

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750039

研究課題名 (和文) キラル単一次元鎖磁石の磁気・光学・量子効果の研究

研究課題名 (英文) Study on magnetism, optics, and quantum effects of chiral single chain magnets

研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA TAKUYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：00375411

研究成果の概要：

本研究ではキラル単一次元鎖磁石の磁気・光学・量子効果の観測を目的とし、キラル単一次元鎖磁石の合成法の確立と磁氣的相互作用の制御を行った。キラルな単一次元鎖磁石および M_6M_4 かご状強磁性クラスターを得、構造・磁性・光物性について調べた。キラル単一次元鎖磁石は有限鎖長効果を示すことが分かり、配位子変換によって異なる磁性を示す類縁体も合成できた。 M_6M_4 かご状錯体は金属イオン変換により CTIST を示す化合物が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：単一次元鎖磁石、キラリティー、非線形光学応答、量子効果、基底高スピン錯体

1. 研究開始当初の背景

本研究ではキラル単一次元鎖磁石の磁気・光学・量子効果の観測を目的とする。キラル分子磁性体は結晶の対称性の破れに起因する、特異な光学・電気・磁気物性が発現することが期待されている。結晶構造がキラルであることから生じる光学活性 (NCD, Natural circular dichroism) と内部磁場による磁気光学効果 (MCD, Magnetic circular dichroism) をあわせもつことから、常光に対する新しい光学効果である磁気不斉二色性 (MChD, Magneto-chiral dichroism) (G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493.) を

示す物質探索が行われている。また、不斉中心の存在は電場に偏りをもつことを意味するため、強誘電性を示す物質となりうる。強誘電性と強磁性を同時に満たす材料は“マルチフェロイック材料” (W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature* **2006**, 442, 759.) とよばれる複合機能を持つ物質群として期待されており、設計性の高い分子性化合物をもちいて構築する試みがなされている。一方、単一次元鎖磁石はバルク磁石と異なり、孤立した一次元の分子性磁石で、磁化の単緩和現象や量子性を示し、単分子磁石と同様に高密度磁気メモリとしての応用や物理的現象に関

する研究が行われている (D. Gatteschi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760, H. Miyasaka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1725.). 以上のような背景から、キラルな分子系で量子磁性を示す化合物では、磁気・光学的性質と量子効果が絡む新しい物性が発現することが示唆され興味深い。

申請者はこれまで磁気軌道の直交化を利用した基底高スピン錯体の合成を通して、単分子磁石の合理的構築法を確立してきた。この研究の流れの中で、キラルな空間群 $P6_5$ を有する一次元性混合金属錯体を得た。この化合物は平面性の高い Mn_2Cu 三核ユニットが 60 度ずつ位相を回転しながら積層した螺旋構造をとっており、一次元性に由来する磁気緩和現象 ($\Delta E = 54.6$ K, $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-11}$ sec) を観測している。この化合物は対称心のない構造をもちつつ、単次元鎖磁石としての性質を示すことから、量子効果・単緩和現象と対称心の破れに由来する磁気・光学特性の物性相関を顕著に示す物質であると予想される。

2. 研究の目的

本研究ではキラル単次元鎖磁石の磁気・光学・量子効果の観測を目的とし、キラル単次元鎖磁石の合成法を確立し、分子設計によって磁氣的相互作用の制御および分子超分極率の制御を行い、キラリティーと量子効果が絡む新物性の発現を目指す。まず、これまでに得られている Mn_2Cu キラル単次元鎖磁石とその誘導体の磁氣的性質を詳細に調べ、NCD および MCD 測定を行い、磁気・光学・量子効果の相関関係についての知見を得る。さらに、キラリティーに由来する第二次高調波発生 (SHG) の観測と、磁気対称性に由来する磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) についても検討を行う。また、キラリティーを有する磁性体ではマルチフェロイック材料としての資質 (強誘電性および強磁性) を本質的に有しているため、磁気電気効果 (M-E 効果) についても検討を行い、新しい物理現象の観測を目指す。

3. 研究の方法

キラル単次元鎖磁石である Mn_2Cu 一次元錯体は、架橋様式の配向と隣接一次元鎖間での立体反発によって自発分晶している。配位子の変換によって、類似構造をもつ一次元鎖錯体を系統的合成し、磁氣的性質の違いや分子分極率の違いを考察する。また、同じキラリティーをもつ均一な単次元鎖磁石を合理的に得るために、キラル中心をもつ配位子をもちいて、段階的に一次元錯体を構築する。キラルな配位子の原料として光学活性なアミンや光学活性なアミノアルコールをも

