

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24750142

研究課題名(和文)光スイッチング分子性導体

研究課題名(英文)Light-responsive molecular conductor

研究代表者

草本 哲郎(Kusamoto, Tetsuro)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90585192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：精密制御可能な外部刺激によって分子性固体の物性を制御することは、将来のナノデバイスや分子素子への発展を考える際の重要な課題である。この実現にあたり本研究では下記の成果を得た。(1) フェロセン-ニッケラジチオレン錯体における、温度により制御されるスピン密度分布の再配置を伴うプロトン共役分子内電子移動の実現、(2) フェロセン-TTFにおける、ユニット間相互作用に基づく分子内電荷移動吸収および分子内スピン間相互作用の発現、(3) 発光性・高光安定性を示す稀有なラジカルの創製、ならびに(4) このラジカルの外部刺激応答能を用いた新奇な発光性金錯体や強磁性スピン相互作用を示す銅錯体の創製。

研究成果の概要(英文)：The control of the properties of molecular solids using precisely tunable external stimuli is an important issue for developing future nanoscale devices or molecular devices. The achievements for realizing this issue in this study are as follows: (1) Spin-reconstructed proton-coupled electron transfer in a ferrocene-nickeladithiolene hybrid molecule. (2) Intramolecular charge transfer and intramolecular spin-spin interaction based on a ferrocene-tetrathiafulvalene hybrid. (3) Preparation of a rare luminescent radical with high photostability, and (4) the development of a luminescent gold complex and a ferromagnetic copper complex based on the luminescent radical as ligands.

研究分野：分子物性化学

キーワード：ラジカル 物性 制御 発光 電子状態

1. 研究開始当初の背景

分子を構成要素とする分子性固体材料は、無機材料に比べて軽い(低密度)、高い加工性(低融点、高柔軟性)といった特長を有しており、無機材料とは異なった新たな機能、価値を生み出すマテリアルとして、基礎科学および応用開発の視点から精力的に研究が行われている。例えば電気伝導性を示す分子性固体である分子性導体は、「分子は元来絶縁体である」という常識を覆す興味深い物質群として、さらに近年では(ナノスケールの)エレクトロニクスを担う分子デバイスの有力な構成要素として注目され研究が行われてきた。分子性導体に関する基礎研究は、物性物理における低次元電子系や強相関電子系の基礎学理や、有機化学における電子ドナーあるいはアクセプター系機能分子の開発など、物性科学を取り巻く様々な分野に発展をもたらしてきた。

分子性固体は、様々な物理的刺激(熱、圧力、電場、磁場など)によって、その物性を大きく変える(例えば磁場の印加による絶縁体から超伝導体への相転移)という「柔らかさ」を持ち合わせている。このような分子性固体の物性を、外部刺激を用いて精密に制御することは、将来のナノデバイスや分子素子への発展を考える際の重要な課題である。より精密に制御できる外場によって、物性がコントロールできる新たな分子性固体の開発が期待されている。

2. 研究の目的

上記にある研究背景に対し、研究代表者は外部刺激としてより制御容易な「光」に注目し、光によって物性(伝導性、発光特性、磁性)を制御できる新奇な分子性物質、分子性固体の創成を考えた。通常用いられる外部刺激である圧力や熱と異なり、光は、○波長の選択によるエネルギー選択性 ○照射強度、時間、および面積の制御容易性、という特長を有しており、より精密な制御が可能である。本研究では化学的かつボトムアップ的視点から(1)光応答性分子性固体の構成要素となり得る分子をあらたに開発し、(2)この分子への光照射など種々の刺激印加による物性変化の観測と(3)物性変化のメカニズムの解明、の三点を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

第一段階では、光、電子、プロトンなどの外部刺激に応答して新奇機能を発現する機能性分子を新規に設計・合成する。温度、pH、酸化状態において、光などの外部刺激を与えた際に分子が示す物性変化を、X線構造解析、電気化学、吸収および発光分光測定、磁気測定、電気伝導度測定、電子状態計算等を駆使して見つける。さらにその変化がどのような電子状態変化に基づくものか、まで明らかにする。

本研究では、これらを実現可能な候補分子

として、フェロセン-テトラチアフルバレンおよびフェロセン-ニッケラジチオレンのハイブリッド分子系、並びにトリアリルメルラジカルを研究対象物質とする。

4. 研究成果

1) フェロセン部位を有するハイブリッド分子の創製とスピン状態・電子状態の制御

二つのレドックスユニットを有するハイブリッド分子は、多段階の酸化還元やユニット間相互作用に基づく特異な物性、電子状態を発現する。我々はテトラチアフルバレン(TTF)とフェロセン(Fc)のハイブリッド分子 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{SMe}$) を新規に設計・合成した。この分子の一電子酸化状態では、TTFとFc間の相互作用に基づく分子内電荷移動遷移の発現、すなわち光による電子移動が期待でき、さらに二電子酸化状態では、TTFとFcの両ユニットの一つずつスピン(不対電子)が存在するため、有効なスピン-スピン相互作用が期待できる。

