

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810053

研究課題名(和文) 層状磁性体への機能性分子挿入による新奇交差相関スピン系の構築

研究課題名(英文) The construction of the novel cross-correlated spin system due to the intercalation of functional molecules to several types of layered magnet

研究代表者

榎本 真哉 (Enomoto, Masaya)

東京理科大学・理学部・講師

研究者番号：70345065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子が持つスピン、電荷、光応答性に着目し、それらの相乗効果をもたらす多様な多重機能性の実現を目指して研究を行った。特異な電荷移動を示す鉄混合原子価錯体において、分子分極や特殊な電子系を持つカチオンを挿入し、それらのカチオンが磁性層に及ぼす影響を明らかにした。またコバルト層状強磁性体に対して、光異性化アニオンを挿入することで、層間電子系の変化がどのように磁性に作用するかを調べた。

研究成果の概要(英文)：Magnetic properties of layered magnets are highly depending on the types of intercalated molecules. In this research, we employed dithiooxalato bridged iron mixed-valence complexes (dto complexes) or cobalt layered hydroxides (Co-LHs) as a layered ferromagnet. Combination between these complexes and functional counter ions is promised candidate to realize a functional materials with cross-correlated spin system. Firstly, we prepared the cations with rotatory functional groups to introduce a polarization between the magnetic layers of dto complex. From the result of this experiment, we succeeded to obtain a material with the coexistence of the charge transfer in the magnetic layers and the polarization of the cation layers. On the other hand, we introduced some photoisomerization molecule, that is, sulfonated diarylethene (DAE) derivatives, as intercalants to Co-LH. The result indicates that the correlation between the state of DAE and the ferromagnetic behavior of Co-LH is very small.

研究分野：物性化学

キーワード：分子磁性 複合物性 強磁性体 電荷移動 鉄混合原子価錯体 コバルト層状水酸化物 交差相関

1. 研究開始当初の背景

機能性化合物開発を目的とした有機-無機複合錯体合成では、個々の分子や金属単体では得られない、それらの相乗効果を示す機能性開発が数多く模索されている。特に、電子物性として重要な伝導性、磁性、光応答性の3つの性質を大きな柱として、それらの相関が織りなす物性挙動に注目が集まっている。特に層状化合物では、Okawaらによって開発された oxalato 配位子(ox)を用いた多様な遷移金属錯体が系統的に合成されている^[1]。例えば分子設計性を反映した磁性体($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(ox)₃]^[3]や、強磁性-金属伝導錯体[BEDT-TTF]₃[MnCr(ox)₃]^[4]などが知られている。また金属層状水酸化物では、本来は相容れない強磁性-超伝導共存系が[Ni_{0.66}Al_{0.33}(OH)₂][TaS₂]^[5]で得られている。このように、母体の層状物質に対して、層間化合物との組み合わせで各々の成分単体を超えた機能性物質が開発されてきた。

このような背景の中で、鉄混合原子価錯体(C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](dto = C₂O₂S₂)において、電荷移動相転移とスピン転移が相互作用し、高温相(HTP)と低温相(LTP)間で転移する特異な挙動が磁性の観点から見出された^[1]。本課題申請者は、この挙動が実際の電荷移動を伴っていることを示し^[7]、電荷移動としては非常に遅い(~0.1MHz)電子の振動を伴うことをミュオンスピン回転法(μ SR)から明らかにした^[8]。さらに磁気希釈した時の挙動から低次元磁性体特有の振る舞いを調べ、この物質の磁気相図をより詳細に明らかにした^[9]。また、このスピン挙動を光異性化分子により光制御することに成功した^[10]。

このように層状化合物における磁性を中心とした物質開発、電子物性の発現機構解明からその制御に至る過程を通して考えると、このような物質系に対して、さらにより積極的に磁性層と層間分子との相互作用を構築し、化合物間における相乗効果発現機構の普遍的な原理を打ち立てる必要があることから本課題を遂行した。

