

平成21年 6月 2日現在

研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19750105
 研究課題名 (和文) オキサレート誘導体を利用した有機・無機複合錯体における磁気構造の次元性制御
 研究課題名 (英文) Dimensionality control of magnetic structure for the organic-inorganic hybrid system building on oxalate complexes
 研究代表者
 榎本 真哉 (ENOMOTO MASAYA)
 東京大学・大学院総合文化研究科・助教
 研究者番号:70345065

研究成果の概要：電荷移動により磁性を変化させる $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 系遷移金属錯体の磁気構造解明のため、磁気構造の次元性を制御する目的で磁性サイトの非磁性置換体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Zn}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を $x = 0\text{-}1$ の範囲で連続的に合成し、その磁性を調べた。その結果、低濃度置換で電荷移動が抑制され、さらに高濃度置換で磁気相互作用が強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用へ変化することが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	540,000	3,840,000

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：強磁性、分子性固体、電荷移動相転移、比熱、次元性、誘電応答、有機・無機複合錯体、希釈磁性

1. 研究開始当初の背景

有機・無機複合錯体は、個々の有機化合物、無機化合物単独では実現できない高次機能性を発現する可能性を持ち、現実に磁性や伝導性、光応答性や熱応答性などが相互に関連を持ち、個々の物性を選択的に制御できるような物質が開発され始めている。特に層状化合物では、無機材料を中心に層状金属酸化物や層状グラファイト等において、層間に挿入する分子を選択することで層間距離や層間の相互作用、電荷移動度といったパラメータを容易に操作することができ、挿入する物質

自身が持つ物性とも相まって新たな物理的性質を示すことが知られていたが、近年層間に有機分子を挿入した場合の物性の獲得にも注目が集まっている。

層状化合物の中でも、oxalato配位子を用いた遷移金属錯体は、90年代初頭にOkawaraらによって開発され、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{M}_1^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4$)タイプの化合物は、様々な遷移金属の組み合わせが系統的に調べられた。またDay(1994)らによって、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ では、補償温度を持つ特異な反強磁性的挙動が観測され、その特異な磁氣的挙動が、 Fe^{II} とF

e^{III} 各々の副格子の磁氣的挙動を考察することで全体の挙動が説明できることが明らかとなった。さらに層間に挿入する分子として有機ドナー分子を用いた場合に、強磁性 - 金属伝導錯体を実現されることがCoronado(2000)らによって示された。彼らの開発した[BEDT-TTF]₃[MnCr(ox)₃] (BEDT-TTF: bis(ethylene)dithiotetrathiafulvalene) は、挿入されたBEDT-TTF層が低温まで金属伝導性を示し、かつ基本骨格となる[MnCr(ox)₃]層が低温で強磁性転移を示す。さらに層状化合物の枠を離れてoxを用いた錯体を見てみると、oxが配位して金属原子を終端した0次元の錯体から、oxによる一次元的架橋構造を別の配位子が分離する1次元構造、さらに層状の2次元構造に加えて、配位のchiralityをコントロールすることにより得られる3次元構造など、分子構造、磁気構造の観点からも様々な展開が期待できる系である。

一方で有機導体の観点からは、perylene-Brにおける有機半導体での高伝導性の獲得、TTF-TCNQにおける金属伝導性の発現、(TMTSF)₂PF₆における超伝導の発現などを端緒に、これまで伝導性の獲得を目指して研究が展開されてきたが、近年磁性体や光物性との相互作用を目指しての研究が展開されてきている。-d相互作用の目覚ましい成果としてはKobayashi(2000)らによるBETS分子と金属錯体との複合錯体 λ -(BETS)₂FeCl₄や λ -(BETS)₂GaCl₄およびその混晶における、磁性と超伝導 - 金属 - 半導体転移が絡んだ複合物性の構築および磁場誘起超伝導の発現が挙げられる。また、 α -(BEDT-TTF)₂I₃において有機伝導体における光誘起伝導性転移の研究もKato(2005)らによって報告されている。

また、錯体における物性測定の面からは、酸化物では評価の進んでいる誘電測定の面から、信頼性のあるデータを得ようという研究が進展しており、錯体という設計性を持った物質の特徴を生かした高次機能性物質としてのマルチフェロイクスを示す物質開発が、その評価と共に進展している。

