

2026. 9. 15

報道関係者 各位

< 配信枚数 5 枚 >

イオンの並び方を変えることで磁性を制御
～スピントロニクス材料を目指した荷電 π 電子系の設計戦略～

立命館大学生命科学部の前田大光教授らの研究チームは、新潟大学、近畿大学、筑波大学、愛媛大学と共同で、電子が持つ「電荷」と「スピン」という性質を利用し情報の記録や処理を行う、次世代の電子デバイスにつながる「スピントロニクス」に向けて、イオンの組み合わせによって分子の並び方を変え、磁性^{*1}を制御する新たな手法を示しました。さらに、特定のイオンと組み合わせることで、磁石に引きつけられる性質を持つ分子が、異なる磁性を示すことを明らかにしました。本研究成果は、2026 年 8 月 24 日(現地時間)に、英国王立化学会誌「Chemical Science」に掲載されました。

本件のポイント

- 電子スピン^{*2}を持つチアポルフィリン^{*3}Cu^{II} 錯体カチオン(プラスの電気を帯びた分子)を基盤とした、磁性を持つ新たなイオンペア^{*4}を合成した。
- 組み合わせるアニオン(マイナスの電気を帯びたイオン)の種類によって、イオンペア集合体構造が変化することを明らかにした。
- 特定のアニオンと組み合わせることで、チアポルフィリン Cu^{II} 錯体カチオンが積み重なった 2 量体を形成することを見出した。
- カチオンが 2 量体を形成することで、固体中の磁性が変化し、反強磁性を示すことを発見した。

< 研究成果の概要 >

近年、さまざまな電子・光物性や磁性を有する π 電子系^{*5} の設計・合成が行われており、それらを集合化させることで、単独の分子では得られない特異な機能を発現させる研究が進められています。とくに磁石に引きつけられる性質(常磁性^{*6})を持つ分子は、周辺の常磁性分子との相互作用によって磁性を変化させることができるため、それを利用したスピントロニクス材料^{*7}の開発が行われています。

研究チームは、電子スピンを持つチアポルフィリン Cu^{II} 錯体を基盤とした π 電子系カチオンを新たに合成し、イオンペアメタセシス^{*8}によって、さまざまな形状・電子状態のアニオン種と組み合わせたイオンペアを作製しました。その結果、共存するアニオン種に依存したイオンペア集合体の結晶構造を明らかにしました。とくに、非平面型のアニオン種と組み合わせたイオンペアでは、チアポルフィリン Cu^{II} 錯体カチオンが積み重なった 2 量体を形成することを見出しました。

さらに、この積層 2 量体では、電子スピンを持つカチオン同士が近接することで相互作用し、もともと常磁性を示していたカチオンが、集合体の中では反強磁性^{*9}を示すことを明らかにしました。本研究は次世代のスピントロニクス材料の創製に向けた新たな分子設計指針を提示するものです。

本研究は科学研究費補助金および立命館グローバル・イノベーション研究機構(R-GIRO)^{*10}などの支援によって実施されました。

< 研究の背景 >

分子は、複数の分子が規則的に集まることで、単独の分子では発現できない新たな機能を示すことがあります。そのため、分子の骨格や電子状態などを精密に設計し、分子の並び方を制御することで、新たな機能性を付与することができます。研究チームはこれまで、ポルフィリン骨格を基盤とした π 電子系カチ

オンの集合化と機能探索に取り組んできました。

ポルフィリンは-2 価の配位子^{※11}として振る舞うため、+3 価の金属イオンと錯体を作ること、+1 価のカチオン種を作り出すことができます。一方で、ポルフィリンの 1 つの窒素原子を硫黄原子に置き換えたチアポルフィリンは、-1 価の配位子として振る舞います。そのため、+2 価の金属イオンと錯体を作ること、カチオン種となります(図 1a)。+2 価の金属イオンの適用範囲は広く、研究チームはこれまでに、さまざまな金属イオンを導入したチアポルフィリン金属錯体カチオンを合成し、アニオンとのイオンペア集合体を形成させる研究を進めてきました。また、チアポルフィリン金属錯体カチオンは硫黄原子を含むことで分子内に電荷の偏り(分極^{※12})が生じた構造を有しているため、従来報告してきた電荷積層型^{※13}や電荷種分離配置型^{※14}とは異なる、2+2 型集合体を形成することがわかっています(図 1b)。

