

機関番号：63903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20750119

研究課題名（和文）アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発

研究課題名（英文）Development of New Molecule-Based and Nano Magnets Containing Acetylide Complexes

研究代表者

西條 純一（NISHIJO JUNICHI）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：00390641

研究成果の概要（和文）：これまで磁性体としては用いられていなかった遷移金属アセチリド錯体からなる分子性磁性体の開発に初めて成功した。この結果をもとに、導電性の有機物として知られる TTF 分子を配位子として用いた新規アセチリド錯体を合成し、それを用いた磁性結晶を構築した。この結晶中では TTF 上の π 電子と、磁性 d 電子との間に強い相互作用が実現しており、今後の磁性伝導体の開発を目指す上で有望な物質系であることが確認出来た。

研究成果の概要（英文）：New magnetic materials containing chromium-acetylide complexes were developed. Based on the result, a new chromium acetylide complex was synthesized where TTF-type molecules, which is a typical conductive organic molecule, was employed as ligands. In the oxidation state of the complex, an extraordinary strong exchange interaction is observed between a chromium cation and TTF-type ligands, indicating that the complex is promising to construct strongly interacting π -d systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：アセチリド・分子性磁性体・複合機能性・tetrathiafulvalene・遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

アセチリド錯体は、金属イオンに対しエチニル基（ $C\equiv C$ ）が直接配位した有機金属化合物である。このような錯体において配位子として π 電子を持つ分子を利用すると、この配位子の電子系がエチニル基の π 系を通して中心金属の電子と直接相互作用することが可能となる。特に中心金属として磁性を持つ遷移金属イオンを用いた場合には、この遷移金

属の d 電子に由来する磁性と、配位子の π 電子に由来する物性（例えば光学特性や伝導特性）が相互作用することで、単に両者が共存するだけではなく新しい物性が表れることが期待される。従って、磁性遷移金属アセチリド錯体は物性開発の研究対象として非常に魅力的であると言える。しかしその一方で、過去に開発された磁性アセチリド錯体はその全てが水や酸素の存在下で不安定であり、

その物性研究はほとんど行われていなかった。

そんな中、近年になり大気中でも安定に取り扱える磁性アセチリド錯体がようやく報告され始めた。これらの安定磁性アセチリド錯体やその誘導体を用いれば、前述のようなエチニル基を介した相互作用を実現でき、物性的に興味深い系を構築できるはずである。

2. 研究の目的

アセチリド錯体はこれまで磁性体として用いられてこなかったが、エチニル基を介した相互作用を考えると様々な応用の可能性を秘めた物質である。そこで以下のような物質開発を行い、アセチリド錯体の可能性を実証する。

- (1) 近年開発された安定磁性アセチリド錯体を構成要素とする磁性体の開発を行う。これはアセチリド錯体が磁性体として利用可能であることを実証するためでもある。
- (2) アセチリド錯体を用いたナノ構造の作成技術[J. Nishijo et al., *Chem. Mater.*, **19**, 4627-4629 (2007)]を利用することでナノ構造化したアセチリド磁性体の開発を試みる。
- (3) アセチリド錯体の配位子として、機能性 π 電子系を持つ物質を用い、その π 電子系とd電子系との間に働く相互作用の強さを明らかにする。特に tetrathiafulvalene (TTF) 系分子を用いることで、将来的に磁性伝導体を構築するための分子設計指針を確立する。

3. 研究の方法

- (1) 安定アセチリド錯体である $[\text{Mn}(\text{dmpe})_2(\text{C}\equiv\text{C-R})_2]^+$ および $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2]^+$ を用い、置換基 R と対アニオンを様々に変化させ遷移金属アセチリド錯体からなる磁性体の構築を試みる。
- (2) *p*-エチニルフェニル置換ニトロニトロキシドを用いた銀アセチリドを作成、ナノワイヤ化およびその磁気特性を検討する。
- (3) エチニル置換 TTF 系分子を配位子に用いた遷移金属アセチリド錯体およびそれを構成要素として含む磁性結晶を作成し、 π -d 電子間にとどの程度の相互作用が働くのかを検討する。

