

令和元年6月21日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05942

研究課題名(和文)塩基性銅化合物の合成と新規磁気機能開拓

研究課題名(英文)Preparation and Magnetic Properties of Basic Copper Salts and Related Materials

研究代表者

藤田 渉 (Fujita, Wataru)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：50292719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：幾何フラストレーション磁性体が示す新規物性現象の探索や、電場などにより磁気的性質をコントロールできる磁性体の開発を目指して、銅水酸化物と水素結合を有する配位高分子錯体の合成、構造解析、物性測定を中心に研究を実施した。銅水酸化物と有機アニオンを組み合わせることで多数の誘導体を作成し、基底反磁性状態を有するダイヤモンド鎖ネットワーク磁性体を発見した。また、強い水素結合を有する配位高分子錯体が示す構造相転移のメカニズムを検証するため、重水素置換した誘導体を作成した。重水素置換を施すと、構造相転移を示す温度が約60 K上昇したことから、水素結合におけるプロトンの状態が構造相転移に関与することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義としては、銅水酸化物の合成方法を確立し、良質な試料の提供を可能にした点にある。幾何フラストレーションがもたらす新規物性現象の候補物質の裾野を広げたことを意味する。また、水素結合を有する配位高分子錯体において、見出した重水素置換効果は水素結合の状態が物質の磁気的性質に大きな影響を与えていることを実証したことに相当している。今後、さらなる物質探索を行うことで、有用な機能を有する磁性物質の発見に繋がり、社会貢献できるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, preparation, structural and magnetic determination of basic copper salts and coordination polymers with hydrogen bonding units were carried out. Magnetic measurements of seven copper hydroxides with diamond chain magnetic networks revealed primarily antiferromagnetic interactions between the neighbouring copper ions and no antiferromagnetic ordering. It is found that one of these had a diamagnetic ground state, which is the first example in diamond chain compounds. Deuterium substitution effects on a hydrogen bonded coordination polymer, bis(glycolato)copper(II), which shows the structural phase transition at 220 K and ferromagnetic phase transition at 1.1 K, were examined. Deuteration of its hydroxyl groups induced a large temperature shift for the structural phase transition. The origin of the structural phase transition is related to a combination of the position of the hydrogen atom in the hydrogen bond.

研究分野：機能物性化学

キーワード：幾何フラストレーション 磁気的性質 結晶成長 結晶構造 銅水酸化物 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

塩基性銅化合物 $\text{Cu}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{アニオン}$)は、身近に存在する物質で、銅像や10円玉の表面に存在する薄緑色の錆の中にも見受けられる。この物質群は構成イオンの比率やアニオンAの種類に依存して、多様なネットワーク構造をとる水酸化銅部位を有し、その構造を反映した様々な物性を示す。塩基性銅化合物の1種である Botallackite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は、粘土鉱物のハイドロタルサイトとよく似た層状構造と科学的性質を有しており、イオン交換により水酸化銅層間の塩素イオンを様々なアルキルカルボン酸イオンとを置き換えることができ、ナノメータスケールで有機カルボン酸層と水酸化銅層が積層した層間化合物を生成する。また Botallackite を初めとする層状水酸化銅では、2価の銅イオンが1つの不對電子を有し、層内では超交換相互作用による磁気ネットワークが発達している一方で、層間では磁氣的相互作用が途絶えるため、二次元磁性体に特徴的な挙動を示す。我々は有機アニオンを含む多くの層状水酸化銅を合成し、有機アニオン層のパッキングに応じて、水酸化銅層の磁氣的性質が常磁性、反強磁性、強磁性など様々な状態を取ることを過去に報告した。さらに層状水酸化銅の層間に光応答性分子であるスピロピランやアゾベンゼン分子を取り込んだ層間化合物を合成し、それらの光異性化に応じて水酸化銅層の磁性変化を誘起させる、新しいタイプの光機能性磁性材料を独自に提案した。この研究成果は国内外の研究グループから興味を集め、光応答を示す磁性物質の開発へとつながった。