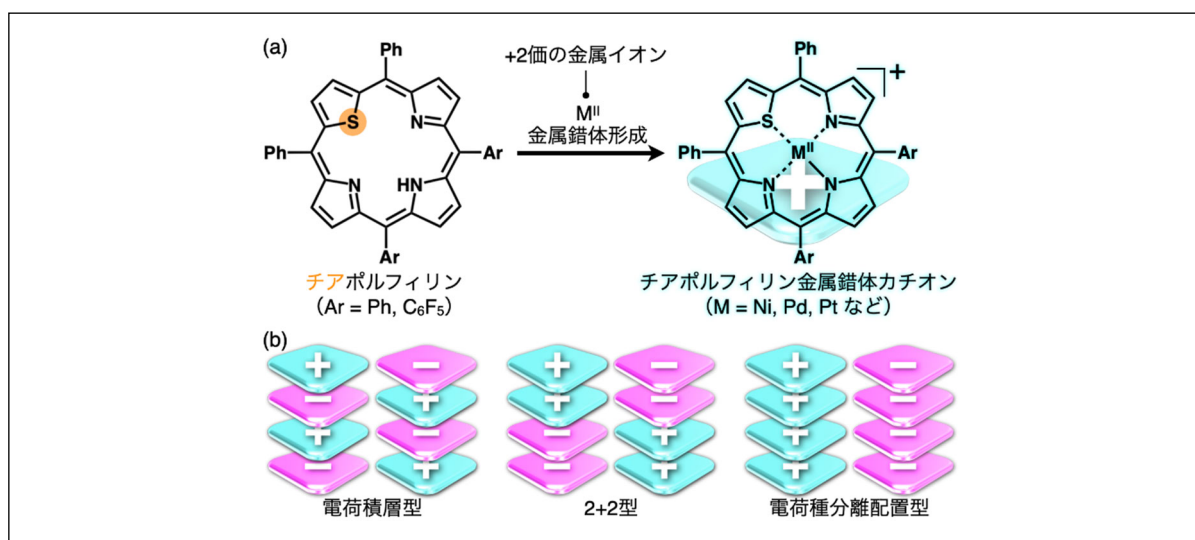


図 1 (a)チアポルフィリン金属錯体カチオンの構造; (b)イオンペア集合体のイメージ図

<研究の内容>

本研究では、中心金属イオンとして銅イオン(Cu^{II})に着目しました。Cu^{II}をチアポルフィリンと組み合わせることで電子スピンをもつπ電子系カチオンを作ることができます。これは、電荷を持ちながらも電子スピンも有するため、磁性を持つ新たなイオンペア集合体の構成ユニットとして利用することができます。そこで研究チームは、チアポルフィリン Cu^{II}錯体を合成し、BF₄⁻, PF₆⁻, B(C₆F₅)₄⁻ (FABA⁻), PCCp⁻ (ペンタシアノクロペンタジアニド)という 4 種類のアニオンとのイオンペア形成を実施しました(図 2a)。理論計算を行ったところチアポルフィリン Cu^{II}錯体は従来のチアポルフィリン金属錯体と同様に分極した構造をとることがわかりました。また、電子スピンは中心の銅原子だけでなく、周辺の硫黄原子や窒素原子にも分布していることがわかりました(図 2b)。

