

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750107

研究課題名（和文） 新しい外場応答性分子性物質の開発

研究課題名（英文） Development of Novel Molecular Materials Responsive to External Stimuli

研究代表者

氏名（アルファベット）高橋 一志（TAKAHASHI KAZUYUKI）

所属機関・所属部局名・職名：東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60342953

研究成果の概要：温度・圧力・光・電場などの外場に応答する新しい分子性物質を開発するために、双安定分子であるスピנקロスオーバー分子を分子性伝導体や分子性誘電体へ導入することにより、スピנקロスオーバーと伝導性・誘電性のカップルしたスピנקロスオーバー伝導体や誘電体の開発に成功した。そのカップリングのメカニズムの検討からスピנקロスオーバー分子間に働く強い分子間相互作用が複合機能性を実現するための重要なポイントであることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,800,000	0	2,800,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	180,000	3,580,000

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：スピנקロスオーバー錯体・電気伝導性・誘電性・複合機能性・外場応答・プロトニクス・結晶構造・相転移

1. 研究開始当初の背景

近年、磁場・電場・光・圧力などの外場に対する分子性物質の電子物性の応答やスイッチング現象が注目を集めている。外場応答を示す物質として分子性導体を例にとると、金属-絶縁体転移を示すという共通点がある。これはこれらの分子性導体に競合する二相（金属相と絶縁相）が存在することを意味し、このように外場応答性を開拓していく指針となっている。しかしながら、このように相転移を示す分子性物質を全く新しい分子

から設計することはほとんど不可能であり、固体電子物性の外場応答の研究はこれまでに電子物性が知られている既知物質に対して一般的に行われてきた。本研究代表者は、分子設計から相転移を示す分子性物質を開発し、それらの電子物性を自由に制御することを目指し研究を行ってきた。その方法としては、双安定性を示す分子を分子間相互作用・結晶構造等を考慮した上で分子性導体・磁性体・誘電体に対して組み込むという手法である。フォトクロミック分子やスピנקロ

スオーバ-錯体などの分子特有の双安定性に基づく色・スピン状態変化といった電子状態の変化については古くから詳細に研究され多くの知見が得られている。しかし、これらの双安定分子を導入することで、分子性固体の電子物性を外場により積極的に制御に成功した例はほとんどない。そこで、これまでこの設計指針により伝導性の光応答性を目指すプロトタイプとなる物質の開発を行ってきた。まず、酸化還元活性な1,3-dithiole環を有する配位子を持つ新規鉄(II)スピנקロスオーバ-錯体を作製し、その光応答性を報告した [K. Takahashi et al., *Chem. Commun.* **2003**, 2374-75]。さらに、磁性・伝導部位として Ni(dmit)₂ を利用した鉄(III)イオンを含む錯体 [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₂·2CH₃CN において協同的スピン転移とその光誘起スピン転移 (LIESST) を観測している [K. Takahashi et al., *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1240-1241]。この [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₂·2CH₃CN を電気化学的に酸化して得られる伝導性 1:3 錯体 [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O においてスピン転移と抵抗率のヒステリシスが同じ温度領域で観測され、スピン転移による構造変化を通して伝導性が変調される世界初のスピנקロスオーバ-伝導体であることを見出している [K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5739-5741]。この 1:3 錯体では低温で光による可逆的な磁化の変化が観測されたため、電気伝導性の光制御のプロトタイプの分子性物質となる。残念ながら活性化エネルギーの大きな半導体であるため、極低温において照射による抵抗率の変化を観測することができず、低温相の結晶構造解析が不可能であったため伝導性変調のメカニズムは明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

外場応答性パートとして分子双安定性を持つ分子を、分子間相互作用・結晶構造を考慮した上で分子性導体・磁性体・誘電体といった分子性固体を導入することで分子集合体の電子物性の制御を目指した新しい分子性物質を開発する。

具体的には

- (1) 本研究開始時に一例しか報告されなかったスピנקロスオーバ-伝導体の例を増やし、伝導性変調のメカニズムの検討
- (2) さらに高い伝導性錯体の作製や磁気的相互作用を有するスピנקロスオーバ-伝導体の開発
- (3) 伝導性ばかりでなく磁性や誘電性といった他の固体電子物性とのカップリングを目指した外場応答型磁性体・誘電体の開発

以上の検討を通して分子集合体の固体電子物性制御への方法論の有用性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) スピנקロスオーバ-伝導体 [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O の化学的修飾による新しい伝導体の開発