一方、塩基性銅化合物には、 $S = 1/2$ 二次元三角格子磁気ネットワーク構造の他、ダイヤモンド鎖構造、カゴメ格子構造、パイロクロア構造などのユニークな磁気ネットワークを有する誘導体が存在する。これらの磁気ネットワークでは、構造上の制約から磁気秩序状態が抑制され、「量子スピン液体状態」という新規の磁性現象の発現が理論的に予測されている。量子スピン液体状態は、銅酸化物が示す高温超伝導現象の発現機構に関与していると考えられており、物性研究において極めて重要なテーマである。過去数十年にもわたり、量子スピン液体状態を求めて、多くの研究者によって様々な物質の探索が行われてきたが、明確に量子スピン液体状態が発現した例はほとんどない。これは物性発現の舞台となる理想的な物質について、十分に探索されていないことや、物性研究に適したサイズの単結晶を得ることが困難なためである。近年、 $S = 1/2$ カゴメ格子構造を有する塩基性銅化合物 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ の単結晶育成が海外の研究グループによって、また、ダイヤモンド鎖構造を有する天然鉱物のアズライト $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ の物性が、福井大学菊池らによって報告されたことを機に、塩基性銅化合物に関心が集まっている。

以上のように、塩基性銅化合物は、物性研究のターゲットとして十分に魅力的であるが、試料調製が非常に難しく、これまでに系統的な構造物性研究は行われてこなかった。最近、申請者はカルボン酸イオンの加水分解を利用することで、数種類のアニオンAに対して、塩基性銅化合物の単結晶を容易に育成することを明らかにした。本手法を用いることで、長年の念願であった無機アニオンの他、有機アニオンを含む水酸化銅の調製がようやく可能となった。これにより、この物質群の開発のためのお膳立てが終わり、系統的に展開する段階に達したところである。

2. 研究の目的

本研究では、塩基性銅化合物 $\text{Cu}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{アニオン}$)の磁氣的性質や構造的特徴に着目して、新しいタイプの機能性磁性材料の創製を行うため、以下の2つのテーマを実施した。塩基性銅化合物に存在する強い水素結合の動的性質を利用して、温度、圧力、電場といった外部刺激に対して磁性変調を示す磁性物質「Hydrogen Bonded Magnet」の探索を行った。塩基性銅化合物のみならず、水素結合を有する配位高分子錯体にまで探索の範囲を広げ、検討を行った。銅水酸化物は二次元三角格子構造、カゴメ格子構造などの磁気ネットワーク構造を有することから、新規磁気物性の発現が期待されている。有機スルホン酸イオンをテンプレートとした様々な新規銅水酸化物の単結晶育成を行い、これまで未知であった金属水酸化物の多様な構造を明らかにし、優れた磁気物性を有する磁性体の発見を目指した。

3. 研究の方法

塩基性銅化合物は独自に開発した加水分解法により合成した。水素結合を有する配位高分子錯体は、主に温水中での蒸発法により合成した。

得られた試料は、まず本研究費で購入した、示差走査熱量計(リガク Thermo Plus)を用いて、構造相転移の有無を検証した。試料の構造同定と磁性評価は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームを利用し、岡崎市の分子科学研究所に設置されている単結晶構造解析装置(リガク CCD システム)と磁化測定評価装置(日本カンタムデザイン MPMS シリーズ)を使用した。

4. 研究成果

4-1 . 基底反強磁性状態を有するダイヤモンド鎖磁性体の発見

本研究期間において、様々な有機スルホン酸イオンを含む銅水酸化物の合成を行い、ダイヤモンド鎖化合物アズライトと類似の構造を有する12種類の誘導体の合成に成功した。これらの結晶について、構造解析と磁気測定を順次行った。有機アニオンを含む誘導体の結晶はいずれも対称性が低く、銅イオン間の磁氣的相互作用は複数存在するため、それぞれの大きさを見積もるのが困難な状況である。今後は磁氣的相互作用の大きさを見積もることが検討課題である。