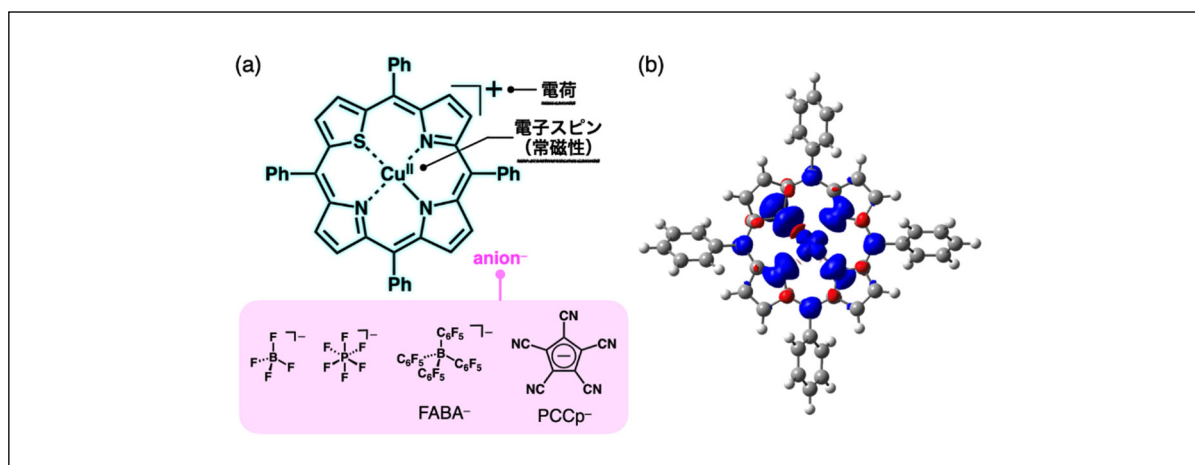


図 2 (a) チアポルフィリン Cu^{II} 錯体カチオンのイオンペア; (b)スピン密度分布(青色や赤色の部分に電子スピンの分布)

次に、これらイオンペアがどのように集合するのかを、立命館大学および大型放射光施設「SPring-8」での単結晶 X 線構造解析によって調べました。その結果、組み合わせるアニオンの種類によって、イオンペアの集合体構造が大きく異なることが明らかになりました。

平面性の高い PCCp^- とのイオンペアでは、カチオンとアニオンが交互に積み重なる電荷積層型の集合体をとることがわかりました(図 3a)。これは、カチオンとアニオンの間に働く静電的な引力が大きく影響しているためです。一方で、非平面的なアニオン種(たとえば BF_4^-)と組み合わせた場合には、チアポルフィリン Cu^{II} 錯体カチオン同士が積み重なった 2 量体を形成する様子が確認されました(図 3b)。一般に、同じ「+」の電荷を持つカチオン同士が近づくと反発すると考えられます。しかし、チアポルフィリン特有の硫黄原子と窒素原子との間の相互作用や、分極した構造による静電的な反発の打ち消しによって、カチオン同士が近接した 2 量体構造が安定して存在することができます。

