

1 超分子ナノ金属錯体

1.1 巨大中空構造の自己集合と分子包接

はじめに 近年、分子をナノスケールで精密に組み立てる研究が非常に盛んであり、そのツールとして金属イオンを利用する手法が広く注目されている。ナノメートルという極微の世界で分子を精密に組み立てるためには、分子間に働く非共有結合的な（共有結合よりも弱い）相互作用をうまく設計して自発的に集合構造が構築する「自己集合」という現象が必須である。用いられる弱い相互作用は化合物によってさまざまであるが、その中でも配位結合を利用する手法が最も強力と言っても過言ではない。すなわち、配位結合を利用した自己集合によって、さまざまなナノ構造を精密にボトムアップ合成することができる。本章では、そのような手法によって構築された巨大中空分子構造とその機能について紹介する。

1.1.1 配位結合が引き起こす自己集合

自然界のタンパク質や核酸が生命機能の発現に直接関わることから分かるように、ナノメートルの世界での構造体は、分子同士の化学反応や物性発現といったさまざまな機能を生み出す起源となる。たとえば、生体内のウイルスでは、サブユニットが自発的に集合することにより、秩序立った立体構造を形成する。DNA鎖が二重らせんへ巻き上がる現象も自発的な集合である。このような優れた仕組みは、物質のさまざまな階層において広く見られ¹⁾、ナノ構造の構築に必要な不可欠なものである。分子間に働く非共有結合的な相互作用によって、自発的に分子が集合構造をとることを自己集合（self-assembly）という²⁾。DNAを例に挙げると、向かい合った核酸塩基間の水素結合や上下のスタッキングといういずれも弱い相互作用が積み重なることにより、二重らせんへ自己集合している。自然界の自己集合構造では、分子の構成要素がヌクレオチドやペプチドであるため、このように水素結合を主な駆動力とする自己集合が一般

1 超分子ナノ金属錯体

的である。

自然界の例に着想を得て、人工系においても自己集合によるものづくりが試みられてきた。その際に用いられる化学結合として、水素結合はもちろん挙げられるが、配位結合を利用するアプローチはさらに盛んである。配位結合は、明確な方向性と適度な結合力をもち、自己集合を引き起こす化学結合として使い勝手が良い。1つの金属元素に着目した場合にも価数に応じて配位数や配位形式の幾何構造がいくつか考えられる。そのように金属元素の種類が豊富にある事実に加えて、さらに配位子の構造もさまざまなものがあるため、非常に多様な化合物群が作られる。配位結合による自己集合の先駆けといえる例は、1990年に藤田らによって報告された³⁾。90度の結合角をもつパラジウム (Pd) イオン**1**と二座の直線型有機配位子**2**から、水中でスクエア錯体**3**が組み上がった(図1-1)。平面四配位をとる二価のPdイオンのシス位**2**か所をエチレンジアミンで保護することで、炭素原子では生まれにくい90度の結合角が設計されている。直線の有機配位子にはピリジンが用いられ、ピリジンの窒素原子とPd間が結合と解離を繰り返すことで、熱力学的に最安定な構造へたどり着く。混合から数時間たつと、100%の収率でスクエア錯体**3**が組み上がる。今ではこのような大環状分子は見慣れた構造に感じられるが、大環状分子の合成が困難とされていた当時は驚くべき報告であった。有機化学の講義で学ぶように、五、六員環の形成反応であれば良好な収率であるのに対し、それ以上の大きな環状構造の形成は環が大きくなるにつれて不利となることから理解できるだろう。このように部品となる有機配位子と金属イオンを混合し、さまざまな形を経由しながら最も安定な形状へ組み上がる現象が、配位結合が引き起こす自