図1に銅水酸化物 $[\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(2,6\text{-Np})]$ における磁気ネットワーク部位の構造と磁気ネットワークを模式的に示す(三斜晶系, 空間群 $P-1$, $a = 9.2709(7)$ Å, $b = 10.6339(17)$ Å, $c = 11.848(2)$ Å, $\alpha = 82.673(16)^\circ$, $\beta = 70.523(14)^\circ$, $\gamma = 69.251(12)^\circ$, $V = 1029.7(3)$ Å³, $Z = 2$, $R_1 = 0.0310$) (2,6-Np: 2,6-naphthalene-di-sulfonate の略)。銅イオン ($S = 1/2$) は酸素原子が作る正方錐内または八面体内に位置し、正方錐のペアと八面体とが交互に並ぶことでダイヤモンド鎖が形成されていた。この配列はアズライトとよく似ていたが、ダイヤモンド鎖間に有機イオンによって隔てられており、ダイヤモンド鎖の繰り返し周期がアズライトの2倍であった。また、結晶の対称性が低いため、磁氣的相互作用のパスは計8種類あった。常磁性磁化率の温度依存性を検討したところ、低次元構造に由来するブロードなピークが75 K付近に認められた。さらに低温側では常磁性磁化率はゼロへと漸近し、基底状態は反磁性であった。この物質の磁気挙動は、磁気ネットワークが二倍周期を有することと関連していると考えている。ダイヤモンド鎖構造を有し、かつ、基底反磁性状態を取る初めての例であり、物性理論や実験物理の分野から注目を集めている。

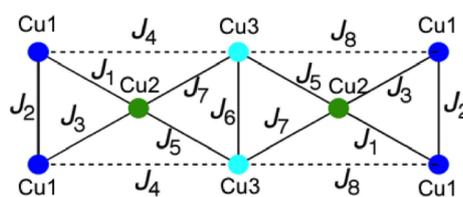
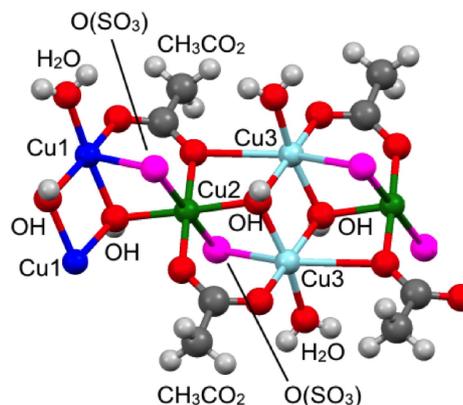


図1 : $[\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(2,6\text{-Np})]$ の原子配列と磁気ネットワーク .

今後、上述の物質の他、得られたサンプルの熱測定や強磁場磁化測定など、さらなる検討を行う予定である。

4-2 . 配位高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{glycolato})_2]$ における重水素置換効果

最近我々は、層状構造を有する配位高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{glycolato})_2]$ (glycolato = HOCH_2CO_2) について構造物性研究を行い、この物質が220 K付近でヒステリシスを伴う大きな構造相転移と磁性変調を示すことを明らかにした。配位高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2]$ (OH体) と類似のキレート環構造を有する銅錯体の中には、構造相転移を伴うサーモクロミズムを示すものがいくつか知られており、いずれもキレート配位子のパッカリング運動が相転移の原因とされていた。この物質の構造相転移の原因として、パッカリング運動の可能性は否定できなかった。そこでまず、キレート環上のメチレン基に重水素置換した $[\text{Cu}(\text{HOCD}_2\text{CO}_2)_2]$ (CD_2 体) を作成し、OH体との比較検討を行った。我々が見出した構造相転移がパッカリング運動に起因するのであれば、重水素化によりキレート環の質量が変わるため、構造相転移温度に影響が現れると考えたからである。また、水素結合の関与について検討するために $[\text{Cu}(\text{DOCH}_2\text{CO}_2)_2]$ (OD体) を合成し、検討を行った。

まず、得られた重水素化サンプルについて、それぞれ結晶構造解析を行ったところ、 CD_2 体とOD体はいずれもOH体と同型であった。それぞれの重水素置換体について磁気測定を行ったところ、 CD_2 体ではOH体と同じ温度で構造相転移に由来する磁気異常を確認した。一方、OD体では、磁気異常は283 Kで観測された。この実験により、水素結合部位への重水素化が構造相転移に大きな影響を与え、この構造相転移と水素結合との間に密接に関わりがあることが明らかになった。

〔雑誌論文〕(計 7 件)

T. Nakane, S. Yoneyama, T. Kodama, K. Kikuchi, T. Ohhara, A. Nakao, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, W. Fujita,* Magnetic, Thermal and Neutron Diffraction Studies of a Coordination Polymer, Bis(glycolato)cobalt(II). Dalton Trans. 48, 333-338 (2019).