2. 研究の目的

高次機能性とは、素材となる化合物間の相乗効果により、主要な電子物性である伝導性、磁性、光応答性などが互いに影響しあうような、交差相関を持つ性質である。層状化合物は層間分子を様々な機能性分子へと変換することができ、このような電子物性の相関を調べるには最適な系であり、単独の物質では実現できない新奇な性質の実現が可能である。これを踏まえ、磁性層状化合物を中心に据え、(a) 誘電特性、(b) 光応答性、(c) キラル電子系構造制御を組み込んだ新たな高次機能性錯体の開発と、電子物性制御のための交差相関の実現を目的として研究を遂行した。

3. 研究の方法

層状磁性体に対して(a) 電子/分子分極の利用、(b) 多段階光制御磁性、(c) 電子テンプレート電荷移動結合系の観点から層間挿入物質を選択肢、層間化合物の合成および、磁性を中心とした物性測定により、各種層間分子に由来する磁性層への影響について知見を得ると同時に、誘電性、伝導性といった交差相関を担う基礎物性評価を行った。さらに磁性層との相関を強めるべく層間分子設計へのフィードバックを行ってきた。

(1) 電子/分子分極の利用

dto 錯体は、層間分子形状により特異的な電荷移動挙動を示し、様々な磁性層とカチオン層間の相互作用を構築できる。(C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]における遅い電荷移動挙動の振動周波数は、 μ SR 測定の結果より、分子回転に近い程度まで遅くなっていると考えられることから、この系に対し、分子分極を持つ回転部位のあるローター分子(図1)を挿入することで、その誘電分極の外部電場に対する周波数応答を利用して、dto 層内の電荷移動を制御することを試みた。

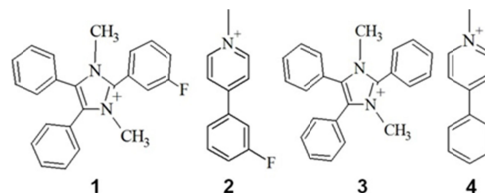


図1 ローター型カチオン

(2) 光応答性分子の利用

Co 層状水酸化物の層間に光応答性分子を挿入することで、光照射による磁気構造の次元性制御が可能である。ジアリールエテン誘導体(DAE)は付加官能基により光転移の吸収極大波長が異なる上に、同一の結晶内で混晶の形成が可能であることから、数種類の光異性化分子を取り込み、別々の照射波長に対応した多段階の磁性層間制御が可能だと考えられる。

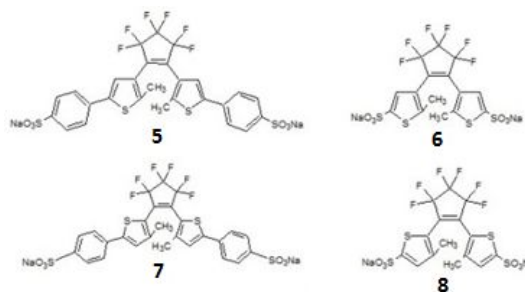


図2 アニオン性光異性化分子

(3) キラル電子系分子の利用

(C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の二次元構造において生じる特異な電荷移動転移は、近接Fe^{II}-Fe^{III} サイト間の局所的な相互作用に依る

ものか、それとも格子全体の周期構造の中で起こる協同効果によるものかは、層状構造のトポロジー変化で明らかになる。特に光学異性を示すカチオンの導入は、錯体中心金属の光学異性を固定し架橋構造が立体三次元的になることから、このような物性を調べるのに最適である。そこでアゾニアヘリセン類をカチオンとして用いた dto 錯体の合成を行った。また、対照物質として、光学異性の無い平面電子系であるアザコロネンを層間物質とした dto 錯体の合成も行った。