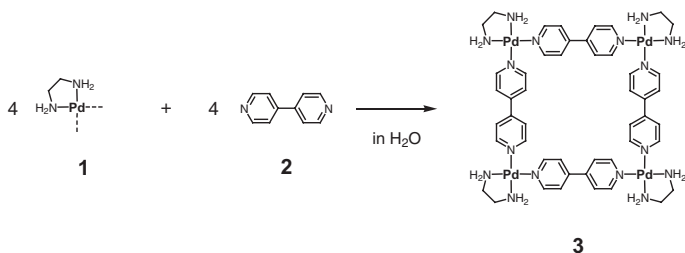


図 1-1 スクエア錯体 **3** の自己集合

己集合である。

1.1.2 分子パネリング

この原理に基づき、有機配位子の形状や配位部位の方向性の設計によって、さまざまな形状の分子が構築できる。たとえば、図 1-2 に示す三座配位子 **4** は、中央のトリアジン環から配位部位の 4-ピリジル基を三方向に配置した三角形の配位子である。ここでトリアジン環が使われているのは、配位子をきれいな平面構造にするためである。トリアジン環の代わりにベンゼン環を用いた場合には、ベンゼン環の水素原子との立体障害のために 3 か所の 4-ピリジル基は完全な平面とならないことが想像できるだろう。90 度の結合角をもつ Pd イオン **1** とこの三座配位子 **4** を水中で 6 対 4 のモル比で混合すると、かご型錯体 **5** が収率 100% で組み上がる⁴⁾ (図 1-2)。M₆L₄ 組成 (M: 金属イオン, L: 有機配位子) から成る、八面体状の立体的な形状 (対称性は四面体の T_d) であり、大きさは約 2 ナノメートル (対角の Pd 間の距離) に達する。分子パネルともいべき平面の配位子で仕切られたナノメートルサイズの空間には、分子を閉じ込める機能がある (1.1.6 節に後述する)。

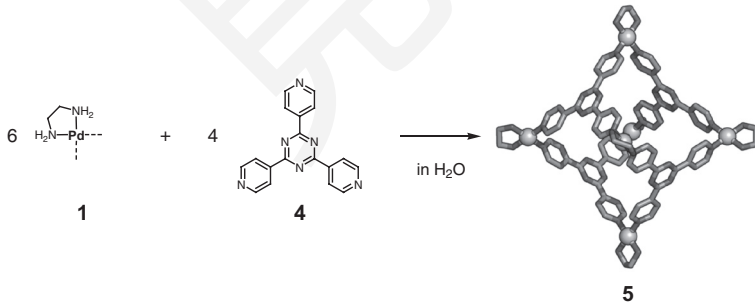


図 1-2 M₆L₄ 組成のかご型錯体 **5** の自己集合

最も単純な三角形の分子パネルの場合でも、貼り合わせ方の違いによって (すなわち三角形のどの位置にどの方向で金属と配位させるかの設計に基づいて)、組み上がる構造が正四面体やボウル型、六面体、正八面体などと色々な

2 ナノクラスター-金属錯体

2.1 化学修飾された金属超原子の化学

はじめに 金属原子の集合体である金属クラスターは原子とバルク金属の中間のサイズ領域に位置する超微粒子であり、真空中に孤立した状態での幾何・電子構造に関する基礎研究が行われてきた。その結果、アルカリ金属や貨幣金属、アルミニウムなどの特定の金属クラスターでは離散化した価電子準位があったかも原子様の軌道を形成しており、“超原子”とみなせることが明らかにされた。しかし、金属クラスターを物質科学の研究対象にするには凝集に対する不安定性や生成量が極めて少ないことなどが高い壁となっていた。近年、表面を有機配位子などで保護した貨幣金属クラスターの研究が注目を浴びている。それらの中心金属コアが真空中に生成した超原子と同様の電子構造を持つことから、配位子保護貨幣金属クラスターを“化学修飾された超原子”とみなすことができる。本項ではこの化学修飾された超原子の合成および評価の基本的な戦略と、その構造・安定性・物性の例を紹介する。

2.1.1 金属クラスターと金属超原子

(1) 金属クラスターと魔法数

バルク状態の金属の電気伝導性や光学応答は、連続的なバンドに収容された伝導電子の挙動によって説明される。一方、直径が数百～数 nm まで微細化された金属ナノ粒子では電子準位が離散化され、極低温において電子比熱が特異的な挙動を示すこと（久保効果）が知られている。ただし、室温においては金属ナノ粒子の準位間のエネルギー差は熱エネルギーよりも小さいため、電子構造は連続的なバンドとみなせる。その結果、金属ナノ粒子の多くの電子・光物性はバルク金属のそれを基準として直径の関数として記述することができる（図 2-1）。例として、金や銀のナノ粒子の自由電子が光の電場によって集団的に振動する局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance: LSPR)

2.1 化学修飾された金属超原子の化学

が挙げられる。さらに粒径を 2 nm 程度以下まで微細化した金属クラスターでは、離散化された軌道間のエネルギーが熱エネルギーよりもはるかに大きくなるため、金属的な性質が失われる。また、幾何構造もバルク金属を切り出した部分構造ではなく、正二十面体や正十面体など特異的な原子配置を取るようになる。その結果、金属クラスターは直径をパラメータとするスケーリング則では予測できない新奇な性質を発現する。また、構成原子数を 1 つ変えるだけで安定性・構造・物性が劇的に変化するため、新しい機能材料として高い潜在能力を秘めている。

