

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750164

研究課題名(和文)原子価互変異性現象を用いた分子性磁性・誘電体の研究

研究課題名(英文)Development of Magnetic and Dielectric Molecular Materials Based on Valence Tautomerism

研究代表者

金川 慎治(Kanegawa, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：20516463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、熱や光によって分子内電子移動を示す錯体分子系において、機能性物質開発を行った。その結果、1.コバルト複核錯体における結晶多形。2.分子性結晶の結晶構造制御3.熱、光によって誘起される分子内電子移動。4.磁気・誘電性におけるマルチ双安定性5.光応答性ナノ磁石の発見。をそれぞれ達成した。成果1,2.は、分子集合体としての結晶の構造制御を、結晶育成過程と分子設計のそれぞれの観点から行い、達成したものである。また、3.～5.の特異な特性がすべて分子内電子移動に基づいて発現していることは非常に興味深く、さらなる新規機能性分子材料への展開が期待できる結果を得た。

研究成果の概要(英文)：The development of new functional molecular materials exhibiting intra molecular electron transfer induced by external-stimuli, such as light and heat, was studied in this research project. As results, we have discovered (i) polymorphs in cobalt di-nuclear complexes, (ii) crystal structure control by synthetic methods, (iii) intra molecular electron transfer behaviors, (iv) multi-bistability in magnetism and dielectricity, (v) new photo-responsive nano-magnets. All these results have been investigated in molecular complexes exhibiting valence tautomerism. The outcomes (i) and (ii) were one of the crystal engineering focusing in crystal growth process and molecular design, respectively. Additionally, the all interesting physical properties listed in (iii)-(v) are due to the well-controlled valence tautomeric behavior, thus, we can conclude that these class of molecules have potentials to be applied next generation functional materials.

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：原子価互変異性 光応答性 磁気・誘電複合機能 結晶構造制御 ナノ磁石 キラリティ

1. 研究開始当初の背景

「分子磁性」の研究対象となる分子性磁性体は、有機合成や錯体化学の手法によって構築される。このような精密な分子設計のもとで合成される化合物では、磁気挙動の制御(=スピンとしてみた電子状態の制御)のみならず、無機磁性体にはない様々な特性を併せもつ物質の開発が可能になってきており、次世代の磁性材料として期待されている。このような分子磁性分野において近年、ホットなキーワードとして「複合機能化」が挙げられる。これは、上述した分子設計による電子状態の制御法を利用することにより、磁性だけではなく導電性や光機能、分子認識能、量子物性をもあわせもつ物質の創出を意味している。一方、電荷としてみた電子による物性として、導電性や誘電性が挙げられる。分子材料研究においてはこれらの磁性、導電性、誘電性はこれまでそれぞれ独立した分野において、研究され、発展してきており、それぞれの研究領域を形成している。しかしながら、近年の分子性材料の「複合機能化」をターゲットとして、これらの複数の研究領域にまたがる領域横断型研究がそのフロンティアとして開拓されつつある。特に我々は分子磁性分野においてこれまで研究を行ってきており、制御された電子スピンを取り扱ってきた経験をいかした新規複合機能性分子の開発に挑戦することとした。

2. 研究の目的

本研究は分子内電子移動である原子価互変異性 (Valence Tautomerism: VT) 挙動に着目し、以下の2点をその目的とする。

(1) 分子及び結晶構造制御による、光スイッチ機能を有する光応答性分子磁性体の高機能化：原子価互変異性錯体において、配位子やアニオンの検討により高温化領域での光による光磁気スイッチ機能の発現させる化合物を創出する。

(2) 光応答型分子性誘電材料の開発および特性評価：原子価互変異性の熱、光などの外部刺激に応答する分子内電子移動を利用した新規の分子性誘電材料の開発を行い、その誘電特性について評価していき、最終的には光応答性強誘電分子の創出をめざす。

3. 研究の方法

本研究は Stage 1. VT 錯体化合物群の合成、Stage 2. VT 錯体化合物群の構造・磁気および光磁気挙動の測定 (= スピン物性の評価)、Stage 3. VT 錯体化合物群の誘電特性および光誘電特性の測定 (= 電荷物性の評価) の三つの段階に分けてとらえ、各段階で検討を行うことによって研究を行った。これらの各段階は決して独立したものではなく、互いに関連する要素であることから、順次得られた結果を互いにフィードバックしていくことで効率的に研究を推進した。

