裕子

[ほそこし・ゆうこ] 1968年、東京都出身。 埼玉大学理学部化学科卒業。東京大学大学院 理学系研究科化学専攻博士課程修了。岡崎国 立共同研究機構(現 自然科学研究機構) 分子 科学研究所助手を経て、大阪府立大学大学院 理学系研究科物質科学専攻助教授に。2009 年4月より現職。2011年にはフランス・ポー ルサバティエトゥルーズ第3大学客員教授に 就任。「自分が学生のとき自由にやらせても らったので、学生には細かいことは言わない」 という。男子学生からは「男前の先生」とい う声も。

「第30回松籟科学技術振興財団研究助成 受賞」

### 物理か化学かで進路に悩む

まず研究内容についてうかがいます。どういうテーマの研究をされているのですか。

有機ラジカルによる分子磁石の開発がテーマです。一般の磁石は鉄とかニッケルといった金属元素を含んでいます。でも私が研究しているのは、金属元素を含まない有機化合物の磁石です。普通の有機化合物は磁石になりません。磁石の素になるのは電子の運動です。自転運動にたと

えられるスピンによって、電子1つひとつがとても小さな磁石に相当すると考えてください。有機分子の共有結合では、2つの電子がスピンの向き、言わばN極とS極の向き、を互いに反平行にした対をつくってもで、有機化合物は磁石にならないのです。こうしたスピン対をつくらないひとつの電子、つまり不対電子を持つ化合物を、ラジカルで磁性を示しますが、水素原子が2個結合した水素分子は磁性

を示しません。

### ---なぜ有機化合物で磁石をつくろう とお考えになったのでしょう。

きっかけは、世の中にないものを つくるということが、単純に面白そ うだと感じたからです。実は今、私 は物理科学科に所属していますが、出 身は理学部化学科です。大学に進学 するとき、化学か物理かちょっと悩 んだ時期がありました。物理も好き だったのですが、結局化学科に入学 しました。大学3年生のときに有機 超伝導体を知り、有機化合物でもそ ういうことができるんだと思ったら うれしくて、化学と物理が融合した 分野に進みたいと思うようになりま した。大学院に進むときも、初めは 有機超伝導の研究分野を希望しまし たが、最終的には、当時まだ実現し ていなかった有機磁石の研究分野を 選びました。指導教授の先生は、「自 分の目が黒いうちは有機化合物の磁 石なんてできない」と言っていたそ うなのですが、研究室に入って1週 間くらい経ったとき、有機化合物の 磁石ができたと言われました。新し いことが始まるとてもいい時期に大 学院に入ったのは幸運でした。有機 化合物がなぜ磁石になるのかを調べ るために、いろいろな有機分子化合 物を合成し、片っ端から結晶構造を 解いて、結晶中でどのように分子が 配列しているかを調べ、磁性を測定 しました。ただ新しい物質をつくる だけではなく、新しい機能を持つこ とを物性測定で明らかにするところ までやりたいと思っています。

#### 量子コンピュータへの応用も

### ---有機化合物の磁石は無機化合物の 磁石と違う特性があるのですか。

はい。磁気特性は、その磁石を構成する元素によって異なります。磁

気記録材料に用いられるような大き な保持力を持つ硬磁性体には原子量 の大きい重元素が有利です。軽元素 から構成される有機化合物の磁石は 保持力の小さな軟磁性体です。その 点では鉄の磁石に近いとも言えます が、電気的には絶縁体です。また、 原子を単位とする無機化合物と異な り、分子設計でいるいろな付加価値 がつけられるということが、有機磁 性体の利点です。たとえば、有機ラ ジカルは着色しており、光と絡む光 磁気効果などが挙げられます。有機 化合物は比重が軽く、何にでも溶け、 成形もしやすい特徴を持つので、小 型電子機器など多様な発展性がある と思います。

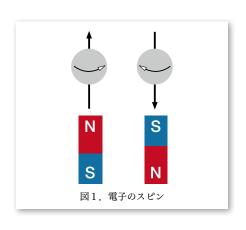
# 

鉄は絶対温度1043ケルビン(770 ℃ )まで温度を上げても磁石の状態 を保ちます。一方、1991年に発見 された世界最初の有機物の磁石は 0.6ケルビンという絶対0度に近い温 度でしか、磁石としての特性を維持 できませんでした。どうして有機化 合物が磁石になるのかを調べてきた 結果、今では磁気転移温度が7ケル ビンまで上がってきました。まだ低 いですが、10倍以上の上昇は大き な進展です。実用にはまだ時間がか かりますが、有機化合物の磁性が無 機化合物と違うことが分かってきた ので、この何が違うのかということ をよく知ることにより、今後の展開 が見えてくると期待しています。

# 一常温で有機化合物の磁石ができると、今までと違うことができるようになったりするのですか。

常温有機磁石の実現にはまだ時間 がかかると考えられていますが、現 在、電気的絶縁体であることを考慮 すると、伝導電子を付与することで 磁気転位温度は飛躍的に向上すると 考えられます。今ある無機磁性体を、 有機磁性体で置き換えることは、必 ずしも重要ではないと、私は考えて います。それぞれの得意分野がある はずで、有機化合物でしかなし得な い磁性体、というものができること が重要だと思います。