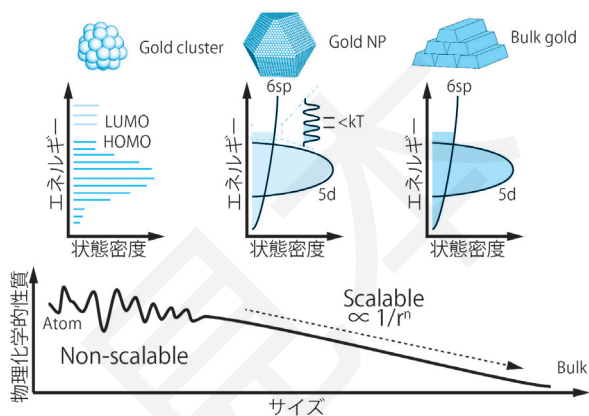


図 2-1 金属の物性とサイズの関係

古典的な自由電子モデル (Drude モデル) によって物性が良く記述できるナトリウムを例に挙げ、そのクラスターの安定性と電子構造の関係を紹介する。Knight はナトリウムクラスター Na_n の質量分析を行い、 $n = 8, 20, 40, 58$ (魔法数と呼ぶ) のクラスターの生成量が他と比べて特異的に大きいことを見出した¹⁾。Ekardt はこれらの魔法数クラスターの特異的な安定性を説明するためにジェリウムモデルを提唱した²⁾。このモデルでは、 Na^+ の会合体が作る一様な電荷分布のポテンシャルに閉じ込められた 3s 軌道由来の価電子の振る舞いを記述する。各原子から提供される価電子は、主量子数と角運動量量子数によって規定される離散化した軌道に収容される。これらの軌道は、エネルギーの低

2 ナノクラスター-金属錯体

い方から順に 1S, 1P, 1D, 2S などと呼ばれる (原子軌道と区別するために大文字を使うことが多い)³⁾ (図 2-2(左))。ナトリウムクラスターが, 調和振動子ポテンシャルと井戸型ポテンシャルの中間的な形状の中心力ポテンシャルを形成する場合には, 価電子の総数が 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58 などとなった時に 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1G などの軌道が閉殻となり, 大きな安定化を得る (図 2-2(左))。ジェリウムモデルで予測される閉殻電子数と Na_n の魔法数が一致することは, ナトリウムクラスターが提供する球形のポテンシャル場に形成された電子軌道が閉殻となることで特異的な安定化を受けることを表している (図 2-2(右))。一方, サイズが大きくなると, エネルギー準位の差が小さくなるため, 電子的な閉殻による安定化の効果が薄くなる。ナトリウムクラスターの場合には, 2000 量体以上の領域で観測される魔法数は, 幾何的な閉殻構造の形成が主因とされている³⁾。

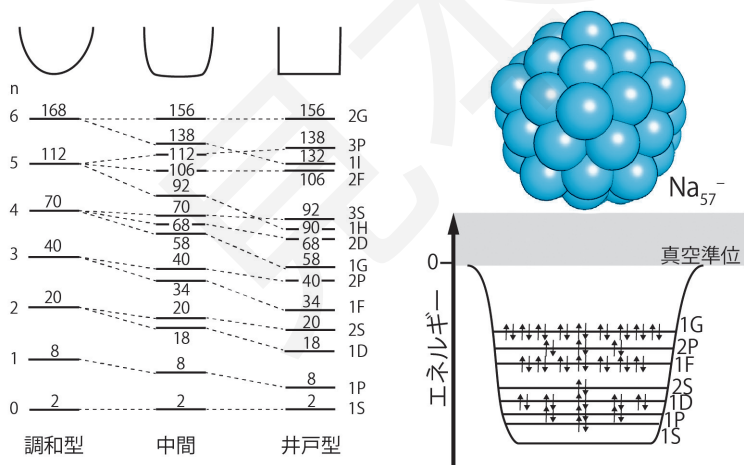


図 2-2 金属クラスターのポテンシャルの形状とそのエネルギー準位の模式図³⁾ (左).

ナトリウムクラスター Na_{57} -の最適化構造⁴⁾ と模式的な価電子単位 (右).

(American Physical Society より許可を得て転載. Copyright (1993) by the American Physical Society.)

