

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 29日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655114

研究課題名（和文）有機導体－金属錯体ハイブリッド化合物による分子スピントロニクス

研究課題名（英文）Molecular spintronics based on hybrid compounds between organic conductors and transition metal complexes.

研究代表者

西川 浩之 (Hiroyuki Nishikawa)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：40264585

研究成果の概要（和文）：分子性導体の主要構成分子である TTF 誘導体を配位子に有する常磁性金属錯体を合成し、結晶構造および電気物性などを明らかにした。真空蒸着法などによるデバイス化を行った。銅錯体の真空蒸着法による薄膜化とデバイス化には成功したが、FET 特性は観測されなかった。ウェットプロセスを検討するため、自己組織化能を有する錯体の開発を行った。有機溶媒中でゲル化する長鎖アルキル置換 TTF を配位子に持つキューブ錯体の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Paramagnetic metal complexes with TTF moieties in their ligands were newly synthesized; TTF denotes tetrathiafulvalene and its derivatives are well known as the component molecules for molecular conductors. Crystal structures and physical properties including electrical conductivity of the TTF-based metal complexes were investigated. We succeeded in the development of thin layer film of Cu(II) complex by the vacuum evaporation process and the fabrication of its FET device. Because the FET properties were not observed in the device of the Cu(II) complex, we modified the TTF based metal complex in order to apply the wet process for device construction. We prepared a new metal complex having self-assembling ability; the cubic metal complex with long alkyl chains attached to the TTF ligands exhibited gelation for some organic solvents.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：分子性導体、電気物性、磁性、常磁性金属錯体、スピントロニクス、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

無機物質を主流とするスピントロニクスは、長距離のスピニコヒーレントに伴うスピン流や、ゲート電圧によるスピン輸送の変調ならびに巨大磁気抵抗効果などを示すことから、電荷が主役を演じていたエレクトロニクスに替わる新規材料として、基礎および応用の両側面から非常に注目を集めている。スピントロニクス材料の中心は無機固体であったが、近年、導電性高分子や有機低分子、グラフェンなどの炭素材料を

用いた分子スピントロニクスが注目を集めている[T. D. Nguyen *et al.*, *Nature Materials* **9**, 345-352 (2010); M. Shiraishi *et al.*, *Adv. Func. Mat.*, **19**, 3711-3716 (2009)]。しかし、半導体材料として用いられている物質はごく限られているだけでなく、スピン流を担う担体が活性層を移動していく上で、より長距離なコヒーレントの実現を考慮した分子設計に基づく材料開発は全く行われていない。ごく近年、ダブルデッカー型フタロシアニン錯体のスピントロニクスへの応用

が報告されているものの[K. Katoh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9967-9976 (2009)], 有機半導体中に常磁性スピンを持つ金属錯体などの分子を用いた例は極めて限られている。申請者らは、これまで伝導性と磁性が競合する系の開発を目指し、分子性導体で主要な構成成分であるテトラチアフルバレン(TTF)分子に、常磁性金属イオンに直接配位することができる部位を導入した物質の合成を行い、これら TTF-配位子から伝導性を示す常磁性金属錯体を見出してきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、合理的な分子設計に基づいた分子スピントロニクス材料のための新しい物質の開発を行うとともに、スピントロニクスが対象とする磁場下における機能のスイッチングだけでなく、光などの外部刺激に応答する多重機能型デバイスの開発へと展開が可能な TTF を基盤とする常磁性金属錯体の開発を目的とする。具体的に以下に挙げる研究を行う。

- (1) 分子スピントロニクス材料に適した分子として、分子性導体の主要成分である TTF 誘導体を基盤とした常磁性金属錯体を合理的に設計・合成する。
- (2) 合成した分子の結晶状態における構造・物性を明らかにするとともに、真空蒸着法やキャスト法により薄膜の形成を試みた後、薄膜のデバイス化を行う。
- (3) 磁場下での種々の物性測定を行い、スピントロニクス材料として性能を評価する。またデバイス特性の評価結果に基づき、新しい物質の設計、開発を行う。