4. 研究成果

(1) 分子回転で dto 架橋鉄混合原子価錯体の電荷移動相転移を制御することを目指し、その手段として、図 1 に示す、分極した回転部位を持つカチオン 1, 2 を挿入することで、電荷移動と分子回転が結合した系の構築を試みた。また、対照物質として分極部位を持たない 3, 4 を挿入した錯体との比較も行った。これらを $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層間に挿入した錯体 1・ $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (9)、2・ $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (10)、3・ $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (11)、4・ $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (12) を合成した。これらの鉄混合原子価錯体について元素分析、粉末 X 線回折による同定と、磁化率測定、誘電率測定 of 物性測定を行った。

粉末 X 線回折より、9-12 はいずれも従来の $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ とは異なる構造を示した。このことは、分子異方性の高いカチオン 1-4 の特異な形状によるものと考えられる。また、9, 11 及び 10, 12 は分極の有無によらず、互いに同形構造であることが分かった。磁化率測定の結果、9-12 は $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ と同様に強磁性的相互作用が見られ、さらに 10, 12 では 80 K 付近で電荷移動相転移を示すヒステリシスが観測された。また、9-12 は低温での強磁性転移も確認されている。誘電率測定の結果、図 3 に示すように、10 では 1 Hz の交流電場をかけた際 280 K 付近でピークトップを示し、従来の鉄混合原子価錯体では見られない誘電挙動が観測された。この挙動は、同様にローター部位を持つ有機金属錯体の挙動^[11]から類推すると、2 の回転運動に起因していることが示唆される。また、6, 8 は 80 K 付近において、電荷移動相転移を示すヒステリシスが誘電率測定からも観測された。このように、

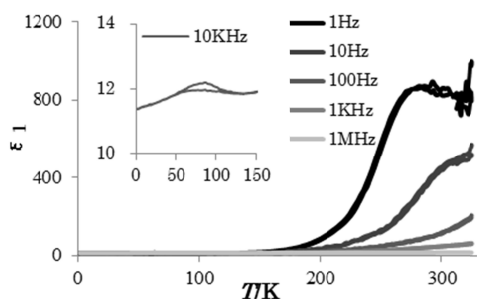


図 3 錯体 10 の誘電応答

分子回転と電荷移動挙動が共存する系が得られたことから、それらが相互結合する可能性が示唆される。今後、挿入カチオンの類縁体合成により、両者の結合を目指すための指針として、カチオンの分子サイズに関する重要な知見が得られたと言える。

(2) 光異性化分子 DAE は、可視光を照射することで開環体へ、紫外光を照射することで閉環体へと選択的に異性化し、閉環体では共役系が非局在化する。このような DAE を、低温で強磁性転移を示す層状磁性体であるコバルト層状水酸化物(Co-LHs)に挿入すると、層間分子の開環体・閉環体の違いにより強磁性転移温度 T_C が変化するという結果が報告されている^[12]。そのため DAE の官能基の選択、あるいは光異性化による構造異性をもたらす、Co-LHs の磁性への影響を系統的に調べた。

図 2 に示した 5-8 の 4 種類の DAE の開環体・閉環体を、それぞれ Co-LH 層間にアニオンとして挿入した錯体を得た。サンプルに溶媒依存性が確認されたため、溶媒条件を揃えて合成を行った。得られた開環体挿入物(op と表記)と閉環体挿入物(cl と表記)について、粉末 X 線回折、紫外可視分光による同定と、磁化測定による物性測定を行った。また、op に紫外光照射した試料(uv と表記)についても磁化測定を行った。

5 と 8 を挿入した系は、層間距離が広がったことから DAE が層間に挿入されたと考えられる。5 は紫外可視スペクトルから、固体層間で光異性化可能であると示唆されるものの、1op, 1cl, 1uv で T_C の差は観測されなかった(図 4)。6 と 7 を挿入した系では分子長の違いに依らず層間距離が同等となり、DAE が挿入されていないか、層間を架橋しない状態で挿入されていると考えられる。6 は紫外可視スペクトルから固体中での光異性化が確認されたが T_C への影響はなかった。7, 8 は op と cl で紫外可視スペクトルに大きな差がないため、合成の過程で構造が op, cl のど