4. 研究成果

(1) 原子価互変異性コバルト複核錯体の分子構造修飾と磁気挙動制御

VT 複核錯体のターミナル配位子として、キノリン環を1つまたは2つ導入した四座配位子および、これらを用いた複核錯体の合成を行った。加えて、カウンターアニオンとして PF₆、BF₄、ClO₄ をそれぞれ持つ VT 複核錯体を合成し、これらの VT 複核錯体化合物群の構造及び磁気特性の測定を行った。その結果、ターミナル配位子の効果として、キノリン環の数が增多ることにより磁氣的転移温度が低温にシフトすることを見出した。併せて行った CV 測定の結果から、キノリン環の導入は Co 二価を安定化することが分かった。この傾向は、VT の転移温度が低温にシフトしたこととよく一致しており、本研究の目的の一つである、転移温度の分子構造による制御に関する知見が得られた。

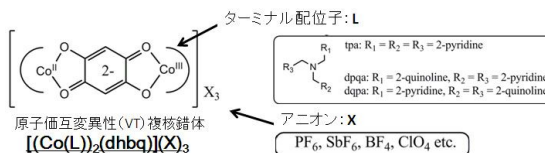


図1 原子価互変異性 Co 複核錯体と本研究で用いたターミナル配位子とアニオンの構造

(2) tpa をターミナル配位子とするコバルト複核錯体による新物性開拓

結晶構造制御と磁気挙動

ターミナル配位子及びカウンターアニオンとしてそれぞれ tpa (= tris(2-pyridylmethyl) amine)、PF₆ を持つ複核錯体において結晶多形が作り分けられることを見出した。結晶構造解析から特に複核カチオン分子のパッキングが大きく異なり、その分子配列はそれぞれ head-to-waist (Form A)、head-to-tail (Form B) であることをあきらかにした。この作り分けは再結晶を行う温度によって制御でき、280 K 以下では Form A を、303 K 以上では Form B をそれぞれ純品として得られることが分かった。

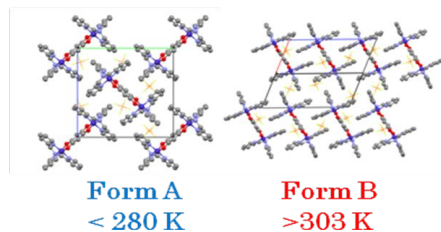


図2 VT 複核錯体の結晶多形

これらの多形について磁気測定を行ったところ、Form B においては室温付近でヒステリシスを伴った鋭い原子価互変異性挙動が観測された一方、Form A のサンプルについては緩やかな磁化率の増加しか示さないという、まったく異なる磁気挙動が観測された。多形による磁気物性の違いは光磁気特性においてもみられ、光励起後にトラップされた準安

定状態からの緩和温度に大きな構造依存性がみられた。このような多形による動的挙動の変化はスピン転移においては最近報告されているが、原子価互変異性に対する多形依存性は始めて見出されたものである。(図 3(a))

磁気・誘電性におけるマルチ双安定性 Form B のサンプルについて誘電率の温度依存性の測定を行い、転移温度付近で磁化率の変化とともに誘電率の異常を示すことを見出した。(図 3(b))磁気と誘電率でともみられたヒステリシスを伴う変化はいずれもコバルト—配位子間の分子内電子移動に起因すると考えられる。同様の電子移動挙動は極低温下の光照射によっても誘起することが可能であることは磁気測定結果から明らかであることから、本研究で合成した VT 複核錯体は誘電特性の光スイッチングが期待できる化合物であるといえる。

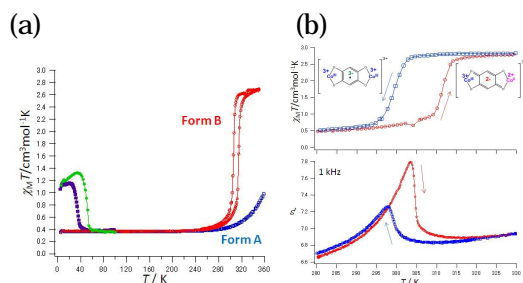


図 3 (a)多形による、磁気及び光磁気特性の測定結果の違い(b) VT 複核錯体(Form B)で得られた磁気・誘電性マルチ双安定性

新規光応答性ナノ磁石挙動の発見 VT 複核錯体の磁気特性及び光応答性を詳細に検討することで、この複核錯体が極低温での光照射後にナノ磁石的な磁気緩和現象を示すことを見出した。本複核錯体において観測されたナノ磁石的な遅い磁気緩和特性は、光照射によってトラップされたコバルト 2 価イオンに起因する挙動であり、初の光応答性単一イオン磁石を見出したものと考えている