## 3. 研究の方法

分子スピントロニクスに適した分子として分子性導体の主要物質である TTF が常磁性金属イオンに直接配位することができる配位子を設計・合成し、それに基づく常磁性金属錯体を合成する。得られた分子を用いて、真空蒸着法やキャスト法により凝集状態の構造が明確な薄膜の作製を試みる。薄膜の構造は X 線回折や中性子線回折により評価し、バルクの結晶構造と比較する。得られた薄膜を用いて FET 構造を持つデバイスを構築し、そのデバイスの特性を評価する。FET デバイスは FET 特性に加え、外部磁場による FET 特性ならびにスピン流のコヒーレントの変調ならびにスピン流のゲート電圧による変調を調べる。磁場下での種々の応答を測定することにより、本物質系のスピントロニクス材料としての特性を評価し、より高機能な分子の開発へと

フィードバックするための基礎を築く。

### (1) TTF-金属錯体の合成と性質

分子スピントロニクス材料として最適な分子系の設計と開発を行う。分子性導体の主要な構成分子であるテトラチアフルバレン(TTF)誘導体に常磁性スピンを導入した分子の合成ならびにその電気化学的、分光学的、磁気的研究を行い分子自身の性質に関する基礎的知見を得る。

具体的な分子としては、図 1 に示す常磁性金属イオンに直接配位することができる配位部位としてシッフ塩基配位子を導入した化合物および TTF-配位子を基にした金属錯体に着目し合成を行う。これらの物質のうち、シッフ塩基配位子を 1 つだけ TTF に導入した化合物(図 1; [Cu<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>])の合成には既に成功し、その金属錯体ならびに伝導性錯体の作製と物性研究はかなり進展している。引き続きこの Cu(II)錯体において、伝導電子と局在スピン間の相互作用を解明するとともに、デバイス化に必要な薄膜化の条件を検討する。また、新しい中性錯体としてシッフ塩基配位子部位を 2 つ導入した TTF-配位子(図 1)の合成ならびに金属錯体の合成を試みる。

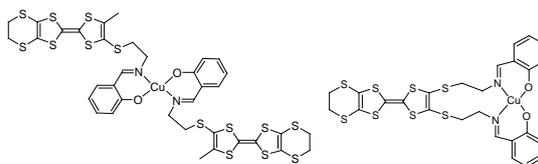


図 1. [Cu(ETsaeTTF)<sub>2</sub>], [Cu(ETbsaeTTF)]の分子構造

この[Cu<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]は中性錯体であり、その結晶構造は図 2 に示すように、伝導性を担う TTF 部位の層と局在スピンを有する Cu(II)錯体部位の層が交互に積層した構造をとっている。しかし、中性状態では電荷担体が存在しないため絶縁体である。そこで、この構造を有する薄膜を作製し、FET デバイスを利用することにより強制的に電荷を注入し、伝導電子と局在スピンの相互作用する系の開発を行う。薄膜化の方法としては、真空蒸着法などのドライプロセスならびにスピンコート法やキャスト法などのウェットプロセスの両面から検討する。得られた薄膜の構造は、本学既設の粉末 X 線回折装置ならびに小角散乱装置により行う。

### (2) TTF-金属錯体の薄膜化とデバイス化

常磁性中性錯体[Cu<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]を含め合成に成功した TTF-金属錯体を用いて真空蒸着法により、ガラス基板や n 型シリコン基板上に薄膜の作製を検討する。得られた薄膜の構造を、X 線回折を始めとする種々の測定に

より明らかにする。また、n型シリコン基板に絶縁相であるSiO<sub>2</sub>を蒸着した基板にTTF-錯体の薄膜を形成することによりFETデバイスを作製する。作製したデバイスの特性評価を行う。