W. Fujita, Crystal Structures, and Magnetic and Thermal Properties of Basic Copper Formates with Two-dimensional Triangular-lattice Magnetic Networks. RSC Adv. 8, 32490-32496 (2018).

W. Nbili, K. kaabi, F. Lefebvre, W. Fujita, C. Jelsch, C. Ben Nasr, A Hirshfeld surface analysis, crystal structure and physicochemical studies of a new Cu(II) complex with the 1,10-phenanthroline ligand. J. Coord. Chem. 71, 2526-2539 (2018).

I. Essid, S. Soudani, F. Lefebvre, W. Kaminsky, W. Fujita, C. Ben Nasr, S. Touila, A Hirshfeld surface analysis, crystal and geometry-optimized structure, and solid state NMR studies of two novel α -hydroxyphosphonates C₁₇H₂₁O₄P (I) and C₁₉H₂₅O₄P(II). J. Mol. Struct. 1149, 99-111 (2017).

S. Yoneyama, T. Kodama, K. Kikuchi, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, Y. Shuku, S. Aoyagi, W. Fujita,* Deuterium Substitution Effects of Structural and Magnetic Phase Transitions on Hydrogen Bonded Coordination Polymers, Bis(glycolato)copper(II). Dalton Trans. 45, 16774-16778 (2016).

W. Fujita,* A. Tokumitsu, Y. Fujii, H. Kikuchi, Crystal Growth, Structures and Magnetic Properties of Copper Hydroxide Compounds with Distorted Diamond Chain Magnetic Networks. CrystEngComm 18, 8614-8621 (2016).

M. Ben Nasr, K. Kaabi, M. Zeller, W. Fujita, P. S. Pereira Silva, C. Ben Nasr, Synthesis, crystal structure, magnetic properties and second harmonic generation of a new noncentrosymmetric coordination compound: Triaqua(4-amino-6-methoxypyrimidine) cuprate(II)sulfate. Chin. Chem. Let. 27, 896-900 (2016).

〔学会発表〕(計 24 件)

W. Fujita, I. Iona, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, Preparation and Magnetic Properties of Piezoelectric Coordination Polymers, 日本化学会第 99 春季年会 2019 甲南大学岡本キャンパス, 2019年3月17日.

徳光昭夫, 藤田渉, (6核+単核)スピン系における原子間角度を考慮した交換相互作用の数値解析、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学伊都キャンパス、2019年3月4日.

大久保晋, 宮崎大輔, Khalif Benzid, 原茂生, 櫻井敬博, 太田仁, 藤田渉, $S = 1/2$ 歪んだダイヤモンド鎖化合物 (Cu₃(OH)₂(CH₃CO₂)₂(H₂O)_xX_y)のサブミリ波 ESR 測定 III, 日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス, 2018年9月11日.

藤田渉, 岩田理, 青柳忍, 塩基性塩化銅 Cu₂(OH)₃Cl の単結晶育成、構造および磁気的性質, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2018年9月9日

M. Sakabe, K. Ichimura, W. Fujita, S. Sato, Synthesis and Characterization of StibinyI Dications [12-Sb-6]²⁺ The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Uji, Japan, 2018年6月24日.

徳光昭夫, 藤田渉、(6核+単核)スピン系における磁化およびスピン系間の交換相互作用を考慮した数値解析による検討、日本物理学会第73回年次大会、東京理科大学野田キャンパス、2018年3月22日。

藤田渉, 岩田理、塩基性ギ酸銅からなる二次元三角格子磁性体における磁気相転移と熱異常、日本物理学会第73回年次大会、東京理科大学野田キャンパス、2018年3月22日。

W. Fujita, S. Iwata, Crystal Growth, Structure and Magnetic Properties of New Copper Hydroxy Salts with Geometrically Frustrated Magnetic Networks、日本化学会第98春季年会2018、日本大学理工学部船橋キャンパス、2018年3月21日。