ちいて合成を行う。この光学活性部位は様々な置換基をもつものに変換可能であり、分子超分極率の制御が可能であると考えられる。予備的な実験からキラル多核クラスターを単離することができているため、合成条件の検討や、構築素子の変換によって、一次元鎖状錯体・単次元鎖磁石の合理的合成を行う。

磁気測定は QUANTUM DESIGN 社製 MPMS システムをもちいて行う。500mK での静磁化測定に関しては、IQANTUM 社製低温オプションをもちいて行う。500mK でのパルス磁化測定は東北大学金属材料研究所の野尻浩之教授との共同研究で行う。非線形磁化率に関しては QUANTUM DESIGN 社製 PPMS システムで測定する。旋光度測定は円偏向二色性分光光度計をもちいておこなう。MCD 測定についても低温オプションをもちいて測定を行う。試料は KBr ディスクまたは poly(methyl methacrylate) に分散させたフィルムをもちいて行う。

4. 研究成果

これまでに本研究では、自然分晶を利用した合成手法によって、架橋能を有するマンガ-銅三核錯体 $(Et_3NH)[Mn_3(\mu_3-O)(5-Cl-salox)_3Cl_2(MeOH)_2(H_2O)_2]$ ($H_2(5-Cl-salox) = 5-chlorosalicylaldoxym$) を単離しておき、銅イオンとの置換反応を行うことで、マンガ-銅へテロ金属一次元鎖錯体 $[Mn_2Cu(\mu_3-O)(5-Cl-salox)_3(EtOH)_2]$ の合成に成功している。この化合物では反強磁性的に相互作用した Mn_2Cu 三核ユニットが 6 回らせん軸を持って一次元的に連結されており、ユニット間に強磁性的相互作用が働くことで、単次元鎖磁石としての性質を示していることがわかっている。配位子の置換基を変えた種々の錯体の合成に成功し、一連の単次元鎖磁石挙動に関して検討を行った。また、溶媒依存性についても検討した。これらの化合物ではキラリティーと量子磁性の相関が期待されるため、CD スペクトルの測定を行ったところ、ラセミ混合物として得られるため、光学活性を示さないことが分かった。

より合理的なキラル一次元錯体の合成を目指して、キラルな配位子とポリシアノ鉄酸イオンをもちいた集積型金属錯体の合成を行った。ホモキラルな $M_6M'_4$ かご状錯体 ($M = Ni^{II}, Co^{II}; M' = Fe^{III}, Co^{III}$)、 Ni_2Fe_2 Square 状錯体、および Co_5Fe_4 錯体を得た。これらの錯体の磁化率測定結果から、 Ni_6Fe_4 錯体および Ni_2Fe_2 錯体では強磁性的相互作用が働いており、それぞれ $S = 8$ および $S = 3$ の基底高スピン錯体であることが分かった。また、 Co_6Fe_4 錯体では溶媒依存した CTIST 挙動が示唆された。 Ni_6Fe_4 錯体では固体状態・溶液状態とも光学活性を示し、金属イオン周りの

絶対構造を反映した顕著な応答を示していることが分かった。強磁性的相互作用が働く極低温域での磁気光学測定を行うことで磁気と光の相互作用が見られると予想される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1) G.N. Newton, G.J.T. Cooper, D. Schuch, T. Shiga, S. Khanra, D.-L. Long, H. Oshio, L. Cronin, "*cis*-Tach based pentadecadentate ligands as building blocks in the synthesis of Fe^{III} and Pd^{II} coordination clusters", *Dalton Trans.*, 1549-1553, **2009**, 査読有

2) T. Shiga, N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, H. Oshio, "Syntheses, structures, and magnetic properties of manganese-lanthanidehexanuclear complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 361, 4113-4117, **2008**, 査読有

3) K. Mitsumoto, T. Shiga, M. Nakano, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, "Spin Canting in a Cobalt(II) Radical Complex with an Acentric Counter Anion" (CoverPicture), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 31, 4851-4855, **2008**, 査読有