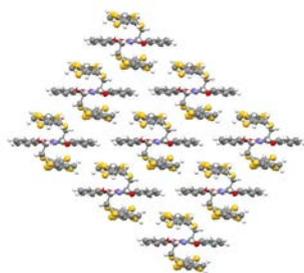


図2. [Cu(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]の結晶構造

#### 4. 研究成果

##### (1) TTF-金属錯体の合成と性質

既に、常磁性金属への配位部位としてシッフ塩基型配位子を1つ導入したTTF-配位子(ET-Hsae-TTF)の合成法を確立し、この配位子からNi(II)およびCu(II)の中性錯体([M<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]; M = Cu, Ni)の合成に成功している。さらにCu(II)中性錯体を電気化学的に酸化することにより、TTF部位が部分酸化状態にある錯体([Cu<sup>II</sup>(saeTTF)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>)の作製にも成功し、その磁性と伝導性について報告してきた。新しいTTF-配位子とその金属錯体として、シッフ塩基型の配位子としてをさらにもう1つ導入したDMT-H<sub>2</sub>bsae-TTFを合成し、Cu(II)錯体の単離に成功した。一方、同じ配位子のNi(II)錯体([Ni<sup>II</sup>(DMT-bsaeTTF)])は、Cu(II)錯体と異なり、TTFの4, 5-位にある硫黄原子もNi(II)に配位した六配位錯体であることが、構造解析から明らかになった(図3)。この錯体をCuCl<sub>2</sub>で化学酸化したところ、中心金属が交換し、さらにTTF部位が完全に酸化されたCu(II)錯体([Cu<sup>II</sup>(DMT-bsaeTTF)][Cu<sup>I</sup>Br<sub>2</sub>])が得られた。この塩は完全酸化されたTTF部位がダイマーを形成していることから、TTF部位上のスピンは分子間で一重項状態になり、磁性には寄与していないものと考えられる。また、TTF部位の酸化状態および結晶構造から予想されるように、この塩は絶縁体であった。[Ni<sup>II</sup>(DMT-bsaeTTF)]の分子軌道計算を行ったところ、TTFおよびNi錯体部位に広がった分子軌道が存在していることが明らかとなった。このことから、TTFの酸化状態および結晶構造を制御することができれば、強い伝導電子-局在スピン間の相互作用が期待できると考えられる。

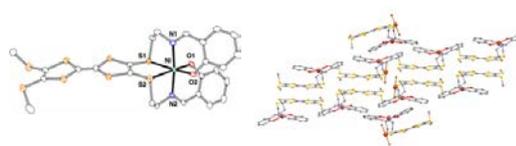


図3. [Ni(DMTsaeTTF)<sub>2</sub>]の分子構造と結晶構造

##### (2) TTF-金属錯体の薄膜化とデバイス化

中性錯体[Cu<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]を用いて、真空蒸着法により薄膜化を検討した。この錯体は図2に示すように、結晶中では配位子のTTF部位間に相互作用がみられることから、薄膜中においても電気伝導に有効な分子間相互作用が期待される。HMDS(hexamethyldisilazane)で表面処理した石英基板上に、[Cu<sup>II</sup>(ETsaeTTF)<sub>2</sub>]を真空蒸着したところ、銅錯体は分解せず蒸着されていることを確認した。そこで、n型シリコンにSiO<sub>2</sub>を蒸着した電界効果型トランジスタ(FET)用基板に銅錯体、および金電極を真空蒸着することによって、FETデバイスを作製した。FET特性を評価したところ、残念ながらFET特性を観測することができなかった。このことは薄膜中では、単結晶と異なり配位子中のTTF間の相互作用が弱いためと考えられる。そこで、分子間相互作用の増大を目指してTTFの末端の置換基をより平面性の高いベンゼン環に置換した錯体および長鎖アルキル基で置換した錯体の合成を新たに行った。現在、これら新規錯体の結晶構造および基礎物性の測定を引き続き行っている。また、真空蒸着法以外の薄膜化として、キャスト法やスピンコート法などのウェットプロセスを検討するため、自己組織化能を有する錯体の作製も試みている。

##### (3) TTF-キューブ錯体のゲル化

TTF部位を配位子に持つ金属錯体において、磁性と伝導性の相互作用を含め、新しい物性の発現の探索は重要である。これまでのTTF-金属錯体の研究の延長として、金属錯体部位の多核化を検討してきた。その結果、ピラゾール部位を配位子に持つTTF誘導体とピラゾリルボレートが配位したトリシアノ鉄錯体を反応させることにより、Fe(II)、Fe(III)、Ni(II)からなる8核キューブ錯体の合成に成功している(図4)。TTFを配位子に有する金属多核錯体の報告例は非常に少なく、キューブ錯体は初めての合成例である。またこの錯体は磁気測定の結果からFe(III)-Ni(II)間に強磁性的相互作用が働き、2K以下で交流磁化率に周波数に依存する虚部の応答が見られることから、スピンの反転障壁が11.2Kの単分子磁石であることを明らかにしている。

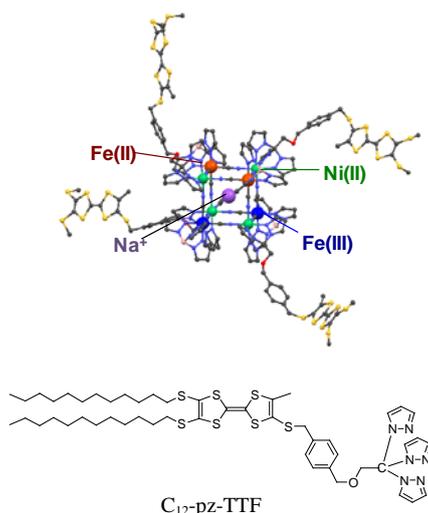


図4.  $[\text{Fe}_4\text{Ni}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{pz-TTF})_4](\text{BF}_4)_3$  の分子構造と長鎖アルキル基を導入したピラゾール型 TTF 配位子

この8核キューブ錯体の TTF 部位に長鎖アルキル基を導入した錯体 ( $[\text{Fe}_4\text{Ni}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{C}_{12}\text{-pz-TTF})_4](\text{BF}_4)_3$ ) を新たに合成し、その錯体が溶媒および温度によって自己組織化することによりゲル化することを見出した。この化合物のゲル化能は配位子のみでは発現せず、8核錯体へと錯体化することによって始めて発現する点で、従来のゲル化剤とは異なっている。

長鎖アルキル基を導入したキューブ錯体  $[\text{Fe}_4\text{Ni}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{C}_{12}\text{-pz-TTF})_4](\text{BF}_4)_3$  は、配位子  $\text{C}_{12}\text{-pz-TTF}$  ,  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3(\text{tp})]$  を 1:1:1 で acetone-MeNO<sub>2</sub> 混合溶媒中反応させることで、赤色ブロック結晶として得られた。配位子末端の長鎖アルキル基部位や結晶溶媒の大きなディスオーダーのため、結晶構造解析はコア構造の座標決定しか行えなかったが、元素分析、酸化還元挙動、IR、磁化率等をアルキル鎖を導入していない母体のキューブ錯体と比較することにより、同様の構造を取っていると考えられる。

長鎖アルキル基を導入したキューブ錯体の *o*-ジクロロベンゼン溶液 (4-12 wt%) を  $-18^\circ\text{C}$  まで冷却すると半透明の赤色ゲル (gel I) を与える。このゲルは室温まで加熱すると溶液 (sol phase) へと可逆的に転移するが、gel I を  $-18^\circ\text{C}$  で1週間保存すると室温においても安定なゲルを与えた。これはゲル組織が

時間とともに成長し、融解点が上昇したためと考えられる。このゲル相を gel II とした。凍結乾燥したキセロゲルの FE-SEM 観測から鱗状の2次元シートが集積したスポンジ状のモルフォロジーが観測された (図5)。gel II に  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  (酸化剤)、あるいは  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{penta-methylcyclopentadienyl}$ ) (還元剤) を粉末で加えたところ、いずれの場合も接触界面から色の変化を伴い徐々に液化した (図6)。吸収スペクトルの変化から、 $\text{F}_4\text{TCNQ}$  を添加した場合は、キューブ錯体の配位子上の TTF 部位が酸化されていること、一方、 $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]$  の添加時にはキューブ錯体のコア部分が還元されていることが認められた。このような酸化還元反応を伴う gel-to-sol 転移は、単なる電荷移動錯体では起こり得ない現象であり、時間発展現象によって新たに出現する gel II 相の存在が鍵となっていると考えられる。

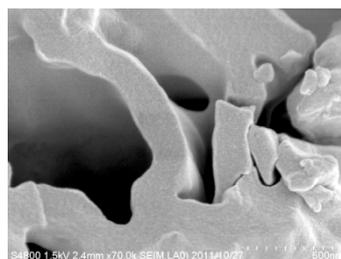


図5. キューブ錯体の SEM 像 (scale bar 500 nm)

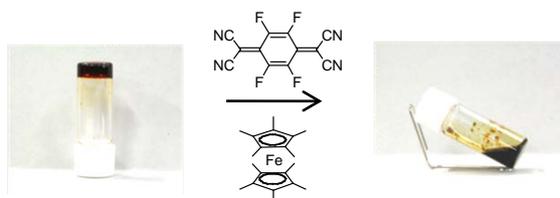


図6. キューブ錯体の酸化還元に伴う gel-to-sol 転移

## 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9件)

① T. Shiga, E. Oshiro, N. Nakayama, K. Mitsumoto, G. N. Newton, H. Nishikawa, and H. Oshio, "Dimerized spin-crossover iron(II) complexes as supramolecular anion capsules", *Eur. J. Inorg. Chem.* [査読有] **56** (2013) 781-787 DOI:10.1002/ejic.201201365.

② K. Mitsumoto, H. Nishikawa, G. N. Newton, and H. Oshio, "Encapsulation controlled single molecular magnetism in tetra-thiafulvalene-capped cyanide-bridged cubes",

Dalton Trans. [査読有] **41** (2012) 13601-13608  
DOI: 10.1039/C2DT30908D.

③ H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, and H. Oshio, "Syntheses and properties of new metal complexes based on TTF-ligands with multidentate coordination sites", Phys. Status Solidi [査読有] **C9** (2012) 1140-1142 DOI: 10.1002/pssc.201100626.

④ H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, T. Shiga and H. Oshio, "One-pot synthesis of Cu(II) complex with partially oxidized TTF moieties", Crystals [査読有] **2** (2012) 935-945 DOI: 10.3390/cryst2030935.

⑤ M. Hasegawa, K. Daigoku, K. Hashimoto, H. Nishikawa, and M. Iyoda, "Face-to-face dimeric tetrathiafulvalenes and their cation radical and dication species as models of mixed valence and  $\pi$ -dimer states", Bull. Chem. Soc. Jpn. [査読有] **85** (2012) 51-60 DOI: 10.1246/bcsj.20110224.

⑥ K. Mitsumoto, H. Nishikawa, and H. Oshio, "Cyanide bridged tetranuclear complex with a novel terthiophene based ligand", Polyhedron [査読有] **30** (2011) 3245-3248 DOI: 10.1016/j.poly.2011.04.035.

⑦ K. Mitsumoto, E. Oshiro, H. Nishikawa, T. Shiga, Y. Yamamura, K. Saito, and H. Oshio, "Cyanide-bridged [Fe<sub>8</sub>M<sub>6</sub>] clusters displaying single-molecule magnetism (M=Ni) and electron-transfer-coupled spin transitions (M=Co)", Chem. Eur. J. [査読有] **17** (2011) 9612-9618 DOI: 10.1002/chem.201101404.

⑧ M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, and H. Oshio, "Spin-crossover behavior and electrical conduction property in iron(II) complexes with tetrathiafulvalene moieties", Dalton Trans. [査読有] **40** (2011) 2154-2156 DOI: 10.1039/C0DT01092H.

⑨ M. Ohkura, "Optical and structural studies of a two-dimensional organic Mott insulator dimethylphenazine-tetrafluorotetracyanoquinodimethane", Phys. Rev. B [査読有] **84** (2011) 085136 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085136.

[学会発表] (計 12 件)

① 渡邊健、太田貴之、西川浩之 "新規 DH-TTP の合成と電気化学的性質"、日本化学会第 93 春季年会 2013 年 3 月 23 日 (立命館大学)

② H. Nishikawa "Structural study on charge ordering insulating state of  $\beta$ "-(DODHT)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>", MDF2012 Dec. 2, 2012, Miyazaki, Japan.

③ 新崎洋一、西川浩之、近藤隆祐、中尾朗子、熊井玲児、野上由夫 " $\beta$ "-(DODHT)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の電荷秩序絶縁体転移"、第 23 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会 2012 年 11 月 30 日 (いばらき量子ビーム研究センター)

④ 太田貴之、西川浩之 "新規ハロゲン置換

DH-TTP の合成"、第 22 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会 2012 年 11 月 4 日 (いばらき量子ビームセンター)

⑤ 新崎洋一、西川浩之、三ツ元清隆、大塩寛紀 "縮小  $\pi$  系ドナー-DODHT の新規ラジカル塩の合成と物性"、第 22 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会 2012 年 11 月 4 日 (いばらき量子ビームセンター)

⑥ 新崎洋一、西川浩之、近藤隆祐、中尾朗子、熊井玲児、野上由夫 " $\beta$ "-(DODHT)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の電荷秩序絶縁体転移"、第 6 回分子科学討論会 2012 年 9 月 19 日 (東京大学)

⑦ 新崎洋一、西川浩之、三ツ元清隆、大塩寛紀 "縮小  $\pi$  系ドナー-DODHT の Br 塩の構造と物性"、日本化学会第 92 春季年会 2012 年 3 月 26 日 (慶応大学)

⑧ 西川浩之、新崎洋一、近藤隆祐、中尾朗子、熊井玲児、野上由夫 "Structural study on charge ordered state of  $\beta$ "-DODHT salts"、物構研シンポジウム'11 「量子ビーム科学の展望」 2011 年 12 月 6 日 (つくば国際会議場)

⑨ H. Nishikawa "Molecular conductor with chiral structure based on reduced  $\pi$ -electron donor", MDF International mini-Workshop, Development of Molecular Degree of Freedom towards Novel Functionality Nov. 25, 2011, Kobe, Japan.

⑩ H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, H. Oshio, "Magnetic properties of TTF-based paramagnetic metal complexes", MDF International Workshop Open-shell Organic Molecules - Synthesis and Electronic Structure Freedom - Oct. 7, 2011, Osaka, Japan.

⑪ H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, H. Oshio, "Syntheses and properties of new metal complexes based on TTF-ligands with multidentate coordination sites", ISCOM2011 Sep. 26, 2011, Gniezno, Poland.

⑫ 新崎洋一、西川浩之、三ツ元清隆、大塩寛紀 "縮小  $\pi$  系ドナー-DODHT の新規ラジカル塩の合成と物性"、第 5 回分子科学討論会 2011 年 9 月 22 日 (札幌コンベンションセンター)

[その他]

ホームページ等

<http://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/20/0001920/profile.html>

<http://nhsikawalab.sci.ibaraki.ac.jp/index2.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西川 浩之 (Hiroyuki Nishikawa)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：40264585