2 . 研究の目的

このような背景の中で、Kojima(2001)らは鉄混合原子価錯体(C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (dto = C₂O₂S₂)において、電荷移動とスピン転移が相互に作用しあうことで高温相 (Fe^{II}(S=2)-Fe^{III}(S=1/2)) と低温相 (Fe^{II}(S=0)-Fe^{III}(S=5/2)) の二つのスピン状態を可逆的に取ることを見出し、さらにこの現象が層間に挿入される対カチオンに強く影響を受けることを明らかにした。

最近では、層間に光異性化分子spiropyran (SP) 誘導体を挿入することにより、(SP)[Fe^{II}

Fe^{III}(dto)₃]の磁性を光によって転移させることが可能であることを示している。これらのことは、本物質群の磁性が[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層によるものであるにもかかわらず、層間の相互作用が全体の磁性に強く影響を及ぼしていることを示唆している。しかしながら、これまでこの物質の磁性を決定する要因がどこにあるのかは正確に把握できていない。そのため申請者は、[M₁^{II}M₂^{III}X₃] (M₁, M₂ = Fe, Co, Mn, Ni, etc., X = mto (= C₂O₃S), dto (= C₂O₂S₂), tto (= C₂OS₃), teto (= C₂S₄)) 錯体をベースにして誘起伝導分子や光異性化分子との複合錯体を合成するとともに、その物性測定によって、次元性や磁気転移機構のさらなる解明を目指して研究を推進した。

3 . 研究の方法

dto錯体を中心として様々な類縁体を合成し、その基礎物性を測定することで磁性の起源をより明らかにするために、以下の方向性で研究を遂行した。

(C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]を基本骨格として、構成金属元素のFe^{II}をMn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}等に置換する。通常Fe^{II}は空気中で酸化されやすく、それゆえに特定の対カチオンと組み合わせたときにFe^{III}との間に電荷移動相互作用を起こすが、これを安定なイオンに置き換えることで電荷移動を抑制し、磁性層内の相互作用への影響を調べた。この原子種の変更は、原料となる金属塩を変更することによって可能であるが、イオン半径の違いにより磁性層にひずみが現れる可能性は考慮しなくてはならない。磁性層と金属のイオン半径のマッチングについては、次項の架橋配位子との相性も考慮に入れる必要がある。

架橋配位子については、先に挙げたttoが配位子そのものが空気中で不安定であるため、まずmtoおよびtetoを当面の標的とした。mtoに関しては配位子そのものは所属研究室で合成技術が確立されているため、既に金属錯体への適用が始まっていたが、この物質に関しても(C_nH_{2n+1})₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (n=3, 4)の物性測定を行い、さらにFe^{II}をZn^{II}に置換することで、Fe^{III}の特異な挙動を誘電応答により観察した。

本物質系は、磁性を担う部分については2次元的な磁気構造を持っていると考えられるが、現実には層間に挿入する分子によって磁性が変化することを考慮すると、3次元的な相関を考えざるを得ない。しかしながら本物質系の次元性は、結晶構造の観点からしか議論されていない。そのため、磁気構造の次元性に関する情報を得るために、比熱の測定を行う必要がある。比熱測

定では、磁氣的挙動の転移点を決定するとともに、転移点近傍でのエントロピーの発散の様子から、系の次元性が議論できる。本物質系の中で、電荷移動相転移を起こすものと起こさないもの、電子を持つあるいは持たない有機分子を挿入した時の差異を見積もることで、磁性層の振る舞いの決定要因を探ることができる。このことから、比熱測定の前準備を行い、既知物質を用いた装置の評価を行った。

磁性部位の希釈は次元性の議論にさらなる情報を与える。通常次元性が下がるにつれて、希釈の影響は強く現れることになる。すなわち、磁性原子を連続的に希釈することでパーコレーションリミットを求めることができ、磁性のパスが何に依存しているのかが明らかとなる。層間に挿入した分子の寄与の程度を見積もることができれば、挿入分子を選択する際に必要な検討項目が明らかとなると考えられる。具体的には、 Fe^{II} を Zn^{II} に連続的に置換した $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Zn}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を合成し、磁化率、メスbauer-分光により、磁性を調べた。

誘電測定については、既に所属研究室で申請者が開発したシステムが存在し、測定が可能であるが、それと平行して東陽テクニカ社の協力により、Solatron社製インピーダンスアナライザーを用いた測定を試みた。この装置は現LCRメーターよりも広帯域における測定が可能であり、また、低周波数でも安定したS/N比を示す。この測定をdto, mto系錯体について行った