(2) 金属超原子

Smalley らは, s 軌道に 1 つの価電子を持つ貨幣金属 M (Cu, Ag, Au) のクラスター M_n も, ナトリウムクラスターと同様に $n = 20, 34, 58$ など電子的な閉

3 低次元ナノ金属錯体

3.1 金 (I) 錯体における固体状態での構造変化とその固体発光性の変化

はじめに 分子性の発光材料は、セラミックスなどの「固い」無機材料に比べて相対的に「柔らかい」ため、室温付近での構造変化とそれに起因した発光性の変化が容易に起こる。この構造・発光性の変化は、熱・物理的な力・小分子やガスの接触などに対して敏感に応答する場合があります、それを利用した高機能性センサーやセキュリティ材料としての応用が期待されている。しかし、このような性質を示す分子性固体材料の挙動には基礎科学的にも未知な部分が多く、合理的な設計は現在のところ困難である。分子性発光材料の特性は、固体中における構成成分の配列およびコンフォメーションに依存している場合が多く、これらは僅かなエネルギー差で変わりうるため、予め予測し難い。さらに応答材料の設計に関しては、刺激の前後での変化も考慮に入れる必要があるため難易度が高い。我々はこうした発光材料の合理的設計をめざして、「ピアリアル骨格が取りうる多様なコンフォメーションと軸不斉構造の活用」および「結晶中における分子回転」という概念をベースに、新しい発光性金 (I) 錯体を作り出した。その結果、外部刺激応答性結晶材料に関する一つの半合理的な設計に成功した。本章ではこれらについて詳述する。

3.1.1 ビフェニルの多様な配座形成を利用した 12 種類の結晶 (偽) 多型の形成：多色固体発光とその外部刺激応答性

外部刺激で発光性が変化する分子結晶を作り出すためには、1) 発光性の異なる結晶多形の形成 2) 結晶多形間の相転移の促進の二つが必要となる¹⁾。どちらもその合理的な設計は、2020 年現在未だに難しい課題であるが、本章では、ビフェニル基がもつ配座多様性をヒントにした設計について述べる。本研究で、ビフェニル骨格を金 (I) イソシアニド錯体に導入すると、12 種類の結晶多型の形成と、構造の違いに起因する多様な発光色が見いだされた。さらに

3 低次元ナノ金属錯体

これらの結晶多形は、様々な有機分子との接触および機械的刺激によりその構造と発光色が変化した。

以前より伊藤らは、単純な形を持ったアリール金(I)イソシアニド錯体からなる結晶が発光性メカノクロミズムを示し、機械的刺激によって構造と発光色が変化する現象を数多く報告している²⁻⁶⁾。発光特性が変化する主な原因として、機械的刺激により構成分子の配列が変化した結果、固体内での分子間相互作用のパターンが切り替わり、分子の発光特性に影響を与えたと考えられている¹⁾。特に金(I)イソシアニド錯体の場合は、分子間で形成する金原子間相互作用(金原子間の距離が3.5 Å以下)の有無が発光性に大きく影響を与える²⁻⁶⁾。一方、それまでに合成した金(I)イソシアニド錯体1つが示す結晶多形の数は限られており、多くの場合は二種類の異なる結晶相およびアモルファス相の間で起きる相転移に伴う発光性の変化に限られていた。

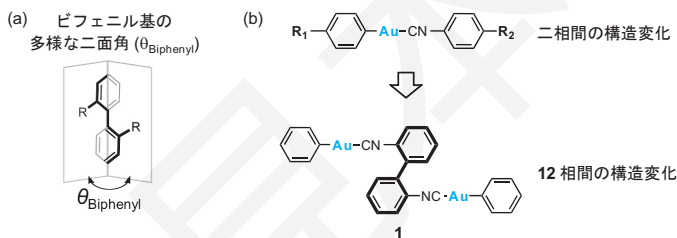


図3-1 ビフェニルの多様なコンフォメーション形成に着目した金(I)イソシアニド錯体の分子設計

著者らは、このような特性を生み出す分子骨格としてビフェニル基に注目した⁷⁾。2つの芳香環が化学結合により繋がったこの骨格は、ベンゼン環同士の二面角がある程度自由に回転できる。その二面角が回転により変化する際に必要とされるエネルギー障壁は最大約3.0 kcal/mol以下である(図3-1(a))。このような部分構造を金(I)イソシアニド錯体に導入することで、1つの分子でありながら、複数の結晶構造を形成でき、また結晶多形間の相互変換も容易であると考えられた。さらに金(I)イソシアニド錯体は、結晶構造の僅かな違いが発光特性を左右するため、上記の方法で作成した結晶は、機械的刺激など様々な外部刺激に応答して、構造と発光性が切り替わる機能が発現すると予測した(図3-1(b))。