(2) 他の分子系への展開

伝導性部位を M(dmit)₂ 系錯体からより高伝導性錯体を与えるフタロシアニン系 M(Pc)₂ 伝導体への展開

鉄(II)スピנקロスオーバ-錯体への展開

(3) 他の固体電子物性制御への展開

誘電体・プロトン伝導体などのプロトニクスとのカップリング

分子磁性体とのカップリング

といった検討を行ってきた。

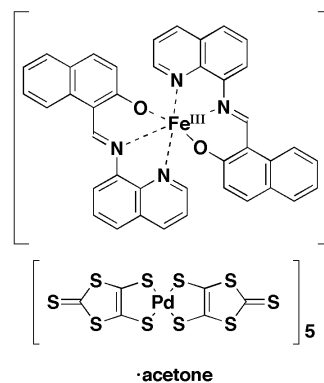
4. 研究成果

(1) スピנקロスオーバ-伝導体 [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O の類縁体である [Fe^{III}(qnal)₂][Pd(dmit)₂]₃·acetone (図1) は 1:1 錯体 [Fe(qnal)₂][Pd(dmit)₂]₃·acetone をアセトン

に溶解し、定電位電解することにより白金電極上に薄い黒色板状晶として得られた。

図1 [Fe^{III}(qnal)₂][Pd(dmit)₂]₃·acetone

室温でのX線構造解析の結果、Fe^{III}(qnal)₂ カチオンは隣接するカチオンと配位子のπ平面を重なり合わせることで a 軸に沿って 1 次元鎖を形成している。一方、Pd(dmit)₂ は結晶学的に独立な二つの二量体と一つの単量体が存在し積層することで 1 次元カラム構造を作り、カラム間は比較的小さな重なりであるが、全体として ab 面に沿って伝導層を形成していることが分かった。4 端子法での抵抗率測定から室温伝導度は 0.016 S·cm⁻¹ の半導体であり、その温度依存性から 210-225 K にかけて抵抗率に異常が存在することが明らかとなった (図2)。一方、磁化率とメスバウアースペクトルの測定から抵抗率の異常と同じ温度領域をまたぎ、ヒステリシスは伴わないものの高スピンから低スピンへのほぼ完全なスピン転移が起きていることが示唆された。さらに格子定数の温度変化では同じ温度領域で a 軸方向のみ収縮が起きていた。



これらの結果、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ はこれまでにスピנקロスオーバー現象と伝導性が明らかにカップリングした二例目となるスピנקロスオーバー伝導体であることが明らかとなった。

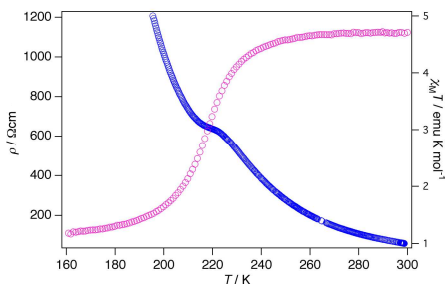


図2 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ の抵抗率と磁化率の温度依存性

低温相の結晶構造解析に成功した。伝導層の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ は温度の低下に伴う結合長等の変化は認められるが、電荷の状態の変化や a 軸方向への収縮を説明できるような著しい構造変化は認められなかった。一方、 $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ カチオンでは高スピンから低スピンへのスピン状態の変化に対応した金属配位子間の配位結合距離の収縮、結合角の大きな変化が認められた。このような構造変化は一種の「化学圧効果」と考えられる。しかし、 a 軸に沿った $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ カチオンの一次元配列内では、隣接分子間の鉄原子間距離は逆に長くなっており a 軸方向への収縮を「化学圧効果」だけでは説明できないことが明らかとなった。分子構造の変化を詳細に見ていくと、隣接 $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ カチオンの π 配位子間の面間距離がそれぞれ 0.1 \AA ずつ短くなっていることが分かった。これは低スピンへの構造変化に伴い $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ カチオンの配位子の歪みが解消され平面性が良くなり隣接するカチオン分子との重なりが大きくなっていることが原因であると考えられる。このようにスピנקロスオーバー現象の「化学圧効果」ばかりでなく、配位子間の強い π - π 相互作用の存在が a 軸方向へ「化学一軸圧縮効果」と呼ぶべきものが非常に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。このように初めてスピנקロスオーバー伝導体のカップリングのメカニズムを明らかにすることができた。この結果は、分子集合体において固体電子物性の変調やスイッチングには強い分子間相互作用による協同的な変化が必要であり、今後複合機能性分子性固体を開発する上での設計指針を与える重要なものである。

(2) スピנקロスオーバーによる物性制御を誘電体やプロトン伝導体へと展開することを考え、双極子を持つプロトン性アニオンとして硫酸水素イオンを導入した新規鉄(III)錯体の合成を検討した。硫酸水素イオンの酸性