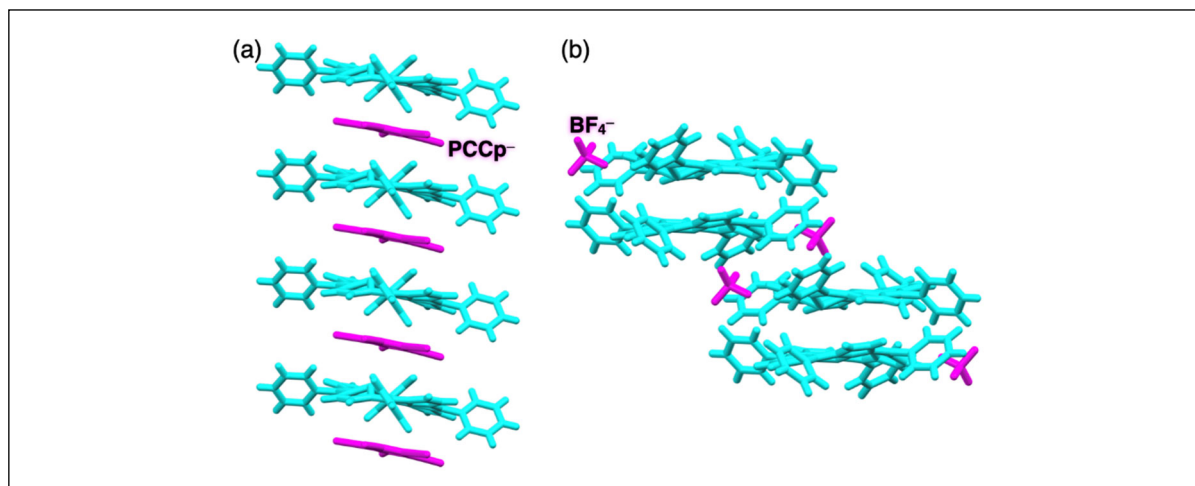


図 3(a) PCCp^- イオンペアおよび(b) BF_4^- イオンペアの結晶構造

さらに、積み重なった 2 量体構造では、電子スピンを持ったカチオン同士が近接していることから、カチオン間の電子スピンの相互作用によって磁性が変化すると考え、固体状態での磁性を評価しました。まず、電子スピン共鳴^{*15} (ESR) 測定を行ったところ、電子スピンが銅原子を中心として分布していることが明らかとなり、理論計算の結果と一致しました。興味深いことに、温度による磁性の変化を調べる磁化率測定^{*16}を行った結果、 PCCp^- とのイオンペアでは常磁性からの大きな変化は見られませんでした。一方、 BF_4^- とのイオンペアでは、カチオン同士が積み重なった 2 量体を形成することで電子スピン間の相互作用が生じ、反強磁性を発現することがわかりました(図 4)。

以上の結果から、組み合わせるアニオンの種類によってカチオンの並び方を変えることで、固体中の磁性を変化させられることが明らかになりました。これは、イオンの組み合わせを利用して分子の集合体構造と磁性を連動して制御できることを示す成果です。

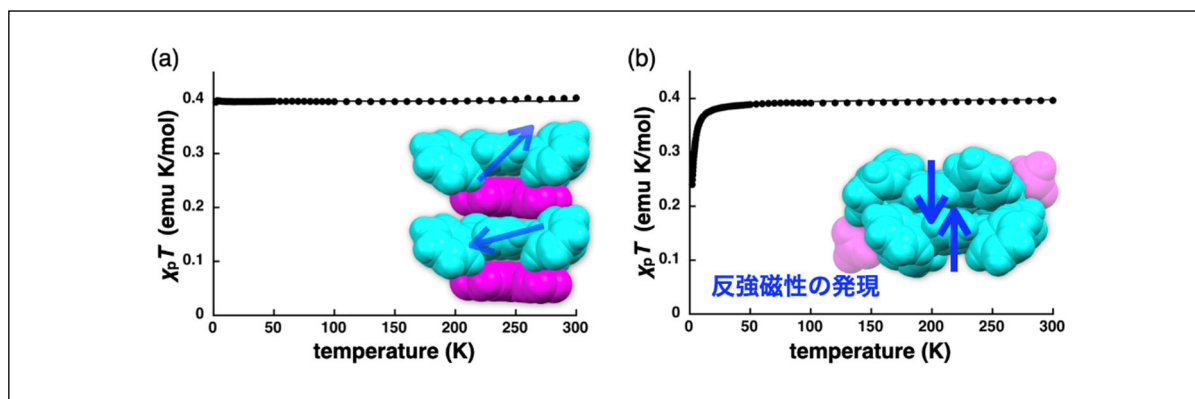


図 4 (a) PCCp^- イオンペアおよび(b) BF_4^- イオンペアの温度依存磁化率測定

＜社会的な意義＞

電荷とスピンをあわせ持つ物質を扱うスピントロニクス分野は、次世代のデバイス材料の創製に重要であり、活発に研究が進められています。スピントロニクス材料では、物質が持つ「電荷」と「スピン」の性質を活用することが重要であり、これらの性質を分子レベルで制御する新たな手法の開発が求められています。

