

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：平成20年度～平成22年度

課題番号：20550130

研究課題名(和文)キラル一次元金属錯体に基づく強磁性強誘電体の創出

研究課題名(英文) Creation of ferromagnetic ferroelectrics based on
chiral one-dimensional metal complexes.

研究代表者

満身 稔 (MITSUMI MINORU)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：20295752

研究成果の概要(和文)：

本研究では、強磁性強誘電体の創出を目指して、不斉炭素を導入した四つの新規キラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体 **1** から **4** を開発した。錯体 **1** と **2** では、鎖内で隣接する分子がトリプレットダイマーを形成し、200 K 付近でダイマー間での磁氣的相互作用が反強磁性的から強磁性的へと変化するとともに、交流磁化率において 8 K 以下の低温で2段階の磁気異常を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Multiferroic materials exhibiting ferromagnetic and ferroelectric properties have attract much attention because of the control of a magnetism by an electric field and/or the control of an electric polarization by a magnetic field. To realize such a system, we have synthesized four new chiral rhodium(I)-semiquinonato complexes **1-4** by using chiral semiquinonato ligands. Magnetic studies revealed that the complex molecules in the compound **1** and **2** form triplet dimer in the linear chain, and the magnetic interaction between the triplet dimers changes from antiferromagnetic in the room temperature phase to ferromagnetic in the low temperature phase with the phase transition. Ac magnetic susceptibility shows a two-step magnetic anomaly below 8 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	2,300,000	690,000	2,990,000
平成21年度	700,000	210,000	910,000
平成22年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能，キラル磁性体，強磁性強誘電体

1. 研究開始当初の背景

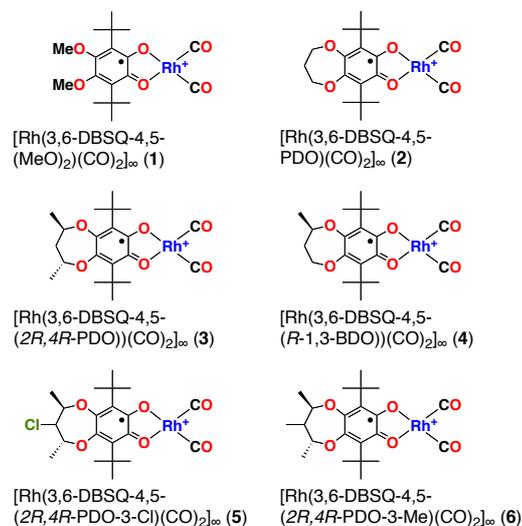
物質の性質は、電子状態ばかりでなく、立体的構造における対称心の有無に左右されることはよく知られている。対称心を持たない結晶構造では、電気双極子が完全に打消し合わないで電気分極が発生し、焦電性、二次非線形光学効果などの様々な物性が発現される。磁気双極子についても同様なことが期待され、キラルな結晶構造を持つ磁性体において、磁気異方性を利用してキラルな磁気構造を構築することができれば、これまでなかった興味深い磁氣的、電氣的、光学的性質が発現されると期待される。さらに、そのような極性結晶で、自発磁化を持てば、電場によって磁化が、あるいは逆に磁場によって電気分極が発生する電気磁気効果を示す可能性が期待される。そのような電気磁気効果によって強い相関性を示すマルチフェロイクス（多重強的秩序）が東大・物理の十倉教授グループによって金属酸化物において発見され、その現象の新奇性、学術的重要性、新奇の動作原理に基づく電子デバイスへの応用の観点から、物理と化学の両分野で非常に注目されていた¹⁾。

我々は、本研究を始める以前から、複合機能性金属錯体の開発を目指して $S = 1/2$ を持つセミキノナトラジカルが配位した一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体を合成し、その結晶構造と物性の関係を調べていた。このような視点から合成した一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体 $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-(MeO)}_2)(\text{CO})_2]_\infty$ (**1**) (3,6-DBSQ-4,5-(MeO)₂ = 3,6-di-*tert*-butyl-4,5-dimethoxy-1,2-benzoquinonato), $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-PDO})(\text{CO})_2]_\infty$ (**2**) (3,6-DBSQ-4,5-PDO = 3,6-di-*tert*-butyl-4,5-(1,3-propanedioxy)-1,2-benzoquinonato) が、それぞれ 195–221 K 付近と 227–235 K 付近で一次相転移を起こすとともに、磁氣的相互作用が室温相では反強磁性的であるのに対し、低温相では強磁性的へと劇的に変化することを見出していた。さらに、錯体 **1** では、14.4 K で鎖内が強磁性、鎖間が反強磁性のメタ磁性体へ転移するとともにスピンのキャントによって磁気モーメントが生じるキャント反強磁