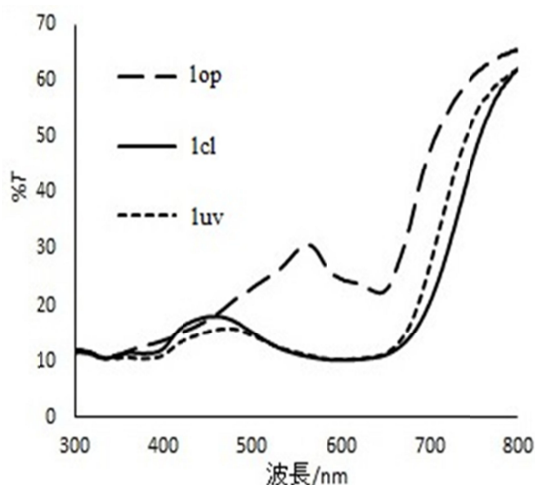


図 4 1op, 1cl, 1uv の紫外可視スペクトル

明らかに偏ると考えられる。4種類のDAEを比較するとチオフェンの構造異性(5と7、6と8)で層間への入り方が異なる。また層間距離が大きいほど T_c が低い傾向が見られ、これらの結果から今回のDAEにおいては層間共役系ではなく層間距離が、 T_c 決定の主要因であることが明らかとなった。

この結果を受け、スルホン酸誘導体に比べ π 共役系が全体に非局在化されるDAEのジカルボン酸誘導体を合成し、Co-LHに挿入した際の磁気的性質を、スルホン酸誘導体と比較し、末端の官能基置換による影響を評価した。カルボン酸置換DAEを合成した後、紫外光又は可視光を照射下でCo-LHのアニオン交換を行うことで錯体を得た。粉末X線回折からは、層間距離の増加が確認された。これはDAEが層間の酢酸イオンと置換したことによるものと考えられる。磁化測定の結果、可視光照射下条件の強磁性転移温度は $T_c = 22$ K、紫外光照射下条件では $T_c = 18$ Kであった。さらに前者に対して紫外光を照射することにより、 T_c は18 Kまで低下することが観測された。これは π 共役系を介した磁性層間の接続による T_c の上昇という予測に反しているが、アニオン交換による構造由来の準安定状態が、光異性を繰り返すことで安定な構造へとエネルギー的に落ち込んで行く過程を観測している可能性が示唆できる。このことを考慮すると、DAEの π 電子系の寄与と構造の寄与のいずれがより重要であるかを決定する実験としては、層間を接続するジカルボン酸に代えて、構造はほとんど変化せず、 π 電子が磁性層間を媒介しないモノカルボン酸置換DAEとの比較が重要であることが示唆できる。

<引用文献>

- [1] Tamaki, H.; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6974.
- [2] Mayoh, B.; *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1483.
- [3] Mathonière, C.; *et al.*, *Chem. Commun.*, **1994**, 1551.
- [4] Coronado, E.; *et al.*, *Nature*, **2000**, *408*, 447.
- [5] Coronado, E.; *et al.*, *Nature Chem.*, **2010**, *2*, 1031.
- [6] Kojima, N.; *et al.*, *Solid State Commun.*, **2001**, *120*, 165.
- [7] Enomoto, M.; *et al.*, *Synth. Metals.*, **2003**, *137*, 1231.
- [8] Kida, N.; *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*, 144427.
- [9] Ida, H.; *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8989.
- [10] Kida, N.; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 212.
- [11] Akutagawa, T.; *et al.*, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 342.
- [12] Shimizu, H.; *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10240.