3.1 金(I) 錯体における固体状態での構造変化とその固体発光性の変化

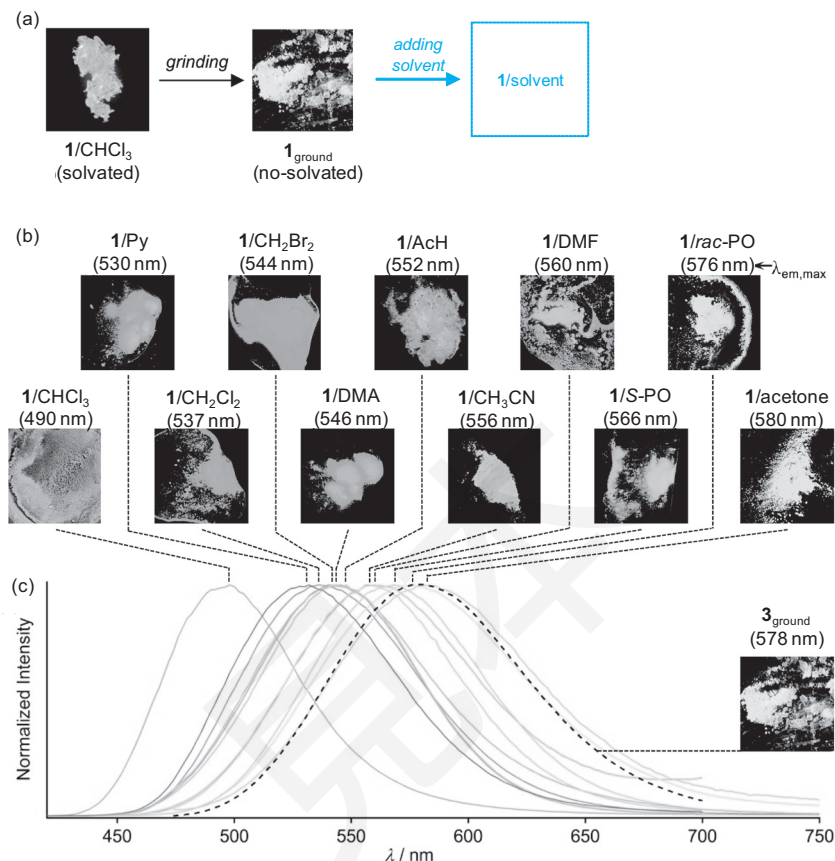


図 3-2 (a) 金イソシアニド錯体 **1** が示す発光性メカノクロミズム, (b) 有機溶媒の添加による発光性の変化, (c) **1**/solvent の UV 照射下 (365 nm) で測定した発光スペクトル (口絵 2 参照)

上記の設計指針に基づいて合成されたビフェニル基を有する金(I) 錯体 **1** は, CHCl₃ を用いた再結晶化により UV 照射下で青色発光を示す結晶を形成する (図 3-2(a), 口絵 2 参照)。この結晶を機械的にこすると, 溶媒の放出を伴って, 固体の発光色が黄色に変化する発光性メカノクロミズムを示した。また得られた粉末 **1**_{ground} に CHCl₃ 溶液を添加すると, 元の青色発光へ戻る現象が見られた。興味深いことに, **1**_{ground} に添加する溶媒の種類を変えることで青色から黄色まで多様な発光色に変化した (図 3-2(b), 口絵 2 参照)。様々な化合物の添加をテ

4 界面ナノ金属錯体

4.1 金属錯体配向ナノシートの液相界面合成

はじめに 高度情報化社会において、電子機器に対するより軽く・薄くといった社会的要求に加え、省資源化が望まれる中、ナノメートルスケールの厚みを有する二次元物質は、究極に薄い機能材料として注目を集めている。また、マクロスケールの材料に見られない特異な化学的・物理的性質を示すため、その基礎特性にも興味を持たれる。真空蒸着法やスパッタ法などの気相法やスピコート法、ディップコート法などの液相法により、固体基板上に薄膜を作製する方法は古くから知られているが、得られる膜の結晶性や配向状態は基板の種類に大きく左右される。固体基板を用いずに二次元物質が安定に得られれば、基板の種類を問わず様々な基材上に二次元構造を保持したまま転写して使用することが可能となり、その用途が大きく広がる。このような自己保持型のナノスケール二次元物質をナノシートと呼ぶ。グラフェンはナノシートの代表として盛んに研究が行われており¹⁾、その他金属酸化物²⁾や金属カルコゲナイト³⁾のナノシートが報告されている。一方で、有機分子を構成要素として得られるポリマーナノシートは、構造設計性に優れ、分子の大きさや形状により骨格構造を変化させることができるため、多様なナノシートの創製が期待される。ポリマーナノシートの創製において、分子間の連結には共有結合のみならず、金属イオンとの配位結合、水素結合、分子間力を利用することも可能であり、分子の種類や作製条件を変えることにより、単層ナノシートに加え、多層ナノシートも得られる (図 4-1)。