4. 研究成果

- (1) 遷移金属アセチリドからなる磁性体の開発のため、図 1 に示すクロムアセチリド錯体 2 種と $S = 1/2$ の $[\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ を用いて磁性結晶 2 種 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Thiophene})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ および $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2](\text{H}_2\text{O})$ を構築した。

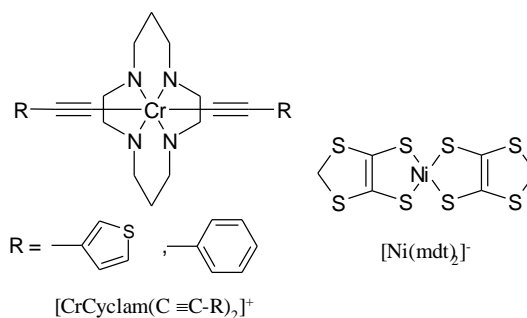


図 1. 結晶構築に用いた錯体の分子構造

得られた結晶はいずれもアセチリドと $[\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ が交互に並んだフェリ鎖を基本とし、 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Thiophene})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ においては鎖間でもアセチリドとアニオンが接することでフェリ磁性体となり、2.3 K 以下でヒステリシスを示す (図 2 左)。

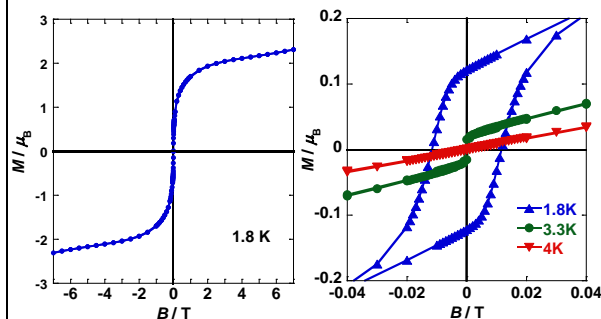


図 2. $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Thiophene})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ の 1.8 K における磁化過程 (左) および $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2](\text{H}_2\text{O})$ の 1.8, 3.3, 4K における磁化過程 (右)。

一方、 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2](\text{H}_2\text{O})$ においてはフェリ鎖間でアセチリド同士が結晶水によって架橋されたような構造をとっており、鎖間相互作用は反強磁性的となる。このためフェリ鎖の磁化は大部分が相殺される事となるが、スピンの配置をとる事でわずかな自発磁化を示す弱強磁性体であることが判明した (図 2 右)。この弱強磁性の起源は、架橋している水分子により結晶全体の対称性がわずかに崩れ、反対称相互作用であるジャロシンスキー-守谷相互作用が許容となるためであると考えている。

これら二種の結晶は遷移金属アセチリド錯体としては初の磁性体となり、安定アセチリドが磁性体として有用であることを実証したこととなる。アセチリド錯体は中心金属と配位子の電子系との結合が強いことから、今後機能性配位子と磁性とを組み合わせた複合物性系の研究への展開が期待できる。

- (2) 以前の研究により銀フェニルアセチリドをナノワイヤ化できることを見出している

が、フェニルアセチレンを代表的な安定有機ラジカルであるニトロニトロキシドで修飾することでスピンの1次元状に集積されたナノワイヤの作成を試みた(図3)。

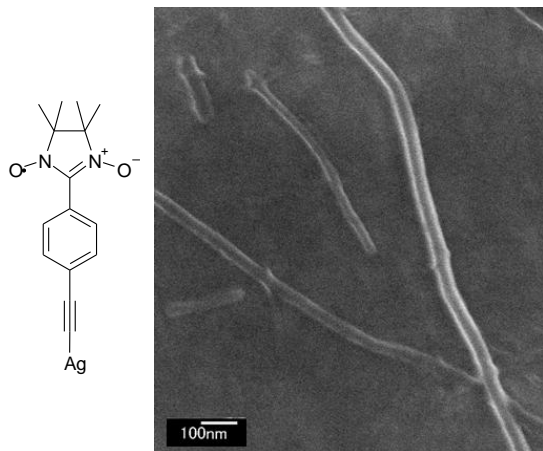


図3. 有機ラジカルを置換基として導入した銀フェニルアセチリドの分子構造(左)と、そのナノワイヤ状結晶(右)。

得られた結晶は銀フェニルアセチリドと同様にナノワイヤすることが可能であり、直径30-50 nm程度のナノワイヤが得られた。磁化測定の結果からは1分子あたり $S=1/2$ のスピンの存在が確認され、置換基として導入したニトロニトロキシド部位のラジカルスピンの失われることなくナノワイヤ中に集積されていることが明らかとなった。