条件にも拘らず鉄錯イオンを分解することなく合成できることが明らかとなった。単結晶 X 線構造解

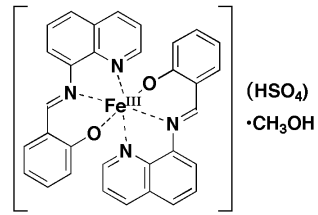


図3 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2](\text{HSO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

析から $[\text{Fe}(\text{qsal})_2](\text{HSO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (図3) という組成で、硫酸水素イオンは二量体を形成し、その構造に乱れがあることが分かった(図4)。磁化測定から室温で高スピンであることが確認され、その温度依存性から 160 K 付近で約 6 K の温度ヒステリシスを伴う急激なスピン転移を示し低スピンとなることが明らかとなった。圧縮成型試料を用いて誘電率の温度変化を測定したところ、スピン転移と同じ温度領域で誘電率にヒステリシスを伴う変化が起こることがわかった。また、この錯体は低温での光照射で磁化の増大が観測され光誘起準安定な高スピン状態へトラップされた。このように、酸性を示すプロトン性アニオンを有する初めてのスピנקロスオーバー錯体の開発に成功した。これらの結果は、酸性であり遷移金属錯体を分解すると考えられるプロトン性アニオンを遷移金属錯体へ組み込むことが可能であること示すものであり、外場応答性を持つプロトン駆動誘電金属錯体やプロトン伝導性金属錯体開発へとつながるものと考えられる。

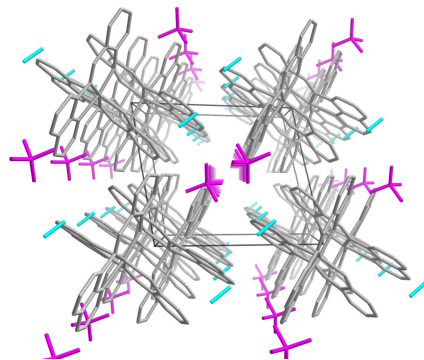


図4 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2](\text{HSO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ の結晶構造

(3) 先の $[\text{Fe}(\text{qsal})_2](\text{HSO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ では、 HSO_4 イオンは二量体を形成し結晶中孤立していたが、水素結合の次元性を向上させ協同的な

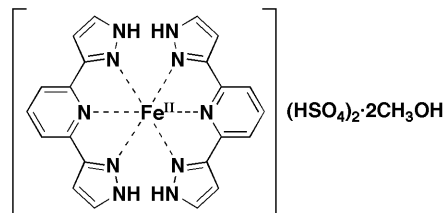


図5 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpp})_2](\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

プロトン介在型物性の実現を目指し、 HSO_4 イオンを有する鉄(II)錯体の合成を検討したところ、 $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (図5) という新規な鉄(II)錯体を得ることに成功した。

単結晶構造解析の結果、 HSO_4 イオンは水素結合により一次元に配列し、さらに配位子のピラゾールとの間に水素結合を形成していることが明らかとなった(図6)。配位結合距離、磁化率の測定からこの錯体は室温で低スピンである。TG-DTA を測定したところ、340 K 付近から溶媒分子の放出分の重量減少が起こり、磁化率の測定からこの変化に伴い、低スピンから高スピンへと変化することが明らかになった。今後、配位子設計や金属錯体作製条件を検討することでスピントロニクス錯体が得られる可能性を示唆している。これらの結果は、酸性であるプロトン性アニオン、硫酸水素イオンを遷移金属錯体へ導入することがより一般的に可能であることを示すものであり、湿度などの環境応答性を示すプロトン伝導性金属錯体とは異なる新しいタイプの外場応答性を持つプロトン誘電性金属錯体やプロトン伝導性金属錯体開発へとつながる第一歩と考えられる。

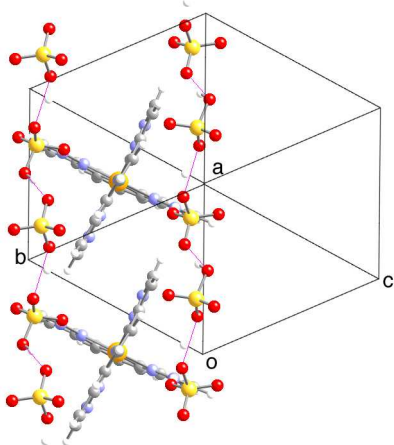


図6 $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ の結晶構造

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 7件)

K. Takahashi, H. Mori, H. Kobayashi, O. Sato, "Mechanism of reversible spin transition with a thermal hysteresis loop in $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmise})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: Selenium analogue of the precursor of an Fe(III) spin-crossover molecular conducting system," *Polyhedron* **2009**, in press (6 Pages). (査読有)
K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, "Evidence of the chemical uniaxial strain

effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{Acetone}$," *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6688-6689. (査読有)