有機磁性体は、量子コンピュータ への応用という観点からも注目され ています。磁性現象はとても小さな 電子の運動が関係するので、本来、 量子力学を使って記述されるもので す。量子性は、スピンの配向に反映 され、これは構成元素の種類と関係 があり、軽元素から構成される有機 分子は、量子的な磁気特性を示しま す。磁石の状態を表すのに、N極が 上向きに揃った絵を描きますが、こ のスピンの向きの上下を、論理演算 の0,1に対応させると情報処理に応 用できます。量子的な磁気状態では、 電子のスピンの向きが上か下かの2 つの状態の重ね合わせとして表現さ れます。そのため複数の電子のスピ ンの向きを同時に選ぶことができ、 高速演算が可能になると考えられて います。これが量子コンピュータの 原理で、有機磁性体は量子コンピュ ータを実現する有力な候補と考えら れています。こうした量子的な磁気 状態では、スピンの向きが一方向に 規定されない揺らいだ状態で、物質 状態にたとえると固体というよりは 液体の状態です。こうしたスピンの





液体状態は熱を伝えると考えられています。有機磁性体の電気は流さず熱だけ伝えるという特性は、電子部品の熱対策材料として応用できると期待されています。特に電子が散乱されない熱伝導現象が予想されており、スイッチング速度が極めて早いトランジスタへの応用が期待されています。

## 三次元の骨格で 安定化を実現

### ――松籟財団の助成を受けておられる のはどういう研究ですか。

高温分子磁石開発の基礎研究とし て、有機ラジカルの磁気相互作用を 強く多方向に拡げる研究です。一般 に、有機ラジカルは化学結合を好み 反応性が高く不安定なのですが、磁 石として利用するためには、室温大 気中で安定に取り扱える必要があり ます。そのためには、嵩高い置換基 で立体的に保護することが多いので すが、分子が互いに接近できなくな るために、分子間の磁気相互作用が 弱くなってしまう欠点があります。 もうひとつの安定化の方法はπ共役 を利用することで、不対電子が特定 の原子上に局在することなく、非局 在化することで反応性を妨げます。 今回の研究では、嵩高い置換基を含 まずにπ共役系を拡張することで、 安定化されたフェルダジルラジカル

を使って、分子の密な接近を可能に し、強い磁気相互作用を多方向に実 現しようとしています。

# ――具体的にはどういうことをされているのでしょうか。

物質の磁気的性質は結晶中での分 子配列によって決まります。そして、 分子のどの部位が互いに接近するか が、磁気相互作用と関係します。化 学結合の概念からすれば、スピンの 向きを互いに打ち消すような反強磁 性相互作用が安定ですが、π共役系 の分子積層をずらすことで、スピン の向きを平行に揃える強磁性相互作 用が発現します。具体的には、水素 原子をフッ素原子で置き換えます。 フッ素原子は、水素原子と大きさは 同じくらいですが、電気的には大き な負電荷を帯びているので、静電反 発によって分子積層様式が変化しま す。また、π共役系が拡張された平 面性分子は一次元に積層しやすいの ですが、磁気相互作用を多方向に拡 げることは磁気転移温度の上昇に欠 かせません。そのための分子設計と して、分子平面の捻じれを利用した り、複数のラジカルを一分子内に導 入することで、二次元あるいは三次 元の蜂の巣様格子を合成します。最 初の有機強磁性体の転移温度が0.6 ケルビンと低かったのは、磁気相互 作用が1ケルビン程度と小さかった ことが原因ですが、私のこの研究で

は、分子内に2つのラジカルを含む 系で40ケルビンくらいの磁気相互 作用が二次元的に均一に拡がる系を 合成しています。

#### **――そこまでは順調だったのですか。**

## 世界で初めて 有機フェリ磁性体を合成

#### ――後半の研究ではどういうことを?

フェルダジルラジカルのπ共役系をさまざまに変化させながら、多次元的な磁気格子を構築します。有機磁性体の研究は1960年代から行われてきましたが、狙った磁性を発現させる分子設計という観点からの系統的な研究はこれまであまり行われていませんでした。今回、私たちが

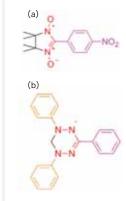
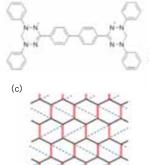


図2. 室温大気中で安定に扱うことができる有機ラジカル。「・」は不対電子を表す。 $\pi$ 電子の非局在化により、不対電子のスピン密度は分子全体に拡がり、主に赤の部分に集かっするが、約1割はピンクの部分に集かっする。(a) 最初の有機強磁性体p-NPNN(パラニトロフェニルニトロニルニトロキシド)の分子構造。(b) 本研究で扱うフェルダジルラェルダジル)。 $\pi$  共役が拡張され、対電子の約3割がオレンジの部分に分布する。