我々は、有機分子と金属イオンからなる多孔性配位高分子 (metal-organic framework : MOF) ナノ薄膜の作製に成功した (NAFS-1 と称する)^{4,5)}。これは結晶性かつ配向性を有する MOF 薄膜の初めての例であり、気体と液体が接する二次元界面を利用した点が特徴である。気液界面にて得られた MOF ナノシートを固体基板に転写し、転写プロセスを繰り返すことで膜厚を精密に制御

4 界面ナノ金属錯体

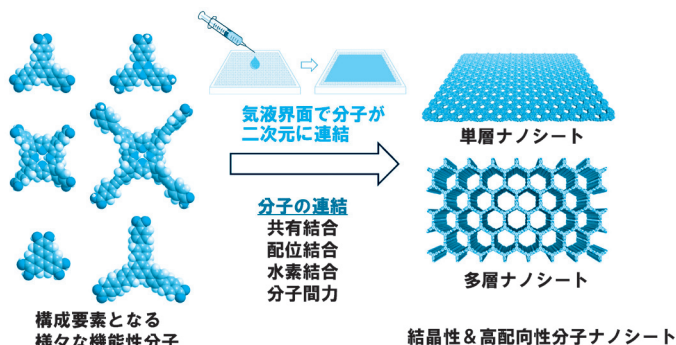


図 4-1 気液界面を用いた結晶性分子ナノシートのボトムアップ創製

し、三次元的に結晶性を有するナノ薄膜が得られた。さらに、液相界面合成法により、有機分子が水素結合により連結した HOF (hydrogen-bonded organic framework) ナノシートの作製にも成功している (LINAS-1 と称する)。本稿では、この気液界面における MOF および HOF ナノシートの合成に関して詳細に説明する。

4.1.1 Metal-organic framework (MOF) ナノシートの液相界面合成

(1) 気液界面における MOF ナノシートの形成とその場 X 線回折測定

MOF ナノシートを構成する分子として、カルボキシル基を有する金属ポルフィリン (PdTCPP, 図 4-2(左上)) を用いた場合について紹介する⁶⁾。ポルフィリンは、拡張 π 共役系を有する安定な平面性複素環分子であり、その配位能、光機能性、酸化還元活性から、錯体化学、光化学、触媒化学にわたって幅広く研究されている。このような機能性に優れるポルフィリンをナノシートに組み込むことで、分子センサ、光電変換素子、触媒などへの応用が期待される。

まず始めに、下層液としてトラフと呼ばれる浅い容器を硝酸銅水溶液で満たした (図 4-2(下))。ここに含まれる銅イオンは、PdTCPP のカルボキシル基と反応し、PdTCPP 分子同士を連結させる役割を果たす。PdTCPP を有機溶媒に溶解した溶液を展開液として下層液上に散布し、表面圧を測定しながら液表面をバリアで圧縮した。平均分子占有面積 (A) に対する表面圧 (π) の変化

4.1 金属錯体配向ナノシートの液相界面合成

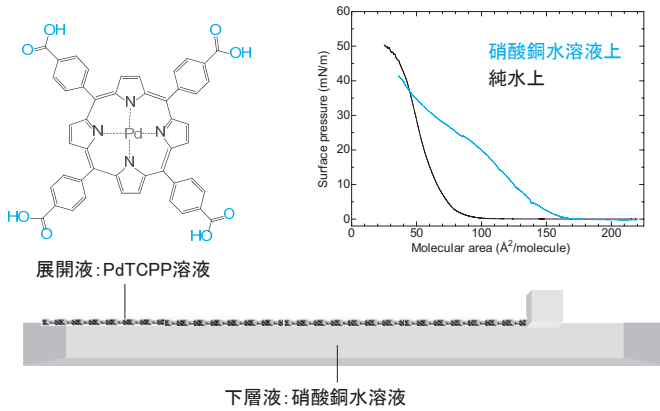


図 4-2 PdTCPP を用いたナノシート (NAFS-13) の作製と表面圧(π)–平均分子占有面積(A)等温線

から (図 4-2(右上)), ナノシートの形成状態やナノシート中の分子の配向を調べた⁶⁾。金属イオンを含まない純水を下層液に用いた場合に比べ、硝酸銅水溶液上では、大きな平均分子占有面積において表面圧が上昇していた。この違いにより予想される下層液上での分子配列を図 4-3 に示す。純水上では、表面圧縮に伴い隙間が小さくなるように PdTCPP が密に配列する一方、硝酸銅水溶液上では、PdTCPP のカルボキシル基に銅が配位することで PdTCPP が液面