(3) 原子価互変異性錯体をビルディングブロックとする新規配位性錯体の開発 複合的な物性スイッチ機能を有する分子性材料の開発には、異なる特性を有する複数の機能性分子の集積化が合成戦略として有用である。ここでは、スイッチング機能を有するビルディングブロックとして利用可能な VT 錯体の開発を行った。酸化還元活性なキノン部位とピピリミジン配位子として持つコバルト錯体の合成を行い、その構造と磁気特性の評価を行い、この単核錯体が原子価互変異性を示すことを明らかにした。この化合物は、ピピリミジンの導入によってさらなる金属との配位部位を有していることから、これを利用することで新規複合機能性錯体のスイッチ部位として利用できるものと期待できる。

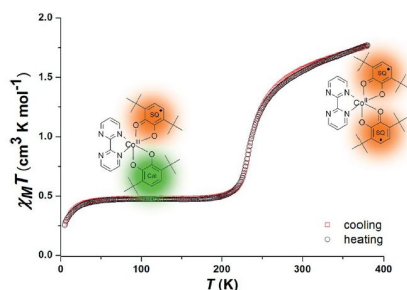


図 4 スイッチ機能を持つ新規 VT 錯体ビルディングユニットの磁気特性

(4) TTF 部位を有する新規配位子を有する原子価互変異性錯体の開発

最近、TTF からなる化合物は電子強誘電を示すとして注目を集めている。この TTF 部位を有する新規原子価互変異性錯体を得ることに成功し、報告した。TTF 部位を共役系でフェナントリンに結合した配位子を新たに合成し、この配位子と酸化還元活性な配位子からなるコバルト錯体を得たうえで磁気特性の評価を行った。磁気測定及び IR 吸収スペクトルによって、この化合物が熱的に原子価互変異性を示すことが確認された。今後の詳細な物性測定によって、原子価互変異性に伴う電子的な複合的スイッチングがみられるものと期待している。

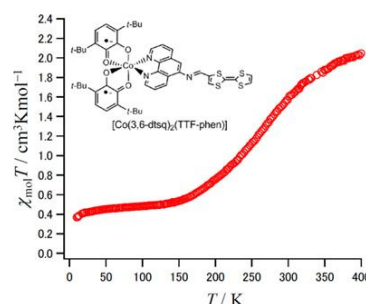


図 5 TTF 部位を有する新規配位子を有する原子価互変異性錯体の磁気特性

(5) キラリティを有するターミナル配位子を用いた複核錯体の合成と物性

コバルト及び鉄複核錯体の効果的な合成法の開拓と結晶構造決定 誘電特性発現に重要である、極性点群の結晶構造を有する化合物の合成について検討を行った。具体的には結晶構造制御因子として、不斉炭素を有する光学活性なキラル配位子を複核錯体のターミナル配位子に用いた。今回、キラルなターミナル配位子にはマクロサイクリックな窒素系四座配位子(cth)を用いて合成を試みた。ラセミ体(rac-cth)の配位子を用いた複核錯体の合成は既に報告されていたが、その結晶構造はいまだ不明であったことから、合成法の検討を行った。既報の手法では金属塩化物を用いた合成を行っていたが、今回、金属酢酸塩を原料として用いた段階的な合成をおこなうことで、コバルト及び鉄の複核錯体の結晶構造の決定に成功した。得られた構造から、ラセミ体の配位子を

用いた場合に得られる錯体は1分子中にSS体とRR体が1:1となる形で複核化していることが明らかとなった。ここで得られたコバルト複核錯体結晶について磁気測定及び光応答性の測定を行うことで、既報のものとは異なる温度での原子価互変異性挙動を観測した。これは異なるターミナル配位子で得られた成果(2)と同様に多形の影響が強く表れているためであると考えられる。