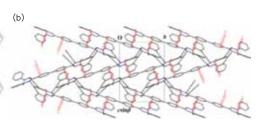


図3. (a) 分子内に2つのラジカルサイトを含むビラジカル。(b) 結晶中での分子配向。赤と黒の点線で示すように、拡張されたπ共役系の分子間接近によって強い磁気相互作用が発現する。(c) 結晶構造を模式的に表す二次元蜂の巣様構造。

扱っているπ共役系が拡張されたフ ェルダジルラジカルは結晶性がよく ないとされていましたが、精製して 純粋なものをつくれば結晶性がよい と分かってきました。 π 共役系にい ろいろな置換基を入れて、その分子 配列との対応を調べることで、磁性 体設計を可能にしようとしています。 強磁性相互作用だけではなく反強磁 性相互作用を利用した分子設計も行 っています。実用磁石はすべて安定 な反強磁性相互作用を利用したフェ リ磁性体です。これは大きさの異な る2種類のスピンを反平行に整列さ せることで、差分の磁化を生じさせ るものです。

# 一一有機フェリ磁性体の合成に成功したのは、先生が世界で初めてだそうですね。

府立大に来る前の2001年のこと ですね。それまで有機化合物の磁石 は同じ大きさのスピンの向きを平行 に揃える単純強磁性体のみで、フェ リ磁性体はありませんでした。3つ のラジカルを化学結合でつないで、 分子内に大きさの異なる2種類のス ピンをつくりました。この2種類の スピンの間に反強磁性的な相互作用 をつくることで、フェリ磁性体の合 成に初めて成功しました。ただ磁気 転位温度が0.28ケルビンととても低 かったんです。嵩高い置換基を含ん でいたために分子間の磁気相互作用 が弱かったためです。あまりに低温 での現象であるために、詳しい性質 をまだ調べ切れていないところがあ り、今回扱っている π 共役系を拡張 した系を使ってフェリ磁性体をつく りたいという気持ちがあります。

――先ほど、合成の手順のお話をされましたが、合成のうまい下手で男女の違いはありますか。

それはないですよ (苦笑)。むし

ろ個人の性格が大きいと思います。 この学科の女子学生は1割程度と少 ないので、研究室に在籍した女子学 生は数えるほどですけど。私が学生 だった20年くらい前と比べて、女 子学生比率は微増という感じでしょ うか。生物系はともかく、物理系や 化学系はまだまだ少ないようです。 文部科学省の「女性研究者支援モデ ル育成| 事業によって多くの大学で 女性研究者支援が行われて、大阪府 立大学でも学内保育所ができたり、 私が府大に赴任した10年前と比べ ると、環境はよくなってきていると 思います。若手の女性教員も増えつ つありますし、女子学生のネットワ ークづくりや中高生への裾野拡大も 行っています。

裾野拡大については、関西近郊の 大学と協力して、「女子中高生のための関西科学塾」も行っています。 これは9年前から文部科学省、科学 技術振興機構の実施事業である「女 子中高生の理系進路選択支援プログ ラム」の支援を受けて運営実施しているもので、大阪府立大学も5年前 に加わって、今年度は府大が関西科 学塾の幹事校で、私が実行委員長を しています。

#### リケジョの育成にも取り組む

# 一理系にいく女子学生を増やすために具体的に何をしているのですか。

ひとつは実験体験です。大学に来て実験を体験してもらっています。 宇宙の電波をキャッチするとか、DNAの解析とか、なるべく幅広いテーマの実験を用意するようにしています。3月の最終行事は合宿形式で、実験の後、発表会も行います。その他の行事としてロールモデル講演会とか女子大生との交流会なども気でして、全業で働く女性 研究者との交流をしました。冬には 公立の研究所を見学し、交流会も行 います。理系学部を卒業した後の職 業イメージを持つことは大事ですか ら。

# 一アカデミックの世界で、女性の不利さを感じたことはありますか。

私の場合、幸い先生が皆さんよい 方だったので、特に感じたことはあ りません。ただ、他の研究室などの 女性から、コンパの席でちょっとど うかな、という話を聞いたことはあ りますね (笑)。私の場合、指導教 授の先生から、大学院の博士課程の 入学試験の翌日に「女性だから就職 では苦労すると思うよ」と言われた のですが、これは本当に心配してく れていたようです。分子研に就職し たときは、技官ではなくて助手以上 の教員としての女性研究者は初めて ということで、エレベーターに乗る たびに知らない方から「ああ、あな たがあの?」とよく言われました。 初めはちょっとプレッシャーでした が、そんなこと言っても仕方がない のであまり気にしなくなりました。 もともと楽観的な性格なので。

### ----最後にこれからの目標をお聞かせ ください。

分子性化合物だから実現できる、 有機化合物だから実現できる磁性体 をつくりたいですね。転移温度の高 温化という意味では、伝導電子を 与したいですね。今まで電気を流し て磁石になるという分子性物質は んの数例で、遷移金属が磁性を担 んの数分子が伝導性を担うもので、そう ではありませんでした。そう ではなくて有機分子が磁性にも伝う ではなくて有機分子が磁性にも伝り たいと思っています。そのためには まだずレークスルーが必要です けどね。