性体（弱強磁性体）へ転移することも明らかにしていた。また、錯体 **2** においても 11.8 K でスピンのキャントによるとみられる磁化の増加が観測された。これらの系では、スピン間に対称心がないために、ジャロシンスキー-守谷相互作用（DM 相互作用）が働き、スピンのキャンティングが起きていると考えられる。このようにスピンのキャントが起る系で、キラルな結晶構造ができれば、キラルな磁気構造を構築できるのではないかと考えられたのが、本研究のきっかけである。

2. 研究の目的

キラルな結晶構造を構築する目的から、不斉炭素原子を導入した 4 種類のセミキノナト配位子を新規の合成し、これらの配位子を用いて以下に示す一連の一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体 **3-6** を合成し、その結晶構造と磁性、誘電性について調べた。



3. 研究成果

キラルな一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の開発を目指して、配位子の前駆体となる 4 種類の新規キラル配位子の合成を行った。配位子への不斉炭素原子の導入は、3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone とキラルなジオールの反応によって行った。これらの配位子を用いて、当研究室で開発した配位子のベンゾキノン体とロジウム(0)カルボニルクラスターの反応による合成法によって、キラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体 **3-6**

の合成を行った。

開発したキラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体 **3-6** のうち、錯体 **3** と **4** について強磁性的挙動を見出すことに成功した。錯体 **3** は、168~170 K 付近で一次相転移を起し、室温相と低温相の結晶構造を明らかにすることができた。240 K における室温相の一次元鎖構造と結晶構造を図 1 に示す。

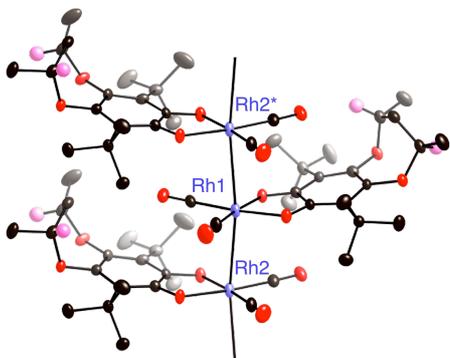


図 1. 錯体 **3** の室温相の一次元鎖構造 (240 K).

この錯体では、配位子に不斉炭素を導入することによって、対称心を持たない空間群 $P2_1$ で結晶化していることを明らかにした。Rh-Rh 間距離には二種類あり、それぞれ 3.1324(7) Å, 3.1723(7) Å である。この Rh-Rh 間距離は、 $[\text{Rh}(\text{3,6-DBSQ})(\text{CO})_2]_\infty$ に比べて平均で 0.13 Å 短いことがわかった。この短い Rh-Rh 間距離は強磁性を示す錯体に特徴的である。また、120 K における低温相の空間群は室温相と同じ $P2_1$ であることを明らかにした。低温相の Rh-Rh 間距離は 3.0439(6) Å, 3.0621(6) Å であり、室温相の値と比べて約 0.1 Å 程度短くなっている。一方、錯体 **4** では、構造解析に成功していないが、予想構造を図 2 に示す。