4) K. Mitsumoto, M. Nihei, T. Shiga, H. Oshio, "Heptanuclear Nickel(II) Wheel with Eight Redox Active Ferrocenyl Groups", *Chem. Lett.*, 37, 966-967, **2008**, 査読有

5) K. Yoneda, M. Ohba, T. Shiga, H. Oshio, S. Kitagawa, "Three-dimensional Ferromagnetic Frameworks of Syn-Anti-type Carboxylate-bridged Ni^{II} and Co^{II} Coordination Polymers", *Chem. Lett.*, 9, 1184-1185, **2007**, 査読有

6) K. Mitsumoto, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nishikawa, Y. Chi, H. Oshio, "Alkoxo-bridged Cobalt(II) Cube and Its Radical Adduct", *Chem. Lett.*, 9, 1154-1155, **2007**, 査読有

7) S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, H.U. Güdel, H. Oshio, "A Wheel Single molecule Magnet of [Mn^{II}₃Mn^{III}₄]: Quantum Tunneling of Magnetization under Static and Pulse Magnetic Field", *Chem. Eur. J.*, 13, 8445-8453, **2007**, 査読有

8) S. Yamashita, T. Shiga, M. Kurashina, M. Nihei, H. Nojiri, H. Sawa, T. Kakiuchi, H. Oshio, "Mn(III/IV) and Mn(III) Oxide Clusters Trapped

by Copper(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, 46, 3810-3812, **2007**, 査読有

9) T. Shiga, H. Oshio, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Mixed-valence Pentanuclear [Mn^{II}₃Mn^{III}₂] and Hexanuclear [Co^{II}₄Co^{III}₂] Complexes Derived from 3-formylsalicylic acid", *Polyhedron*, 26, 1881-1884, **2007**, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

1) 志賀拓也, 大塩寛紀, 『コバルト-鉄 10 核かご状錯体の性質』、日本化学会第 89 春季年会、2009. 3/27-30、金沢大学

2) 志賀拓也, 大塩寛紀, 『キラル 2 座配位子をもちいたシアン架橋集積型錯体の合成と物性』、学際物質科学研究会「ナノ分子磁性体の化学・物理・応用」、2008. 11/28-29、筑波大学

3) Takuya Shiga, Hiroki Oshio, "CHIRAL HIGH-SPIN MOLECULES", 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2008. 10/21-23、Hokkaido University

4) 志賀拓也, 野口真央, 大貫達也, 大塩寛紀, 『ポリピリジン系多座配位子で架橋されたらせん型、リング型およびグリッド型多核錯体の合成・構造と性質』、第 47 回電子スピンスイエンズ学会年会 (SEST2008)、2008. 10/1-3、九州大学

5) Takuya Shiga, Hiroki Oshio, "Ferromagnetically Coupled Chiral Cyanide-bridged Ni₆Fe₄ Cage", 11th International Congress on Molecule-based Magnets (ICMM2008)、2008. 9/21-24、Convitto della Calza (Florence, Italy)

6) 志賀拓也, 大塩寛紀, 『ピリジン系補助配位子を有するシアン架橋集積型金属錯体の合成と性質』、第 58 回錯体化学討論会、2008. 9/20-22、金沢大学

7) 志賀拓也, 大塩寛紀, 『キラルな 2 座配位子をもちいたコバルト-タングステン錯体の合成と性質』、日本化学会第 88 春季年会、2008. 3/26 - 30、立教大学 (東京都豊島区)

8) 志賀拓也, 野尻浩之, 大塩寛紀, "Manganese-Terbium Single-Molecule Magnets", First International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2008)、2008. 3/13 - 14、Epcal (Tsukuba, Japan)

9) 志賀 拓也、大塩 寛紀、"Syntheses and magnetism of chiral low dimensional complexes", A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007)、2007. 11/6 - 9、Granship(Shizuoka, Japan)

10) 志賀 拓也、大塩 寛紀、"Chiral Ferromagnetic Nano Cage", Asian Conference on Coordination Chemistry、2007. 7/29 - 8/2、IMS (Okazaki, Japan)

〔図書〕(計 1 件)

志賀拓也・大塩寛紀、三共出版、錯体化学選書3 金属錯体の現代物性化学 (山下正廣・小島憲道 編著)、2008年、413ページ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA TAKUYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教
研究者番号：00375411

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし