

「水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン錯体に基づく強誘電性と磁性発現」

兵庫県立大学 大学院物質理学研究科

満 身 稔

1 研究の背景と目的

強誘電体は基幹材料であり、チタン酸バリウムや鉛系酸化物などの金属酸化物やポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーが知られており、分極の起源は、前者ではイオンの変位であり、後者では個々の極性を持つ置換基の分子鎖の軸周りの回転によって起きる電気双極子の秩序化である。新たな機構で強誘電性を発現する物質を開発していくことは、強誘電体の性能を飛躍的に高める上で非常に重要な意義を持つと考えられる。そのような分極の起源として、水素結合内のプロトンによる分極が挙げられる。強い水素結合もった物質では、プロトンの位置に関してダブルミニマムポテンシャルとなり、プロトンの位置に依存して電気双極子が生じる。水素結合型 π 共役電子系では、水素結合内のプロトンの位置と π 電子系の互変異性による分極が期待されるとともに、外部電場によって分極反転が可能であり、強誘電性を示すことが期待される。近年、水素結合のプロトンを分極の起源とする水素結合型 π 電子系であるクロコン酸（五角酸）が室温以上で高い分極を示す強誘電体であることが見出され、水素結合型強誘電体が非常に注目されている（堀内ら, *Nature*, **2010**, 463, 789）。我々は、水素結合内のプロトンによるダイナミクスや強誘電性発現に加えて、セミキノン配位子あるいは磁性金属イオンによる磁性発現や、分子間でのプロトン移動と電荷移動がカップルして特異な電子状態を生じる系の創出を目指して研究を行っている。そのような研究対象として、 Cp^*M ユニット (Cp^* = ペンタメチルシクロペンタジエニル) に *p*-ベンゾセミキノン(*p*-HSQ) が配位し、強い分子間水素結合を形成することが知られている水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン金属錯体に着目した。水素結合型ロジウム-セミキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-}p\text{-HSQ-Me}_4)]\text{PF}_6$ (**1**) (*p*-HSQ-Me₄ = テトラメチル-*p*-ベンゾセミキノン) の合成に成功し、室温での比較的高い誘電率と 237K 付近でのプロトンの秩序-無秩序相転移を伴った構造相転移を見出した。

本研究では、錯体 **1** の構造相転移の詳細を、X 線結晶構造解析、単結晶試料を用いた赤外反射率測定、固体高分解能 ¹³C NMR スペクトルにより調べた。また、錯体 **1** と同じ錯体カチオンを持つ $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-}p\text{-HSQ-Me}_4)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**2**) を合成し、結晶構造と誘電性を調べた。これらの錯体では、それぞれ 237 K, 210 K でプロトンの熱的なディスオーダーに起因する興味深い秩序-無秩序相転移が観測されたが、熱的なディスオーダーは室温付近での強誘電性発現には不利である。そこで、セミキノン配位子の酸性度を小さくすることで水素結合を弱めるために電子供与性置換基を導入した $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-}p\text{-HSQ-(OMe)}_4)]\text{PF}_6$ (**3**) を新規に合成し、結晶構造からプロトンの結合状態を調べたので報告する。

2 研究方法・研究内容

本研究では、水素結合内のプロトンによるダイナミクスや強誘電性発現に加えて、セミキノン配位子あるいは磁性金属イオンによる磁性発現や、分子間でのプロトン移動と電荷移動がカップルして特異な電子状態を生じる水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン金属錯体の開発を目指しており、そのような錯体の合成研究が研究内容の大部分を占めている。

合成した錯体について、X 線結晶構造解析を行い結晶構造を明らかにするとともに、交流誘電率測定と電場-分極特性を調べた。さらに、錯体 **1** については、構造相転移の詳細を調べるために、単結晶試料を用いた赤外反射率測定、固体高分解能 ¹³C NMR スペクトル測定を行った。

3 研究成果

[Cp*Rh(η^5 -*p*-HSQ-Me₄)]PF₆ (1) [Cp*Rh(η^5 -*p*-HSQ-Me₄)]PF₆ (1) では、誘電率のところで述べるように、237 K 付近で誘電異常を見出している。そこで、237 K より高温側の室温相と低温側の低温相について結晶構造解析を行った。錯体 **1** の 101 K における低温相の構造を図 1 に示す。低温相の空間群は $P2_1/c$ である。錯体 **1** のカチオンはロジウム(II)イオンが Cp* とテトラメチル-*p*-ベンゾセミキノン配位子で挟まれたサンドイッチ構造である。b 軸に沿って並んでいる錯体カチオンは二回らせん軸によって関係づけられ、O1...O2 距離が 2.520(1) Å の強い分子間水素結合によって繋がり、一次元ジグザグ鎖状構造を形成している。差フーリエ図から、水素結合のプロトンは C-O 距離の長い O1 原子側で局在していることが明らかとなった。したがって、一次元鎖内では分極が生じているが、c 軸に沿って隣接する水素結合鎖は c 映進面によりその向きが互いに逆向きになっており、分極は互いに打ち消し合っていることがわかった。つぎに、錯体 **1** の 256 K における室温相の構造を図 2 に示す。室温相では、空間群は $P2_1$ に変化していた。錯体 **1** の水素結合鎖は b 軸に平行な二回らせん軸上に存在する。O1...O2 距離は 2.492(8) Å であり、101 K に比べて約 0.03 Å 短くなっている。差フーリエ図では、水素結合部分の二ヶ所に電子密度のピークが見られ、室温相では水素結合のプロトンは二ヶ所にディスオーダーしていることがわかった。さらに、Cp*環と対アニオンである PF₆⁻イオンはディスオーダーしており、Cp*環に関しては Rh 原子と Cp*環の中心とを結ぶ軸の周りでの Cp*環の振動または回転の存在が示唆された。プロトンの位置によってセミキノンの電子状態が変化することから、プロトンの動きに連動して Cp*環の配向が変化し、ディスオーダーが生じている可能性が期待される。

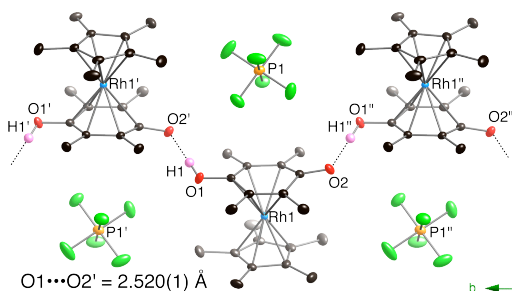


図 1. 錯体 **1** の低温相 (101 K) の構造.

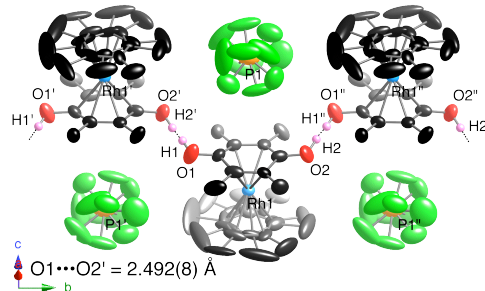


図 2. 錯体 **1** の室温相 (256 K) の構造.

錯体 **1** の単結晶試料について、各軸方向における交流誘電率測定を行った。交流比誘電率の温度依存性を図 3 に示した。300 K における水素結合鎖方向である b 軸方向の比誘電率 ϵ' の値は 124 であり、他の二つの軸に比べて大きく、水素結合が誘電率に寄与していることを示唆する。また、この方向における ϵ' は温度の低下に伴い増加し、237 K 付近での転移に伴い急激に減少した。さらに、水素結合の水素を重水素置換すると転移温度が約 35 K 高温側へシフトした。これによりプロトンが誘電性発現に寄与していることを確認できた。つぎに、分極ヒステリシスを示すかどうかを調べるために、水素結合方向の電場—分極特性を調べた。得られた電場—分極特性を図 4 に示す。転移点の前後で調べた電場—分極特性においてヒステリシスは観測されなかったことから、錯体 **1** は強誘電体ではないと考えられる。

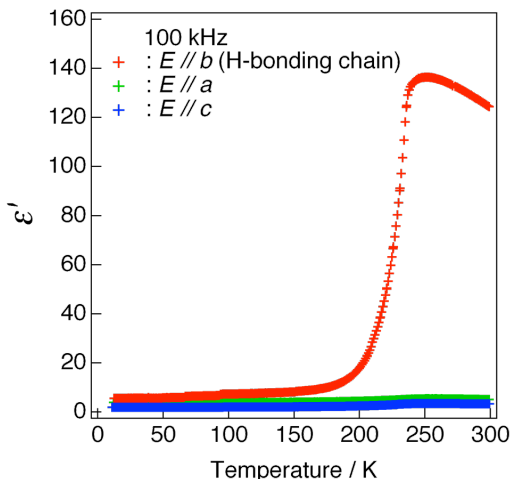


図3. 錯体 1 の交流比誘電率の温度依存性.

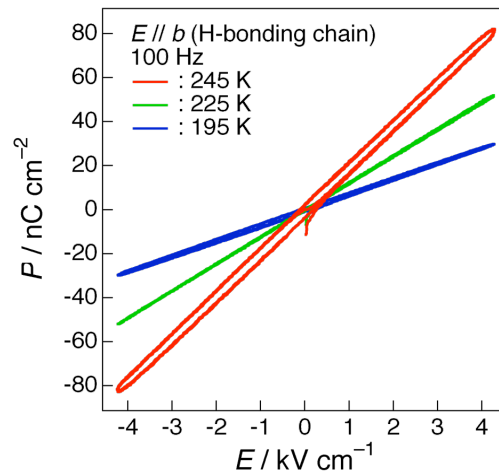


図4. 錯体 1 の電場—分極特性.

錯体 1 の水素結合内のプロトンの状態を調べるために、単結晶試料について赤外反射率測定を行った。KBr 錠剤を用いた透過法で測定した場合、 2400 cm^{-1} 付近にブロードな OH 伸縮振動が、 1229 cm^{-1} 付近にブロードな OH 変角振動がそれぞれ観測される。反射スペクトルでは、 $3700\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ の領域でバックグラウンドのうねりが大きく、OH 伸縮振動による吸収を有意なピークとして観測できなかった。一方、OH 変角振動は観測でき、この領域の反射スペクトルをクラマース・クロニツヒ変換によって変換した光学伝導度スペクトルの温度依存性を図5に示す。OH 変角モードは、 $300\text{--}240\text{ K}$ ではほぼ不変であり、 $240\text{--}210\text{ K}$ で不連続に変化し、さらに、 210 K 以下では温度の低下に伴い連続的に高波数側へシフトしており、秩序変数に密接に関与していることを示唆する。これらの結果は、結晶構造から示唆されるプロトンの秩序—無秩序相転移と一致している。

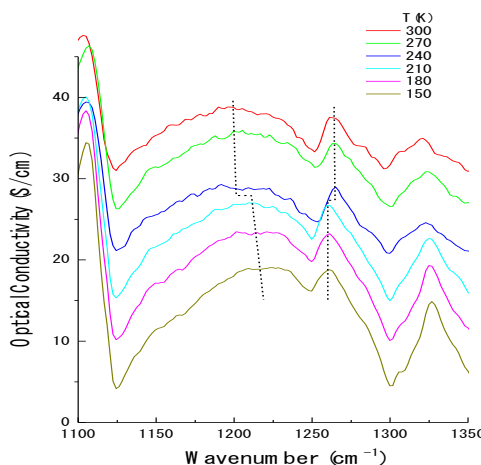


図5. 錯体 1 の OH 変角モード領域の光学伝導度スペクトルの温度依存性.

相転移の様子を調べるために、固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルを温度依存性を調べた (図6)。Cp*部分、*p*-HSQ-Me₄ 部分ともに相転移以下では複数のピークが観測されるのに対し、転移点以上では、それぞれの部分のピークが1本へ変化することがわかった。Cp*部分に注目し、 300 K と 254 K のピークを比較すると、 254 K のピークの方が少しブロードとなっており、このスペクトルの変化は分子運動によるものと予想される。また、*p*-HSQ-Me₄ 部分では、相転移以下では、プロトンが結晶構造解析での O1 原子側に局在しているので、酸素が結合したセミキノン環の 1,4-位の炭素原子は非等価であるので2本のピークが現れているに対し、相転移温度以上では、プロトンの熱的なホッピングにより、1,4-位の炭素原子は平均化され、1本のピークへ変化していると考えられる。

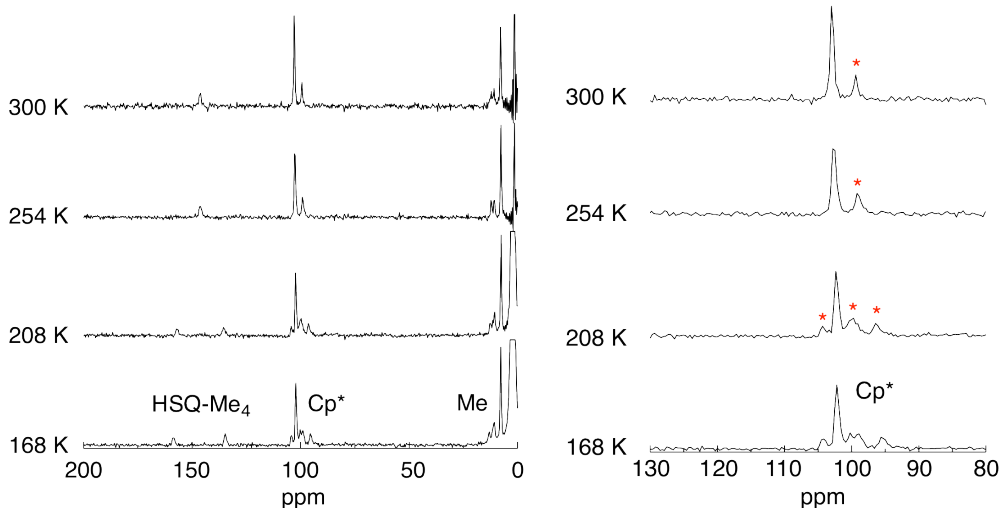


図6. 錯体 1 の固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度依存性.

結晶構造解析と誘電率測定から得られた情報をもとに考えられる構造相転移の様子を図7に示す. 錯体 1 の低温相の空間群は $P2_1/c$ であり, 水素結合内のプロトンは O1 原子側でオーダーしているため鎖内では分極が生じているが, 鎖間で分極が打ち消し合っている. したがって, 低温相で小さな誘電率を示す理由は, 反強誘電相的な構造をとっているためであると考えられる. この錯体は約 237 K で構造相転移し, 室温相では空間群が $P2_1$ へ変化する. 室温相では Cp*環, PF_6^- イオンにディスオーダーが見られる. さらに, 水素結合のプロトンも二ヶ所にディスオーダーしており, 熱的にプロトンがホッピングするため強誘電体とはならず, 常誘電体となっていると考えられる. この挙動は, 錯体 1 の水素結合状態が非常によく似ている四角酸で見出されているプロトンの秩序—無秩序相転移に伴う反強誘電—常誘電相転移に非常によく似ている.

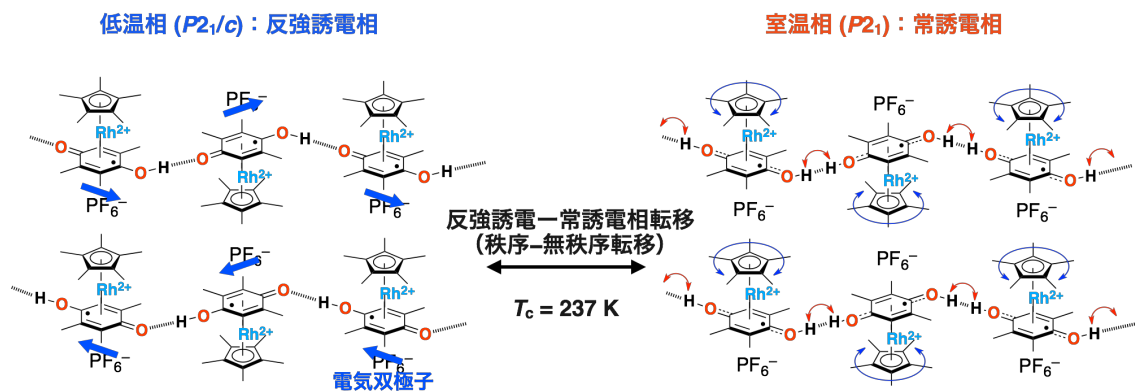


図7. 錯体 1 の秩序—無秩序相転移.

$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-}p\text{-HSQ-Me}_4)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**2**) $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-}p\text{-HSQ-Me}_4)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**2**) では, 誘電率のところで述べるように, 210 K 付近で誘電異常を見出している. そこで, 結晶構造の温度依存性を調べるために, 101 K から 350 K の 7 点の温度で結晶構造解析を行った. しかしながら, 測定したすべての温度において, 錯体 2 の空間群は $P-1$ であった. 一例として, 図8に示す 139 K の構造について説明する. 錯体 1 と同じ錯体カチオンを持つ錯体 2 において

も、カチオンどうしは *p*-ベンゾセミキノン間の二種類の強い分子間水素結合 ($O1\cdots O1^* = 2.575(3) \text{ \AA}$, $O2\cdots O2^* = 2.517(2) \text{ \AA}$) によって繋がり、*c* 軸に平行な一次元ジグザグ鎖状構造を形成していることを明らかにした。この結晶構造では、いずれの温度においても $O1\cdots O1^*$, $O2\cdots O2^*$ 水素結合のそれぞれの酸素原子は対称心によって関係づけられる。差フーリエ図では二ヶ所に電子密度のピークが存在していることから、 $O1\cdots O1^*$, $O2\cdots O2^*$ 水素結合内のプロトンは二ヶ所でディスオーダーしていると考えられる。210 K で誘電異常が観測されているが、いずれの測定温度においても空間群は *P*-1 であり、大きな構造変化は観測されなかった。しかしながら、格子定数の温度依存性では、水素結合方向である *c* 軸方向において、200 K 付近でわずかに異常が見られた。さらに、水素結合している酸素原子の温度因子の温度依存性において、200 K 付近に不連続点が存在しており、何らかの構造変化が起きていることが示唆される。

錯体 **2** の単結晶試料について、各軸方向における交流誘電率測定を行った。交流比誘電率の温度依存性を図 9 に示した。300 K における水素結合鎖方向である *c* 軸方向の比誘電率 ϵ' の値は 86 であり、他の二つの軸に比べて大きく、錯体 **1** と同様に水素結合が誘電率に寄与していることを示唆する。また、この方向における ϵ' は温度の低下に伴い増加し、210 K 付近での転移に伴い急激に減少した。分極ヒステリシスを示すかどうかを調べるために、水素結合方向の電場-分極特性を調べた。しかしながら、転移点の前後で測定した電場-分極特性においてヒステリシスは観測されなかったことから、錯体 **2** は強誘電体ではないと考えられる。

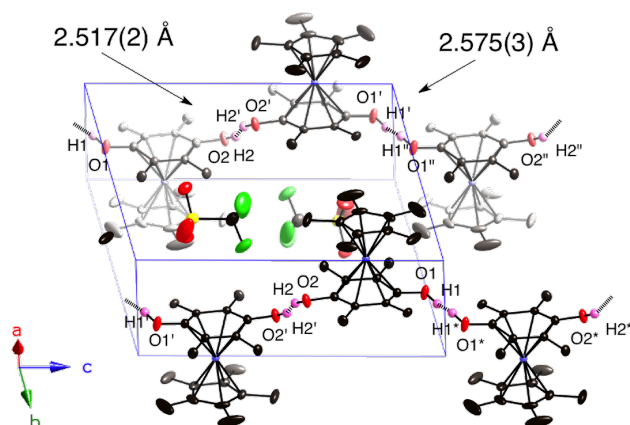


図 8. 錯体 **2** の結晶構造 (139 K).

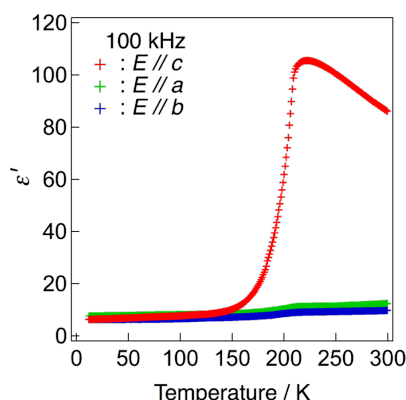
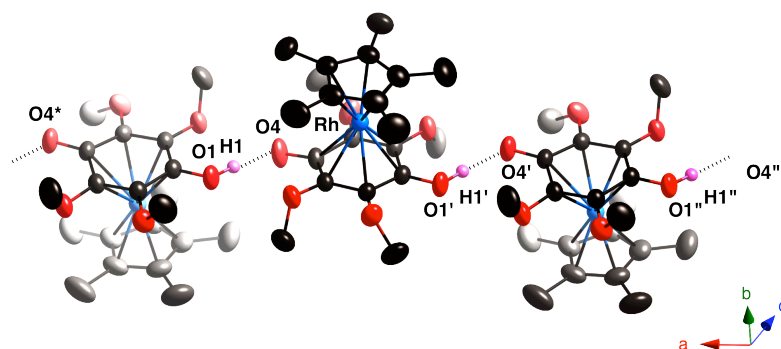


図 9. 錯体 **2** の分極-電場特性.