(3) TTF骨格を持つ配位子をエチニル基により Cr^{3+} に配位させた新規磁性アセチリド錯体 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{MeEDT}-\text{TTF})_2]^+$ (図4, 以下[1]⁺)を合成することに成功した。

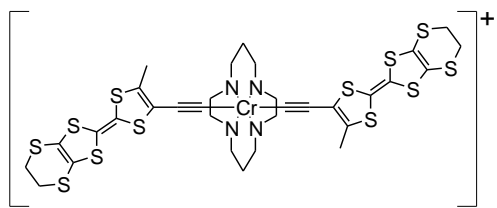


図4. 合成した新規磁性アセチリド錯体 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{MeEDT}-\text{TTF})_2]^+$ の構造。

電気化学測定の結果、この錯体はTTF骨格に由来する安定な酸化還元を示すことが確認できた。そこで本錯体を四面体アニオンである $[\text{BF}_4^-]$ もしくは $[\text{ClO}_4^-]$ とともにアセトニトリル/クロロベンゼン1:1溶液に溶解し、 $0.6\mu\text{A}$ の定電流を通じることで錯体中のTTF骨格を酸化し、磁性結晶 $[\text{1}][\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ を得た。得られた結晶はアニオンによらず同形構造であり、隣接する錯体間でTTF骨格を重ねて二量体を形成し、CrCyclamユニットとTTF二量体が交

互に並んだ1次元鎖を形成する構造をとっていた(図5)。

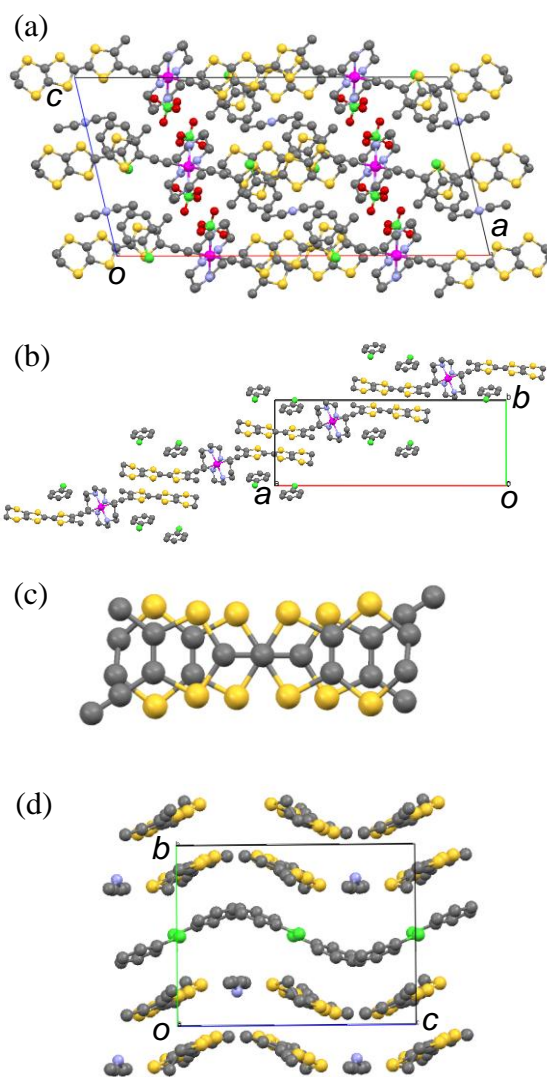


図5. (a) $[\text{1}][\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の結晶構造. (b) 1本の1次元鎖構造を抜き出したもの. (c) 隣接分子間でのTTF骨格の重なりが作る二量体構造. (d) 鎖間方向での二量体同士の間接触。