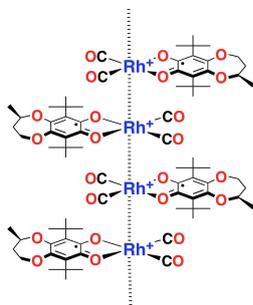


図 2. 錯体 **4** の室温相の一次元鎖構造。

次に、錯体 **3** の $\chi_M T$ vs. T プロットを図 3 に示す。

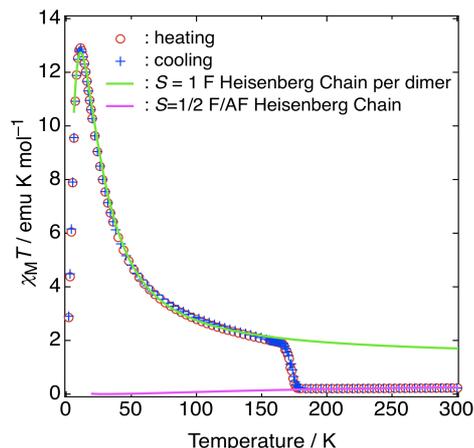


図 3. 錯体 **3** の $\chi_M T$ vs. T プロット。

錯体 **3** の室温相での磁化率を $S = 1/2$ ferromagnetic/antiferromagnetic Heisenberg alternating chain モデルでフィットすると、 $J_1/k_B = -287$ K, $J_2/k_B = +574$ K と見積もられた。一方、低温相での磁気特性を、一次元鎖内の隣接分子がトリプレットダイマーを形成していると仮定して分子場近似を含めた $S = 1$ ferromagnetic Heisenberg chain モデルの半分の値を用いて磁氣的相互作用パラメータを見積もると、 $J/k_B = +58$ K と見積もられた。さらに、錯体 **4** においても錯体 **3** と同様な挙動が見出された。錯体 **3** と **4** では、一次元鎖内で隣接する錯体分子どうしはトリプレットダイマーを形成し、ダイマー間での磁氣的相互作用が室温相で反強磁性的であるのに対し、低温相では強磁性的に変化することがわかった。錯体 **1** と **2** で見出している反強磁性-強磁性転移もこれらと同様な挙動であることがわかった。

錯体 **3** の交流磁化率の温度依存性を図 4 に示す。 χ' と χ'' はともに 6 K 以下でピークを示し、ピーク温度に周波数依存性が観測された。この周波数依存性はスピンの反転に関して緩和現象が現れていることを示しており、スピンの凍結現象であることが示唆された。弱磁場の磁化測定の結果より、スピン凍結温度を $T_f = 4.5$ K と決定した。さらに、 χ'' は 5~3 K 付近と 2 K 以下の温度で磁気異常を示している。この磁気異常は、4.5 K で凍結したスピンの再配列を示唆している。この磁気異常には、キラルな磁気構造が関係しているのではないかと考えて

いる。

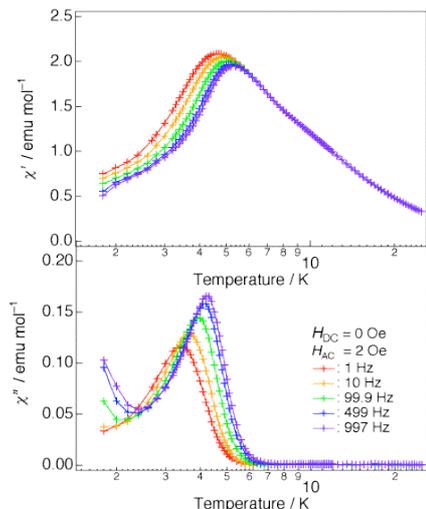


図4. 錯体 **3** の交流磁化率の温度依存性.

この錯体 **3** の交流誘電率の温度依存性を図5に示す. 相転移に伴い交流誘電率にピークが見られたが, この領域では比較的伝導性があるため, この誘電率のピークは伝導性によるものではないかと考えている. 本補助金を受けて強誘電体テストを購入して装置を立ち上げ, 誘電率がピークを示す温度付近で分極ヒステリシス測定を行ったが, 強誘電体に特徴的な分極ヒステリシスを観測できなかった.

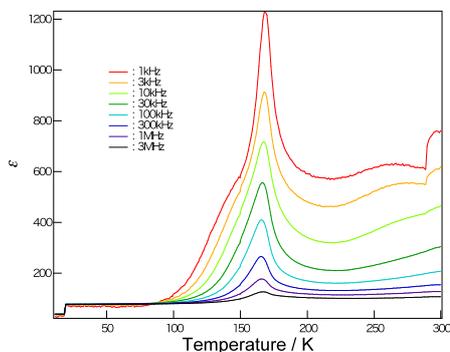


図5. 錯体 **3** の交流誘電率の温度依存性.

錯体 **4** の交流磁化率の χ' は 13.5 K 付近でピークを示した (図6). さらに, χ' , χ'' は 8 K 以下の温度で緩和現象を示唆する周波数依存性を示すとともに, χ'' において, 錯体 **3** で観測されたように 4~5.5 K と 2~3 K 付近で二段階の磁気異常が観測された. この磁気異常には, キラルな磁気構造が関係しているのではないかと考えている. ピーク温度の周波数依存性は緩和現象が現れていることを示

しており, スピン凍結現象であると考えられ, スピン凍結温度を $T_f = 6.4$ K と決定した. これらの磁気異常は, 6.4 K で凍結したスピンの再配列を示唆している.