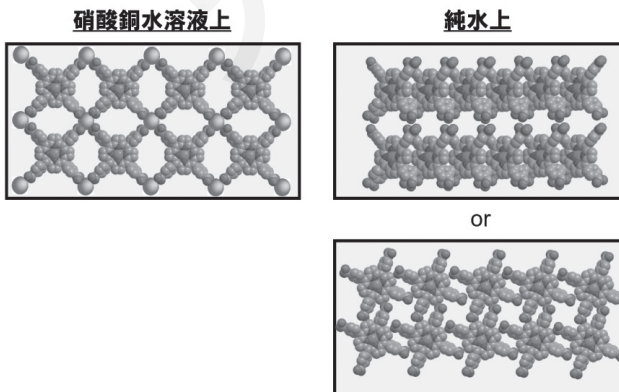


図 4-3 π -A 等温線から想定される分子配列

5 量子分子スピントロニクス

5.1 超分子化学的アプローチを利用した希土類単分子磁石の機能開拓

はじめに 金属イオンに配位子が結合した金属錯体は 1893 年 Werner によって提唱され、現在では金属錯体の様々な機能性について生命活動から先端材料まで幅広く研究されている¹⁾。金属錯体を含む分子磁性体の磁気物性については 20 世紀初頭から研究が始まり今日に至る²⁻⁶⁾。分子磁性体は金属イオンの d や f 軌道、および分子軌道を占める s や p 軌道のスピン自由度が起源となり磁気物性を発現する。また設計性に優れた金属錯体は、電子状態の多様な金属イオンと有機配位子を組み合わせることで、電子状態・配位子場・磁気異方性の制御が可能である。配位子場は磁気異方性に直結するため、錯体磁気物性において配位環境の設計は重要である⁷⁾。この章で紹介する“ナノサイズの磁石”である“単分子磁石 (single-molecule magnet : SMM)”も磁気異方性を起源としている⁵⁾。本章では SMM の機能向上を念頭におき、プロトンスイッチング、イオン・分子認識や分子間相互作用などを利用した超分子化学的アプローチに注目した研究を紹介する。

5.1.1 単分子磁石とは

現代社会に不可欠な機能性材料であるバルク磁性体は、磁区内に存在するスピンの T_c 以下で全て平行に揃うことで自発磁化を示し強磁性体となる。この強磁性体を利用した HDD (hard disk drive) など磁気記録媒体の記録密度は磁石のサイズに大きく依存する。つまり、磁石をナノサイズにすれば HDD の超高密度が達成される。しかし、強磁性体を磁区と同じナノサイズに粉碎したナノ粒子は粒子同士の磁気モーメント間に磁気相互作用がないため、熱ゆらぎによってスピンの向きが乱れ磁気ヒステリシスを示さない (超常磁性限界 : superparamagnetic limit)。これは常磁性体のように振舞うことから超常磁性体と呼ばれる⁸⁾。

5 量子分子スピントロニクス

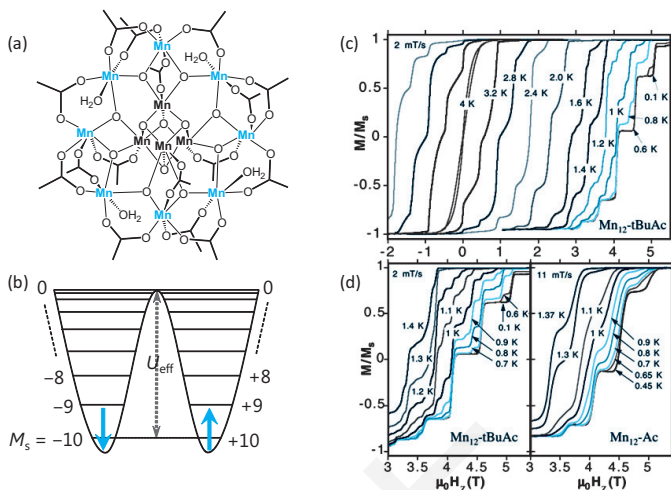


図 5-1 (a) Mn_{12} の分子構造, (b) 量子化された二極小ポテンシャル,
(c, d) Mn_{12} 系 SMM の磁気ヒステリシス挙動
QTM による階段状のステップが観測される。