本研究では、電荷とスピンをあわせ持つチアポルフィリン Cu^{II} 錯体カチオンを用いて、組み合わせるアニオンの種類によって分子の並び方を変え、その結果として固体中の磁性を変化させられることを明らかにしました。本研究で示した、イオンの組み合わせによって分子の集合体構造と磁性を連動して制御する分子設計の指針は、従来とは異なるアプローチによる磁性制御の可能性を示すものであり、今後、新規のスピントロニクス材料の開発に向けた重要な知見となることが期待されます。

＜研究者のコメント＞

血液中のヘムや葉に含まれるクロロフィルなど自然界で「生命の色素」として知られているポルフィリンの骨格を組み換えた「ポルフィリン類縁体」の化学に、超分子の観点から新しい 1 ページを書き加えることができました。構成元素の窒素を硫黄に置き換えることによって、分子に電荷を持たせるだけでなく、形成される 2 量体の特徴を生かしたのが今回の研究です。カチオンとアニオンの無限の組み合わせから、これまでにない物性や機能がこれからも発見されるはずです。

＜論文情報＞

論文名	: Ion-pairing-modulated magnetic properties of thiaporphyrin Cu^{II} complex cations
著者	: Masaki Fujita, Hiroki Horita, Ko Furukawa, Kuniyoshi Sugimoto, Kazuki Okazawa, Yasuteru Shigeta, Yukihide Ishibashi and Hiromitsu Maeda
発表雑誌	: Chemical Science
掲載日	: 2026 年 8 月 24 日 (現地時間)
DOI	: DOI: 10.1039/d6sc04368b
URL	: https://doi.org/10.1039/d6sc04368b

＜用語説明＞

- ※1 磁性: 磁場に応答して引き合ったり反発しあったりする性質。
- ※2 電子スピン: 電子がもつ小さな磁石としての性質。
- ※3 チアポルフィリン: ポルフィリンの 1 つの窒素原子を硫黄原子に置き換えた分子。
- ※4 イオンペア: アニオン(マイナスの電気を帯びたイオン)とカチオン(プラスの電気を帯びたイオン)の対からなる化学種。
- ※5 π 電子系: 二重結合などを有する分子。分子構造によっては可視光を吸収し、色素となる。
- ※6 常磁性: 外部磁場がある状態だとその方向に弱く磁化する性質。
- ※7 スピントロニクス材料: 電荷とスピンの性質をあわせもつ材料。
- ※8 イオンペアメタセシス: 所望のカチオンの塩とアニオンの塩を混合し、新しいイオンペアを創製する手法。
- ※9 反強磁性: 隣接するスピンが逆方向を向くことで磁化がゼロになる性質。
- ※10 立命館グローバル・イノベーション研究機構(R-GIRO): 立命館大学の中核研究組織として、2008 年 4 月に設立された分野横断型の研究組織。
- ※11 配位子: 金属イオンと結合することで錯体を作る化学種。
- ※12 分極: 分子内で電荷が偏ること。
- ※13 電荷積層型: カチオンとアニオンが交互に積層する構造。
- ※14 電荷種分離配置型: カチオンとアニオンがそれぞれ独立して積層する構造。
- ※15 電子スピン共鳴: 磁場中に置かれた電子スピンの共鳴現象のこと。構造中の電子スピンを検出することができる。
- ※16 磁化率測定: 外部磁場をかけてどのくらい磁化しやすいかを確認する手法。

配付先： 京都大学記者クラブ、草津市政記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会

●本件に関するお問い合わせ先

(研究内容について)

立命館大学 生命科学部 教授 前田 大光

TEL.077-561-5969

Email. maedahir@ph.ritsumei.ac.jp

(報道について)

立命館大学広報課 担当:大森

TEL.075-813-8300

Email. r-koho@st.ritsumei.ac.jp