4. 研究成果

$[\text{M}_1^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 系遷移金属錯体では、その磁性は主に $[\text{M}_1^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 層によって担われていると考えられるにもかかわらず、層間に挿入する分子によってその磁氣的挙動は大きく異なる。このことは層間の相互作用に挿入した分子が寄与していることを示す。これまでに電荷移動を伴うスピン転移をもたらす $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ のカチオンを置換することによる磁性の変化を系統的に調べた研究を行うことで、層間に挿入する分子の大きさ、電子系の広がりなどが直接の影響を与えていることが明らかとなっている。

そのため、さらに以下の方法でこの有機・無機複合錯体の磁性の起源を明らかにすることを試みた。その過程において、当初二年度目を実施予定であった比熱測定系を立ち上げ、カチオンサイズの異なる錯体に適用する試みを初年度に行い、まずは常時比熱測定を行えるようにし、既知物質の測定を行うことで装置の評価を行った。また、本物質系の

電荷移動を伴う磁気転移に対して誘電応答がどのように振る舞うかを観測するために誘電測定を実施し、電荷移動相転移近傍でヒステリシスを伴う誘電応答の異常が現れた。この異常は常圧での輸送特性に現れるヒステリシス温度範囲に関して、磁化率測定から得られたデータと一致しており、これまで高圧下でしか測れなかった輸送物性の見地から、輸送と磁性に現れる現象が同じ電子状態に由来することを裏付けた。この結果については、有機物伝導 - 磁性体の国際会議である ISCOM 2007 (Sep. 2007, Peñiscola (Spain)) において発表した。

また、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の磁性を理解する一つの方法として、磁性サイトを非磁性元素で置換することで磁気ネットワークの切断を行い、その次元性に関する知見を得ることができる。そのため、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Zn}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を $x = 0-1$ の範囲で連続的に合成し、その磁性を調べた。EDS 測定の結果から、仕込み比に応じた置換率で目的物が合成できることが明らかとなり、粉末 X 線からは各々の希釈磁性体が母物質と同形構造であることがわかった。磁化率測定の結果からは、 $x = 0.00$ から 0.26 に変化させることで強磁性転移温度が 7 K から 10 K へと上昇し、 x を大きくするにつれて、今度は強磁性転移温度が低下、 $x = 0.48$ と 0.96 の間で金属サイト間の相互作用が強磁性的相互作用から反強磁性的相互作用へと変化した。さらに $x = 0.96$ 以上では 2 K 以上で磁気秩序化しなくなることが明らかとなった。低濃度側では $x = 0.26$ 以上で $x = 0.00$ で見られた特異な電荷移動挙動を見せないことも明らかとなり、わずかな非磁性置換が本物質系の磁性に大きく寄与することがわかった。最近の暫定的な結果では、 $x = 0.00$ と 0.26 の間の濃度で、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における特異な電荷移動によって実現される、高温相と低温相が同時に混在した系が出現していることが明らかとなりつつある。この成果は、分子磁性体の国際会議である ICMM 2008 (Sep. 2008, Florence (Italy)) で発表し、Polyhedron 誌への掲載が決定した。

一方で、新たな物質合成の観点からは、挿入するカチオンとして固体中で分子が回転しうる極性分子を磁性層間に挿入することを試みており、外部電場による層間分子の極性反転と磁性層の電荷移動が相互作用を持つ新たな系の構築を行っている。このアプローチはいくつかのローター分子カチオンを使用し、検討したところ、ハロゲン化アニリン程度の分子の大きさでは層間に取り込まれないことがわかってきたため、さらに大きなローター型分子を開発し、層間への挿入を試みる予定である。

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 6件)

M. Enomoto and N. Kojima, "Magnetic Dilution Effect on the Charge Transfer Phase Transition and the Ferromagnetic Transition for an Iron Mixed-Valence Complex, $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}_{1-x}Zn^{II}_xFe^{III}(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$)", *Polyhedron*, (2009), in press, 査読有り

N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, "Mössbauer Spectroscopic Study of Photo-Sensitive Organic-Inorganic Hybrid System, $(SP)[Fe(II)Fe(III)(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$ SP = spiropyran)", *Polyhedron*, (2009), in press, 査読有り

K. Kagesawa, Y. Ono, M. Enomoto, N. Kojima, "Study on the valence fluctuation and the magnetism of an iron mixed-valence complex, $(n-C_4H_9)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($mto = C_2O_3S$)", *Polyhedron*, (2009), in press, 査読有り