210 K 以上の温度では、錯体 **1** と同様に、プロトンが熱的にホッピングしているので約 100 程度の高い誘電率を示し、常誘電体であると考えられる。一方、低温相においてもプロトンが二ヶ所にディスオーダーしており、交流誘電率が急激に減少し、強誘電相へ転移している可能性が期待されたが、分極ヒステリシスは観測されなかった。この誘電挙動は錯体 **1** と非常に良く似ている。錯体 **1** の低温相を考慮すると、錯体 **2** の低温相では、水素結合鎖内でプロトンが片方の酸素原子側にオーダーして一次元鎖内では分極しているが、結晶内に逆向きの水素結合鎖が存在しているため、反強誘電相であると考えられる。さらに、これらの水素結合鎖の重ね合わせとして観測されるため、プロトンが局在しているにもかかわらず、プロトンが二ヶ所にディスオーダーして観測されたと考えられる。

[CpRh*(η^5 -*p*-HSQ-(OMe)₄)]PF₆ (3)** 錯体 **1, 2** では、プロトンの秩序-無秩序転移に伴う誘電異常が観測された。しかしながら、これらの錯体では、プロトンが熱的にディスオーダーするため、強誘電性は発現できなかった。そこで、配位子を HSQ-Me₄ からメトキシ基を

四つ導入してドナー性を高めたテトラメトキシ-*p*-ベンゾセミキノン(HSQ-(OMe)₄) に変更して水素結合距離を伸ばし、ポテンシャル障壁を高めることによって熱的なディスオーダーを抑えることを目標として、[Cp*Rh(η^5 -*p*-HSQ-(OMe)₄)]PF₆ (**3**) を新規に合成し、101, 197, 345 K の温度で結晶構造解析を行った。いずれの温度でも空間群は $P2_1/a$ であった。一例として、101 K における結晶構造を図 10 に示す。錯体カチオンはセミキノンどうしの水素結合によって繋がり、*a* 軸に平行な一次元水素結合鎖を形成していることを明らかにした。197 K における O⋯O 距離は 2.527(3) Å であり、錯体 **1** の距離 2.492(8) Å (256 K) に比べて 0.03 Å 長くなっており、メチル基の代わりにメトキシ基を導入することによって、水素結合を弱めることができた。また、プロトンは 345 K の高温においてもディスオーダーしておらず、O1 原子側に局在していることを確認できた。隣接する一次元鎖の向きは互いに逆向きであるので、強誘電性は示さないと考えられる。したがって、置換基のメチル基をメトキシ基に変えることによって、プロトンの熱的なディスオーダーを 345 K の高温まで抑えることに成功した。しかしながら、空間群はいずれの温度においても $P2_1/a$ と対称心を持つ空間群となっており、強誘電性は発現されないことが予想される。



4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、セミキノン配位子の置換基を変えることによって水素結合のダブルミニマムポテンシャルのエネルギー障壁の高さを制御することに成功し、その結果、室温以下でもプロトンがディスオーダーする錯体 **1, 2** と 345 K の高温でもディスオーダーしない錯体 **3** を得ることができた。キラルなカウンターアニオンを用いて、対称心のない結晶構造を構築すれば、強誘電性を発現させることができると期待される。従来の強誘電体の分極の起源は、イオンの変位や極性を持つ置換基の分子鎖の軸周りの回転によって起きる電気双極子の秩序化である。これに対し新たな機構で強誘電性を発現する物質を開発していくことは、強誘電体の性能を飛躍的に高める上で非常に重要な意義を持つと考えられる。プロトンは最も軽い元素であることから、従来の強誘電体に比べて非常に早い誘電応答が期待される。

本研究では、磁性を発現する水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン金属錯体を得るまでには至らなかった。今後、本研究を基礎として、引き続き磁性金属を導入した水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン金属錯体の開発を行う予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会の一般学術研究助成を受け、推進されました。ここに厚く御礼申し上げます。また、赤外反射率を測定していただきました分子科学研究所 山本 薫 博士、固体高分解能 ¹³C NMR スペクトルの測定でお世話になりました金沢大学大学院自然科学研究科 水野 元博 教授に御礼申し上げます。