組成からアセチリド錯体は全体として+2価(もとの錯体からさらに+1価酸化された状態)であることがわかるが、電気化学測定の結果と合わせて考えるとこの余剰の+1価の電荷はTTF骨格上に存在していると考えられる。1錯体あたりTTF骨格は2つ存在し、余剰の電荷が+1であることからTTF骨格の酸化数は+1/2であり、TTF二量体当たり+1価の電荷とそれに伴う $S=1/2$ のスピンを持つと結論できる。この1/2のスピンはエチニル基を介し Cr^{3+} と結ばれており、磁気的にはフェリ鎖を構築する。鎖間の接触はTTF二量体間の弱い接触のみであり、硫黄原子間の距

離が 3.8 Å 以上とファンデルワールス半径の和よりやや遠い事を考えれば磁気的には鎖間相互作用は弱くかなり 1 次元性が強いことが推測される。

本物質の磁化率の温度変化を図 6 に示す。アニオンによらずほぼ同じ挙動を示し、 χT の値は高温側から緩やかに減少し、23 K あたりで小さな飛びを見せた後急減する。高温側の变化を 1 次元フェリ鎖のモデルでフィッティングすることにより、鎖内の相互作用は $2J/k_B = -30$ K と非常に強いことが判明した。これは Cr^{3+} と TTF 二量体がエチニル基で結ばれていることに由来し、アセチリド骨格が配位子と中心金属との間に強い相互作用を持たせるうえで非常に効果的であることを実証している。

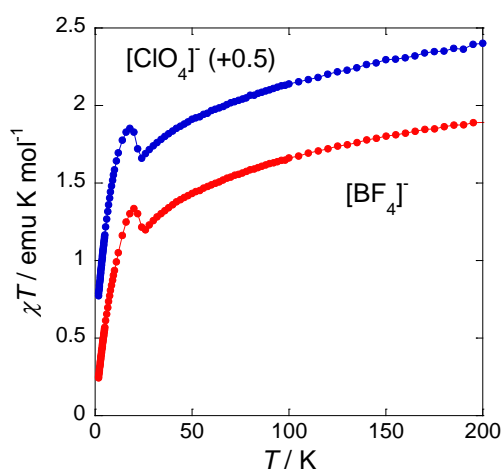


図 6. $[\text{1}][\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の χT の温度変化。[ClO_4^-] 塩に関しては見やすくするために値を +0.5 シフトしている。

23 K の小さな飛びは磁気転移に対応し、この温度以下で本結晶は弱強磁性を示す。残留磁化の温度依存性を図 7 に示すが、転移温度はアニオンにほとんど依存しないものの、残留磁化の大きさはかなり異なり [ClO_4^-] 塩の方が 1.5 倍程度大きいことがわかる。

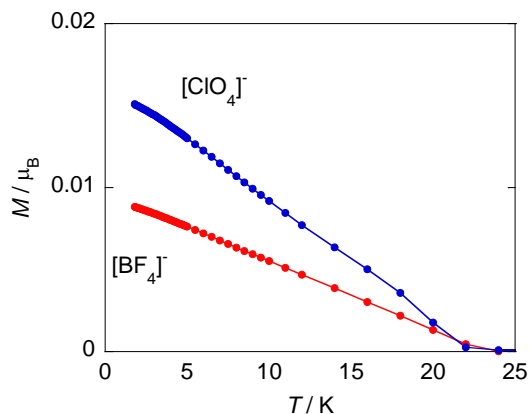


図 7. 残留磁化の温度変化。

現在のところ、この残留磁化の差はアニオンサイズの差による TTF 二量体間の距離の差、つまり鎖間相互作用の強さの差に由来すると考えている。アニオンが小さい [BF_4^-] の場合、二量体間はやや近く鎖間相互作用が強くなる。鎖間での反強磁性相互作用はスピンを反平行に揃えようとするため、弱強磁性を発生させている傾角は弱まることとなる。一方 [BF_4^-] と比べればやや大きめのアニオンである [ClO_4^-] の場合、鎖間での距離が少し広がるために TTF 二量体間でも距離が広がり、相互作用は弱くなる。これは鎖間でスピンを反平行に揃えようとする力が弱まることを意味し、もともとの錯体の異方性に由来する傾角が比較的残ってくる、つまりより大きな残留磁化を示すことに対応する。