一方、ナノ金属錯体である Mn イオン 12 個からなる $[Mn_{12}O_{12}(AcO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2AcOH$ (Mn_{12}) は、単一分子で磁石としての性質を示すことから単分子磁石 (single-molecule magnet : SMM) と命名された (図 5-1(a))⁹⁾。多核錯体の SMM では分子内スピン間相互作用は働くが、分子間の磁気相互作用が無視できるほど弱いため、1 つの分子が磁石となる単磁区磁石と考えられる。SMM は決った金属イオンの核数と秩序ある磁気構造を持っており配位子場の導入によって一軸磁気異方性を示す。このため量子化された二極小ポテンシャルを形成し、スピン副準位に起因するスピン反転は Arrhenius 的な緩和を示す ($\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/T)$) (図 5-1(b))。スピン反転に伴う障壁エネルギー (U_{eff}) よりも高い温度では常磁性体として振舞うが、温度が低くなり U_{eff} を越えられなくなるとスピンの凍結し磁石のように振舞う。 Mn_{12} のスピン反転に必要な U_{eff} は 43 cm^{-1} である。また、スピンが凍結する温度を T_B (blocking temperature) と定義する。さらに、極低温ではスピン副準位のエネルギーが等しい場合に量子トンネル効果によってスピン反転が起こり (quantum tunneling of the magnetization : QTM), SMM 特有の階段上の磁気ヒステリシスが観測される (図 5-1(c, d))¹⁰⁾。 Mn_{12} の

5.1 超分子化学的アプローチを利用した希土類単分子磁石の機能開拓

保磁力 (H_C) は 1.5 K で 21000 Oe (2.1 T) を示し、磁化緩和時間 (τ) は 12 時間程度を示す。1993 年に SMM が発見されて以降、負の一軸磁気異方性 ($D < 0$) をもつ基底高スピン分子が多核遷移金属錯体を中心に分子設計され合成されている。Mn 系 SMM はこれまで 50 種類程度合成されているが、 U_{eff} は最大で 56 cm^{-1} である¹¹⁾。一軸磁気異方性を起源とするナノサイズの SMM は 21 世紀の新しい磁石とも言われており、磁気記録デバイスの高密度化の材料としても注目されている。しかしながら、その磁気特性向上の分子設計は確立されていないため、SMM の機能向上を目指すことは基礎研究として重要である。

5.1.2 希土類単一イオン磁石の発見

一軸磁気異方性を有する遷移金属基底高スピン分子の設計はスピン間の配置・配位環境をコントロールすることが求められるため決して容易ではない。また、クラスターサイズよりもコンパクトな分子サイズで SMM を合成することができれば、磁気記録デバイスの超高密度集積化の点で有利である。SMM が最初に報告されてから 10 年後の 2003 年、Ishikawa らによって希土類単一イオンからなる $[\text{TbPc}_2]\text{TBA}^+$ ($\text{Tb}^{3+} = \text{terbium(III)}$, $\text{Pc}^{2-} = \text{phthalocyaninato}$, $\text{TBA}^+ = \text{tetrabutylammonium}$) の SMM 特性が報告された¹²⁾。後に、単核錯体で SMM 特性を示す化合物群は単一イオン磁石 (single-ion magnet: SIM) とも呼ばれている。希土類イオン (Ln^{3+}) の電荷密度分布は球対称ではなく、 Tb^{3+} イオンは扁平な電荷分布をしているため結晶電場の方向に影響される。 Tb^{3+} イオンに Pc^{2-} が上下から配位して double-decker 錯体を形成するとき、 $|J| = 6$ の扁平な電荷分布を安定化させるように上下の Pc^{2-} 配位子は 45° で Pc 間の立体反発をさけるように square antiprismatic (SAP) の配位環境となる (図 5-2(a))。このとき、主軸である C_4 回転軸方向、つまり Pc 面に対して垂直に一軸磁気異方性を示す。この配位子場によって縮退した 7F_6 のエネルギーが分裂し、基底状態 ($|J| = 6$) と励起状態 ($|J| = 5$) 間のエネルギーギャップが 230 cm^{-1} となり、このギャップが大きな U_{eff} の原因となっている。さらに、磁気ヒステリシスは 0.04 K で $H_C = 100 \text{ Oe}$ を示す。また、 I - J 相互作用に伴う QTM のステップも観測されている¹³⁾。このように、 $[\text{TbPc}_2]\text{TBA}^+$ の U_{eff} は Mn 系 SMM に比べ 1 桁高い値を示す。これは、3d イオンではスピン