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 0件)

(学会発表)(計16件)

稲田雄・久保田尚子・岡澤厚・小島憲道・榎本真哉、「アニオン部位の異なるジアリールエテン誘導体を挿入したコバルト層状磁性体の磁気挙動変化」錯体化学会第64回討論会(2014年9月18日、中央大学(東京都文京区))

佐々木翔太郎・井田博道・榎本真哉・岡澤厚・小島憲道、「2価カチオンのアルキル鎖長がもたらす層状鉄混合原子価錯体における電荷移動挙動の変化」錯体化学会第64回討論会(2014年9月18日、中央大学(東京都文京区))

深尾陽一・影澤幸一・岡澤厚・小島憲道・榎本真哉、「モノチオシウ酸架橋層状ヘテロ金属錯体のスピン平衡に対する金属置換効果」錯体化学会第64回討論会(2014年9月18日、中央大学(東京都文京区))

池田雄多・久保田尚子・榎本真哉、「コバルト層状水酸化物の光異性化分子による磁性制御」錯体化学会第64回討論会(2014年9月18日、中央大学(東京都文京区))

久保田尚子・大島祐史・榎本真哉・岡澤厚・小島憲道、「ジアリールエテン誘導体を挿入したコバルト層状水酸化物における層間共役系の磁性への寄与」錯体化学会第64回討論会(2014年9月19日、中央大学(東京都文京区))

Yu Inada, Shoko Kubota, Atsushi Okazawa, Norimichi Kojima, Masaya Enomoto,「Control of ferromagnetic transition temperature in a cobalt layered magnet with a carboxylated diarylethene derivative as an intercalant」The 14th International Conference on Molecule-based Magnets, 7th, Jul., 2014, Saint Petersburg (Russia)

稲田雄・久保田尚子・岡澤厚・小島憲道・榎本真哉、「カルボン酸部位を有するジアリールエテン誘導体を挿入したコバルト層状磁性体における共役系スイッチを利用した強磁性転移温度の制御」日本化学会第94回春季年会(2014年3月28日、名古屋大学(愛知県名古屋市))

深尾 陽一・影澤 幸一・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「モノチオオキサレート架橋ヘテロ金属錯体におけるスピン平衡と電荷移動相転移」日本化学会第94回春季年会(2014年3月28日、名古屋大学(愛知県名古屋市))

坂口 岳志・井田 博道・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「シウ酸およびジチオシウ酸に架橋された新奇二核鉄錯体の合成と物性」日本化学会第94回春季年会(2014年3月28日、名古屋大学(愛知県

名古屋市))
山科 駿・坂口 岳志・井田 博道・小島 憲道・岡澤 厚・榎本 真哉、「ジチオオキサレート架橋 Fe 二核ユニットにおける分子間相互作用を介したスピנקロスオーバー挙動の変化」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

久保田 尚子・大島 祐史・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「コバルト層状磁性体における光異性化分子の電子系スイッチを利用した強磁性転移温度の制御」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

佐々木 翔太郎・井田 博道・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「層間分子がもたらす鉄混合原子価錯体における磁性層の歪みによる電荷移動挙動の変化」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

新井 一馬・井田 博道・岡澤 厚・榎本 真哉・小島 憲道、「分子分極を持つロータリー分子を挿入した鉄混合原子価錯体における電荷移動挙動の変化」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

稲田 雄・久保田 尚子・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「光異性化配位子を含む金属錯体を挿入したコバルト層状磁性体の開発」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 3 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

川上 日向子・久保田 尚子・田中 美幸・大島 祐史・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「層間相互作用スイッチとしての光異性化分子を挿入した銅層状水酸化物の磁気挙動制御」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 3 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

豊田 靖央・井田 博道・稲葉 道一・岡澤 厚・小島 憲道・榎本 真哉、「鉄混合原子化錯体の特異な電荷移動挙動に対するコバルト置換効果」錯体化学会第 63 回討論会 (2013 年 11 月 3 日、琉球大学(沖縄県中頭郡))

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ
http://www.rs.tus.ac.jp/enomoto_lab/

6. 研究組織

(1)研究代表者
榎本 真哉 (ENOMOTO, Masaya)
東京理科大学・理学部・講師
研究者番号：70345065

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：