S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, T. Mori, "Dielectric response and electric-field-induced metastable state in an organic conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$,"

J. Phys. Soc. Jpn. **2008**, *77*, 073710 (4 pages). (査読有)

S. Ichikawa, K. Takahashi, H. Mori, J. Yamaura, "Syntheses, crystal structures, and physical properties of copper complexes with dimethylthio-pyrazino-selenathiafulvalene (=Dmt-Pyra-STF) as ligand: *trans*- $\text{CuCl}_2(\text{Dmt-Pyra-STF})_2$ and $\text{Cu}_2\text{Br}_{2.5}(\text{Dmt-Pyra-STF})$,"

Solid State Sci. **2008**, *10*, 1724-1728. (査読有)

S. Ichikawa, S. Kimura, K. Takahashi, H. Mori, G. Yoshida, Y. Manabe, M. Matsuda, H. Tajima, "Intrinsic carrier doping in antiferromagnetically interacted supramolecular copper complexes with (pyrazino)tetrathiafulvalene (pyra-TTF) as the ligand, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{pyra-TTF})]$ and $(\text{pyra-TTF})_2[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cl}_4(\text{pyra-TTF})]$,"

Inorg. Chem. **2008**, *47*, 4140-4145. (査読有)

H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, K. Takahashi, H. Kobayashi, S. Vilminot, M. Kurmoo, "Metal-organic frameworks from copper dimers with *cis*- and *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate and *cis,cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxylate,"

Inorg. Chem. **2007**, *46*, 5949-5956. (査読有)

E. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Shimamura, B. Zhou, A. Kobayashi, K. Takahashi, Y. Okano, H. Cui, H. Kobayashi, "(Bu_4N)[$\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2$]: A planar nickel coordination complex with an extended-TTF ligand exhibiting metallic conduction, metal-insulator transition, and weak ferromagnetism," *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 553-558. (査読有)

[学会発表](計 9件)

高橋一志、森初果、松田真生、田島裕之、花島太郎、栄長泰明、山本薫、薬師久弥、佐藤治、「プロトン性対アニオンを持つスピントロニクス錯体の構造と物性」、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学理工学部(船橋)
 佐藤哲也、高橋一志、森初果、松田真生、田島裕之、佐藤治、「鉄(III)スピントロニクス錯体に対する圧力効果の検討」、日本化学会第89春季年会、2009年3月27

日、日本大学理工学部（船橋）
佐藤哲也、高橋一志、森初果、田島裕之、
佐藤治、「鉄(III)錯体におけるスピン状態
の圧力効果」、分子科学総合討論会 2008、
2008年9月27日、博多

K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H.
Kobayashi, H. Mori, M. Matsuda, H. Tajima, Y.
Einaga, O. Sato, "Development of
Spin-Crossover Molecular Conducting
Systems," The XIth International Conference
on Molecule-based Magnets, Florence (Italy),
Sep. 22, 2008.

K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H.
Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O.
Sato, "Crystal Structures and Physical
Properties of Spin-crossover Molecular
Conductors," IUCr Satellite Meeting 2008,
Aug. 21, 2008, Senri Life Science Center
(Osaka).

高橋一志，崔亨波，岡野芳則，小林速男，
森初果，田島裕之，栄長泰明，佐藤治「複
合機能性鉄(III)スピנקロスオーバー錯
体の物性と光応答」、第21回配位化合物の
光化学討論会、2008年8月7日、北里大学
(相模原)

K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H.
Kobayashi, H. Mori, Y. Einaga, O. Sato, "The
Role of Supramolecular Interactions between
Spin-crossover Cations in the Spin-crossover
Conductors," International Symposium on
Molecular Conductors 2008, Jul. 24, 2008,
Institute for Molecular Science (Okazaki).

高橋一志，大知弘典，森初果，佐藤治、「ス
ピנקロスオーバー現象による固体電子
物性の制御」、日本化学会第88春季年会、
2008年3月27日、立教大学（池袋）

K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H.
Kobayashi, H. Mori, Y. Einaga, O. Sato,
"Electrical Conductivity Modulation Induced
by the Chemical Pressure Effect Associated
with a Spin-crossover Phenomenon," The 2007
International Symposium on Crystalline
Organic Metals, Superconductors and
ferromagnets, Sep. 25, 2007, Peñiscola
(Spain).

[その他]

「有機単結晶の作製方法と電気伝導度計
測」高橋一志，大阪大学有機エレクトロニ
クス研究会 Winter School，神戸，2008年
12月18日

「外場応答型分子性物質の開発」高橋一志，
JST-CREST「ナノ構造体材料」領
域 総括ミーティング，葉山，2008年3月
2日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 一志 (TAKAHASHI KAZUYUKI)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：60342953

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者