N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Okubo, M. Itoi, M. Enomoto, K. Kato, M. Takata and N. Kojima, "Control of Charge Transfer Phase Transition and Ferromagnetism by Photoisomerization of Spiropyran for an Organic-Inorganic Hybrid System, $(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ (SP = spiropyran, $dto = C_2O_2S_2$)", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 212-220 (2009), 査読有り

M. Enomoto, N. Kida, I. Watanabe, T. Suzuki, and N. Kojima, "Spin Dynamics of the Ferromagnetic Transition in Iron Mixed-Valence Complexes, $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$, $n = 3-5$) by μSR ", *Physica. B.*, **404**, 642-644 (2008), 査読有り

N. Kida, M. Enomoto, I. Watanabe, T. Suzuki, and N. Kojima, "Spin dynamics of the charge-transfer phase transition of an iron mixed-valence complex observed using muon spin relaxation spectroscopy", *Phys. Rev.*, **B 77**, 144427-1-5 (2008), 査読有り

[学会発表](計 10件)

木田紀行, 榎本真哉, 小島憲道, "有機無機複合錯体 $(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ (SP = spiropyran, $dto = C_2O_2S_2$)におけるSPの光異性化による電荷移動相転移と強磁性

の制御", 日本化学会年会, 2009年3月28日, 日本大学(船橋(千葉)).

影澤幸一, 小野祐樹, 榎本真哉, 小島憲道, "鉄混合原子価錯体 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(C_2O_3S)_3]$ における磁性と電荷移動に関する研究", 日本化学会年会, 2009年3月28日, 日本大学(船橋(千葉)).

菅原哲, 清水秀治, 榎本真哉, 小島憲道, "光応答性配位子を用いた鉄錯体 $[Fe(SPphen)_3](B(C_6H_5)_4)_2$ におけるスピン状態の研究", 日本化学会年会, 2009年3月28日, 日本大学(船橋(千葉)).

榎本真哉, 小島憲道, "鉄混合原子価錯体 $[Fe^{II}_{1-x}Zn^{II}_xFe^{III}(dto)_3]$ の磁性と電荷移動に対する非磁性元素", 日本化学会年会, 2009年3月27日, 日本大学(船橋(千葉)).

M. Enomoto and N. Kojima, "Magnetic Dilution Effect on the Charge Transfer Phase Transition and the Ferromagnetic Transition for an Iron Mixed-Valence Complex, $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}_{1-x}Zn^{II}_xFe^{III}(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$)", International Conference on Molecule-based Magnet 2008, 23 Sep. 2008, Convitto della Calza (Florence (Italy)).

N. Kida, M. Hikita, I. Kashima, M. Enomoto, M. Itoi and N. Kojima, "Mössbauer Spectroscopic Study of Photo-Sensitive Organic-Inorganic Hybrid System, $(SP)[Fe(II)Fe(III)(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$ SP = spiropyran)", International Conference on Molecule-based Magnet, 23 2008, Sep. 2008, Convitto della Calza (Florence (Italy)).

K. Kagesawa, Y. Ono, M. Enomoto, N. Kojima, "Study on the valence fluctuation and the magnetism of an iron mixed-valence complex, $(n-C_4H_9)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($mto = C_2O_3S$)", International Conference on Molecule-based Magnet 2008, 23 Sep. 2008, Convitto della Calza (Florence (Italy)).

M. Enomoto, N. Kida, I. Watanabe, T. Suzuki, and N. Kojima, "Spin Dynamics of the Ferromagnetic Transition in Iron Mixed-Valence Complexes, $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($dto = C_2O_2S_2$, $n = 3-5$) by μSR ", μSR 2008, 21 Jul. 2008, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba (Japan)).

M. Enomoto, N. Kida, I. Watanabe, T. Suzuki, and N. Kojima, "Dynamic Process of Charge Transfer Phase Transition in Iron Mixed Valence Complex, $(C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ ($n = 3-5$; $dto =$

C₂O₂S₂”, International Symposium on Chemistry of Coordination Space, 10 Dec. 2007, Awaji Yumebutai International Conference Center (Awaji (Japan)).

M. Enomoto and N. Kojima, “Dielectric Constant behavior under charge transfer phase transition in the series of [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] complexes”, 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets, 25 Sep. 2007, Congress Palace (Peñíscola (Spain)).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

榎本 真哉 (ENOMOTO MASAYA)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号:70345065

(2)研究分担者

(3)連携研究者

小島 憲道 (KOJIMA NORIMICHI)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号: 60149656