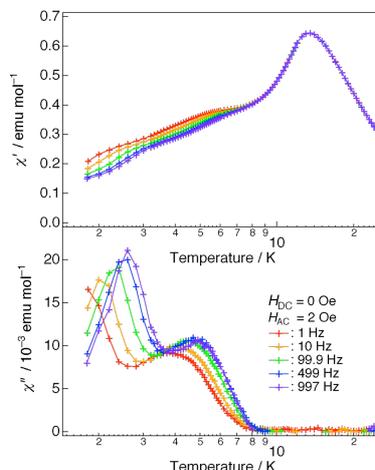


図6. 錯体 **3** の交流磁化率の温度依存性.

錯体 **5**, **6** についての一次元鎖構造をそれぞれ図7, 8示す. X線結晶構造解析から, 錯体 **5** と **6** は錯体 **3** と同様に, 一次元鎖構造を形成していることがわかった. 錯体 **5** と **6** における Rh-Rh 距離は二種類ずつあり, それぞれ 3.175(6) と 3.310(6) Å, 3.240(1) と 3.259(6) Å であり, 錯体分子が一次元鎖内で弱く二量体化していることがわかった. また, これらの Rh-Rh 距離は錯体 **1** と比べて 0.15 Å 程度長くなっている.

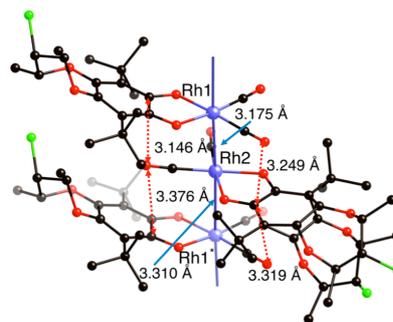


図7. 錯体 **5** の一次元鎖構造 (101 K).

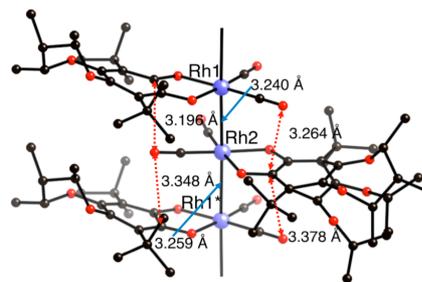


図8. 錯体 **6** の一次元鎖構造 (157 K).

錯体 **5** と **6** 磁化率は類似した挙動を示した。例として、錯体 **5** の $\chi_M T$ vs. T プロットを図 9 に示す。

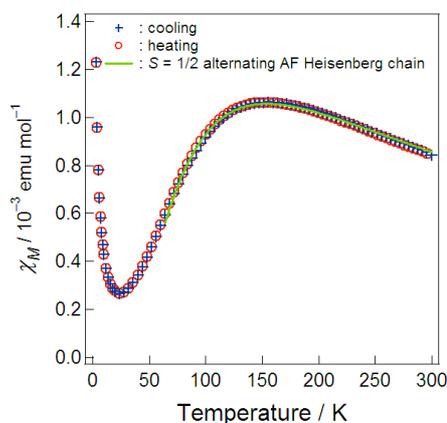


図 9. 錯体 **5** の $\chi_M T$ vs. T プロット.

錯体 **5** と **6** 磁化率は、いずれも Heisenberg alternating chain モデルを用いてフィッティングでき、磁氣的相互作用パラメーターは、それぞれ $J/k_B = -250.1(2)$ K, $J/k_B = -230.8(2)$ K, と見積もられた。これらの結果は、錯体分子が一次元鎖内で弱く二量化しているという構造上の特徴と一致している。また、錯体 **1-3** と比べて Rh-Rh 距離が長いこれらの錯体では、錯体 **1** から **4** において見出したトリプレットダイマーに基づく反強磁性-強磁性転移は観測されなかった。

まとめと今後の展望

本研究では、マルチフェロイクスを示す複合機能性金属錯体の開発を目指して、不斉炭素を導入したキラルセミキノナト配位子を新規に合成し、4種類のキラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の開発に成功した。錯体 **3** と **4** では、錯体 **1** と **2** と同様にトリプレットダイマーに基づく反強磁性-強磁性転移が観測された。さらに、低温で二段階の磁気異常を示し、この磁気異常は対称心のない結晶構造に由来しているのではないかとされる。しかしながら、本研究期間では、低温で二段階の磁気異常を示す温度領域での交流誘電率と磁場中誘電率を調べ、マルチフェロイクスを示すかどうかを明らかにするには至らなかった。今後、低温で二段階の磁気異常を非線形交流磁化率で調べると

もに、この温度領域での交流誘電率と磁場中誘電率を調べる予定である。

最後に、この科学研究費補助金の助成を受け、本研究を遂行できたことにたいへん感謝いたします。

5. 参考文献

1) Y. Tokura, *Science*, **2006**, *312*, 1481.

6. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① On the Nature of the Multiple Ground States of the MMX Mixed-Valence Chain Compound, $[\text{Pt}^{\text{II/III}}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}]_\infty$

M. Mitsumi, T. Yamashita, Y. Aiga, K. Toriumi, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4368–4377, 査読あり.

② Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, $[\text{Ni}^{\text{II/III}}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}]_\infty$ (R = Et, *n*-Pr and *n*-Bu): Evidence of a Spin-Peierls Transition

M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro, N. Ikeda, M. Okumura, and M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6680–6691, 査読あり.

③ Constructing Highly Conducting Metal–Metal Bonded Solids by Electrocrystallization of $[\text{Pt}^{\text{II}}_2(\text{RCS}_2)_4]$ ($\text{RCS}_2^- =$ Dithiocarboxylato, R = Methyl or Ethyl)

M. Mitsumi, H. Ueda, K. Furukawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, and M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14102–14104, 査読あり.

[学会発表] (計 1 2 件)

① M. Mitsumi, T. Nishitani, S. Itoda, S. Yamasaki, K. Toriumi, Strong Ferromagnetic Interaction Observed in Linear Chain Rhodium(I)–Semiquinonato Complex, 39th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39), 007, Adelaide, South Australia, 25–30 July 2010.

② M. Mitsumi,¹ A. Matsuo,¹ M. Wakita,¹ K. Toriumi,¹ T. Habuchi,² K. Shimada² One-Dimensional Metallic Behavior Observed in Partially Oxidized One-Dimensional Diplatinum

Complex, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka, Japan, 11a-02, September 27–30, 2010

③ M. Mitsumi, S. Yamasaki, S. Itoda, H. Arashiro, K. Toriumi,

Crystal Structure and Magnetic Property of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), PS3-12, Niseko, Hokkaido, Japan, September 12–17, 2009.

④ M. Mitsumi, S. Itoda, Y. Ozawa, K. Toriumi, Magnetic and Dielectric Properties of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), P1.68, Florence, Italy, September 21-24, 2008.

⑤ 山崎翔太, 満身 稔, 西谷 崇, 鳥海幸四郎, 北河康隆, ゴルス ナタリア, 宮崎裕司, 稲葉 章, 一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の構造相転移と強磁性, 第60回錯体化学討論会, 4B-13, 大阪国際交流センター (大阪市), 平成22年9月27日~30日.

⑥ 相賀悠子, 満身 稔, 鳥海幸四郎, 小林義男, スター格子を持つ混合原子価三核鉄(II,III,III) 錯体の構造と物性, 第60回錯体化学討論会, 2PB-15, 大阪国際交流センター (大阪市), 平成22年9月27日~30日.

⑦ 江崎一成・満身 稔・鳥海幸四郎, キラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の構造と磁性, 第60回錯体化学討論会, 2PB-013, 大阪国際交流センター (大阪市), 平成22年9月27日~30日.

⑧ 相賀悠子, 満身 稔, 鳥海幸四郎, ハニカムシート構造を持つ混合原子価三核鉄錯体の合成と構造, 日本化学会第90春季年会, 3PA-081, 近畿大学本部キャンパス, 平成22年3月26日~29日.

⑨ 江崎一成, 満身 稔, 鳥海幸四郎, キラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成と構造, 日本化学会第90春季年会, 3PA-089,

近畿大学本部キャンパス, 平成22年3月26日~29日.

⑩ 新城博史, 満身 稔, 鳥海幸四郎, キラル一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成と磁性, 第59回錯体化学討論会, 1PA-088, 長崎大学文京キャンパス (長崎市), 平成21年9月25日~27日.

⑪ 脇田三喜正, 満身 稔, 松尾篤史, 鳥海幸四郎, 一次元 d 電子系白金錯体の構造と物性, 第59回錯体化学討論会, 2Bb-09, 長崎大学文京キャンパス (長崎市), 平成21年9月25日~27日.

⑫ 山崎 翔太・満身 稔・小澤 芳樹・鳥海幸四郎, キラルロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成と構造, 日本化学会第89春季年会 (2009), 2PA-014, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 平成21年3月27日~30日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

満身 稔 (MITSUMI MINORU)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号: 20295752

(2) 研究分担者

池田 直 (IKEDA NAOSHI)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号: 00222894