この研究結果により、エチニル基で結ばれた磁性金属イオンと TTF 骨格を持つ配位子との間に非常に強い相互作用が働くことが明らかとなった。これはアセチリド錯体が強い π -d 相互作用を実現し、興味深い複合物性を示す磁性導電体を今後構築していくうえで非常に有望である事を示しており、新たな設計に基づく物質開発が進むことが期待される。

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 5 件)

- ① J. Nishijo, K. Judai, N. Nishi, "Weak-ferromagnetism and Strong Spin-Spin Interaction Mediated by the Mixed-Valence Ethynyl-TTF type", 査読有り, *Inorg. Chem.*, **50**, in press (doi: 10.1021/ic102384s).
- ② J. Nishijo, K. Judai, S. Numao, N. Nishi, "Chromium Acetylide Complex Based Ferrimagnet and Weak Ferromagnet", 査読有り, *Inorg. Chem.*, **48**, 9402-9408 (2009).
- ③ S. Takayama, K. Kakurai, M. Takeda, A. Matsubara, Y. Nishihara, J. Nishijo, S. Sano, N. Nishi, M. Sato, "Investigation of crystal structure formation under microwave heating", 査読有り, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sec. A*, **600**, 246-249 (2009).
- ④ J. Nishijo, S. Numao, K. Judai, N. Nishi, "Ferromagnetic interaction between $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ anions in $[\text{Mn}_2(\text{Saloph})_2(\mu\text{-OH})][\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{CH}_3\text{CN})_2$ ", 査読有り, *Polyhedron*, **28**, 1664-1667 (2009).
- ⑤ S. Numao, K. Judai, J. Nishijo, K. Mizuuchi, N. Nishi, "Synthesis and characterization of

mesoporous carbon nano-dendrites with graphitic ultra-thin walls and their application to supercapacitor electrodes", 査読有り, *Carbon*, **47**, 306-312 (2009).

[学会発表] (計 6 件)

- ①西條純一, 西信之, " TTF 系分子が直接配位した錯体における強いスピン間相互作用と弱強磁性の発現", 日本化学会第 91 回春季年会, 2011 年 3 月 (東北関東大震災に伴い予稿発表のみ. 口頭発表は中止となる).
- ②J. Nishijo, N. Nishi, "Chromium Acetylide Based Magnetic Materials", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2005), 2010 年 12 月 20 日 (ホノルル, アメリカ).
- ③西條純一, 西信之, "遷移金属アセチリド錯体を用いた磁性体の開発", 第 4 回分子科学討論会, 2010 年 9 月 14 日 (大阪大学, 大阪).
- ④西條純一, 西信之, "アセチリド錯体を構成要素とする分子性磁性体の構築とその構造及び磁気特性の評価", 第 3 回分子科学討論会, 2009 年 9 月 23 日 (名古屋大学, 名古屋).
- ⑤ J. Nishijo, N. Nishi, " Ferromagnetic Interaction Between [Ni(bdt)₂] Anions in [Mn(Saloph)₂(OH)[Ni(bdt)₂]", The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), 2008 年 9 月 23 日 (フィレンツェ, イタリア).
- ⑥西條純一, 西信之, "銀フェニルアセチリドナノワイヤの分解により作成したポリマー保護銀ナノ粒子列の Raman および IR による観察", ナノ学会第 6 回大会, 2008 年 5 月 8 日 (九州大学, 福岡).

[図書] (計 1 件)

米澤徹 監修, "金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術", p72-p81, CMC 出版 (2009).

[その他]

1. 「アセチリド錯体を用いたナノ構造の作成」西條純一. 分子研研究会: 分光学が係わるクラスター科学および機能性ナノ構造体科学の将来展望, 2011 年 1 月 8 日 (分子研, 岡崎).

また, 研究成果については以下の web ページにおいても公開している.

<http://www.molecularscience.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西條 純一 (NISHIJO JUNICHI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 00390641