大久保晋, 宮崎大輔, Khalif Benzid, 原茂生, 櫻井敬博, 太田仁, 藤田渉、S=1/2 歪んだダイヤモンド鎖化合物 $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x\text{X}_y)$ のサブミリ波 ESR 測定 II、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学盛岡キャンパス、2017年9月23日。

藤田渉、銅水酸化物からなる歪んだ二次元三角格子磁性体の合成と低温での磁気異常、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学盛岡キャンパス、2017年9月21日。

徳光昭夫, 藤田渉、(6+1)スピン系からなる $\text{A}_4\text{H}_{54}\text{Cu}_7\text{Mo}_{14}\text{O}_{78}$ (A=NH₄,K,Rb) の交換相互作用の数値解析による検討、日本物理学会2017年秋季大会 岩手大学盛岡キャンパス、2017年9月21日。

藤田渉、有機アニオンを含んだ銅水酸化物の構造多様性：歪んだダイヤモンド鎖と二次元三角格子、日本物理学会第72回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、2017年3月18日。

宮崎大輔, Khalif Benzid, 大久保晋, 原茂生, 櫻井敬博, 太田仁, 藤田渉、S=1/2 歪んだダイヤモンド鎖化合物 $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x\text{X}_y)$ のサブミリ波 ESR 測定、日本物理学会第72回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、2017年3月17日。

徳光昭夫, 小島寛之, 藤田渉、(6+1)スピン系からなる $\text{A}_4\text{H}_{54}\text{Cu}_7\text{Mo}_{14}\text{O}_{78}$ (A=NH₄,K,Rb) の磁性の数値的解析、日本物理学会第72回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、2017年3月17日。

坂部 将仁, 藤田渉, 佐藤 総一、ppy 配位子を有する高周期 15 族元素化合物の創製、第43回有機典型元素化学討論会、仙台市民会館、2016年12月8日。

中島なつみ、富樫愛美、三谷拓示、山口貴久、古川貢、加藤立久、藤田渉、菊地耕一、阿知波洋次、兒玉健、 $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{Ih})$ の単離法の開発とキャラクタリゼーション、第10回分子科学討論会、神戸ファッションマート、2016年9月15日。

佐藤和樹, 藤田渉, 小島寛之, 松尾晶, 金道浩一, 萩原政幸、二次元三角格子反強磁性体 $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (1\text{-Naphthalenesulfonate}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の強磁場磁化過程、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日。

菊池彦光、三浦俊亮、笠松直幸、藤井裕、藤田渉、松尾晶、金道浩一、スピングャップを有する新規ダイヤモンド鎖銅水酸化物の磁化過程、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日。

中根僚宏、藤田渉、 α -ヒドロキシカルボン酸を用いた配位高分子錯体の構造と磁性、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日。

小島寛之、藤田渉、有機アニオンを含む新規銅水酸化物誘導体の結晶育成、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日。

- ⑳ 藤田渉、新規二次元三角格子磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{HCO}_2)_2$ の結晶構造と磁性、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2016 年 9 月 13 日。
- ㉑ S. Okubo, D. Miyazaki, S. Hara, T. Sakurai, H. Ohta, W. Fujita、HIGH-FIELD ESR MEASUREMENTS OF NEW CANDIDATE SUBSTANCE $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] (p\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ FOR $S = 1/2$ DIAMOND CHAIN、The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets、仙台国際センター、2016 年 9 月 5 日。
- ㉒ W. Fujita、Magnetic Properties of Organic Radical Cation Salts, BBDTA•X、The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets、仙台国際センター、2016 年 9 月 5 日。
- ㉓ A. Ooizumi, M. Sakabe, K. Funahashi, Y. Takeuchi, W. Fujita, Y. Sugibayashi, S. Hayashi, W. Nakanishi, S. Sato、Synthesis and Structure of Hexacoordinated Chalcogenonium Salts Bearing 2-Phenylpyridine Ligands、13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium、長良川国際会議場、2016 年 5 月 26 日。

〔図書〕(計 1 件)

藤田渉 第20章磁性測定 米澤徹・朝倉清高・幾原雄一(編)、ナノ材料解析の実際、講談社(2016), 12ページ。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。