キラリティを利用した新規異核複核錯体の合成法の開発と物性評価
ラセミ体(*rac*-cth)の配位子を用いた複核錯体の構造解析の結果から、配位子のキラリティを利用した異核複核錯体の合成に着想し、検討を行った。その結果、光学分割した配位子(SS-cth, RR-cth)にそれぞれ異種金属を配位させた後に複核化させることで異核複核錯体が合成できることを新たに見出した。この手法を用いて合成した鉄・コバルト、マンガン・コバルト異核複核錯体について構造決定に成功し、これらが極性点群(空間群: $P2_1$)で結晶化していることが明らかとなった。これらの磁気特性測定を行ったところ、特に鉄・コバルト錯体においては100 K以下において磁化率が急激に減少するという特異な磁気挙動が観測された。この挙動の詳細はいまだ不明ではあるものの、本手法によって可能となる精密に電子状態を制御した錯体合成法は、新たな物質開発につながるものと期待している。

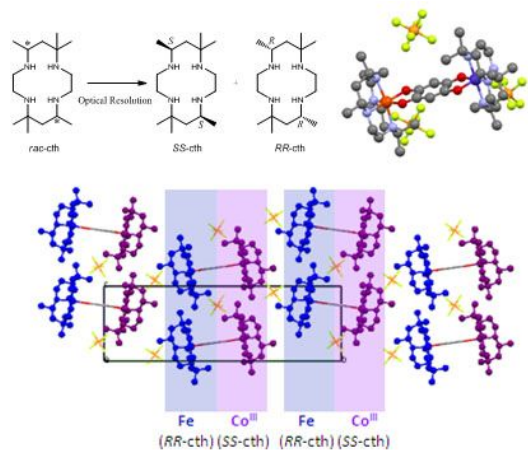


図6 キラルなマクロサイクリック窒素系四座配位子(cth)の構造と鉄・コバルト異核複核錯体の結晶構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Jingwei Dai, Shinji Kanegawa, Zhaoyang Li, Soonchul Kang, Osamu Sato, A Switchable Complex Ligand Exhibiting Photoinduced Valence Tautomerism, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, **2013**, 4150-4153.

DOI: 10.1002/ejic.201300531

Shinji Kanegawa, Soonchul Kang and Osamu Sato, Preparation and Valence Tautomeric Behavior of a Cobalt-Dioxolene Complex with a New TTF-Functionalized Phenanthroline Ligand,

Chem. Lett., 査読有, 42, 7, **2013**, 700-702.

DOI: 10.1246/cl.130118

Shinji Kanegawa, Soonchul Kang and Osamu Sato, Spin Crossover Behavior of Dinuclear Fe^{II} Complexes with Bis-Tetradentate Bridging-Type Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, **2013**, 725-729.

DOI: 10.1002/ejic.201201069

〔学会発表〕(計 12件)

金川慎治・榎崎 優・姜 舜徹・佐藤 治、キラル配位子を用いた複核錯体の構造及び磁気物性の制御、日本化学会第94春季年会(2014)、2014年3月27日~2014年3月30日、名古屋大学 東山キャンパス

Shinji Kanegawa・Yu Narazaki・Soonchul Kang・Osamu Sato, Preparative Control of Structures and Properties on Di-nuclear Metal Complexes Bridged by Redox-active Ligand, 第3回統合物質国際シンポジウム, 2014年1月10日~2014年1月11日、九州大学 西陣プラザ

金川慎治・榎崎 優・姜 舜徹・佐藤 治、原子価互変異性コバルト複核錯体の光磁性スイッチング、2013年光化学討論会、2013年9月11日~2013年9月13日、愛媛大学

金川慎治・秋吉正吾・姜 舜徹・佐藤 治、ヴェルダジルラジカルで架橋された複核錯体の構造と磁気的挙動、日本化学会第93春季年会(2013)、2013年3月22日~2013年3月25日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

S. Kanegawa, S. Akiyoshi, S. Kang and O. Sato, Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Cobalt(II) Di-nuclear Complexes Bridged by Verdazyl Radical Ligand, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets, 2012年10月7日~2012年10月11日, Orlando, USA

金川慎治・豊田真太郎・姜 舜徹・佐藤 治、レドックス活性を有する配位子を用いたCo複核錯体の合成と外場応答物性、第62回錯体化学討論会、2012年9月21日~2012年9月23日、富山大学

金川慎治・姜 舜徹・佐藤 治、複合機能性分子構築に向けたアニオン性鉄三価スピントランス錯体の研究、日本化学会第92春季年会(2012)、2012年3月26日、慶応義塾大学 日吉・矢上キャンパス

金川慎治、佐藤 治、原子価互変異性Co複核錯体の結晶多形と電子物性、第2回統合物質シンポジウム、2011年11月7日、名古屋大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

金川 慎治 (KANEGAWA, Shinji)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号: 20516463