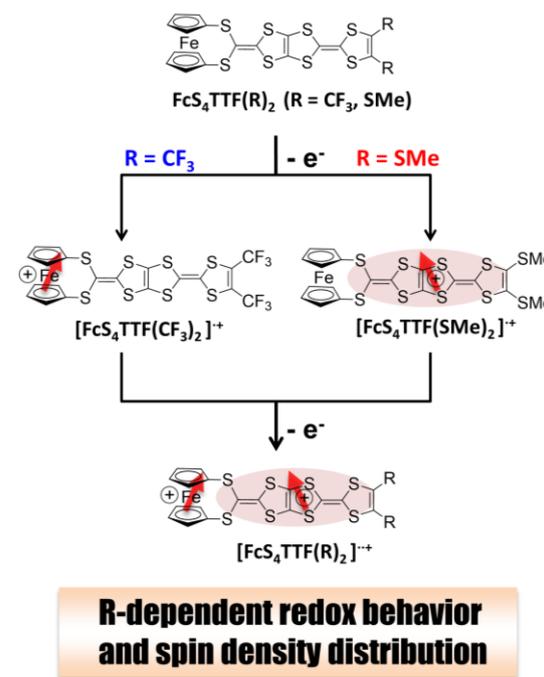


図 1. $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の酸化挙動とスピン状態。

$\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ (図 1)を合成し、その中性、一電子酸化体、二電子酸化体の基礎物性と電子状態を電気化学測定、電気化学吸収分光測定、SQUID および ESR による磁気測定、X線構造解析、さらに密度汎関数法による電子状態計算により調べることで、①一電子酸化体のスピン密度分布が置換基 R に大きく依存する、すなわち $\text{R} = \text{SMe}$ では TTF 骨格上にスピンが非局在する一方、 $\text{R} = \text{CF}_3$ ではスピンは Fc 部位の鉄イオンに主に分布すること、②TTF および Fc の酸化状態が分子構造(結合距離や角度)に強く反映されること、③二電子酸化体では TTF と Fc 部位の一つずつ

つ存在するスピン間に反強磁性的な相互作用が働くこと、を明らかにした。フェロセン-テトラチアフルバレンのハイブリッド分子として、その電子状態、スピン状態の詳細まで明らかにした初例である。この分子は、光に応答する分子性磁性導体の有力な構成要素となる。

Fc とニッケラジチオレン錯体部位からなるハイブリッド分子を合成した(図 2 の化合物 1)。この分子では二つのレドックスユニットがプロトン受容能を有する π 共役部位で連結されており、プロトン外部刺激として分子のスピン状態の制御が期待できる。この分子の電子応答・プロトン応答性を 223 K の低温で調べたところ、スピン密度分布の再構成を伴うプロトン共役分子内電子移動 (SR-PCET) を示すこと、またこの挙動を温度によりオン-オフスイッチングできることを見出した。

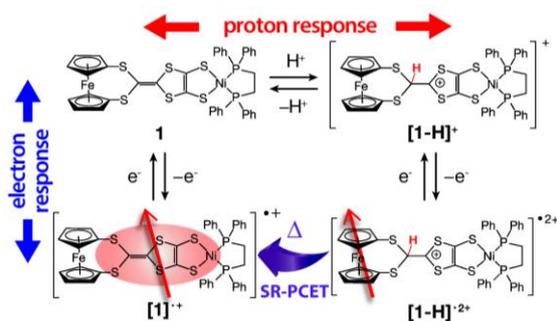


図 2. ハイブリッド分子 1 のプロトン-電子応答性とスピン状態変化。

2) 光応答発光性ラジカル分子の創製と機能開拓

ラジカル分子は不対電子に基づき電気伝導性、磁性、非線形光学特性など種々の物性を示すことから、多機能性分子として注目されている。これまでに平面型ラジカルからなる分子性結晶において、超伝導体や強磁性体など興味深い物性が創出されてきた。一方で、ラジカルの発光特性については、長波長発光やデバイスでの高効率発光など、通常の閉殻発光分子とは異なる特性が予想されているものの、実際の研究例は稀有である。これはほとんど全てのラジカル分子が発光を示さないこと、ならびにラジカル分子が光照射により容易に分解してしまうことに起因している。

我々は光によって物性を制御できる新奇ラジカルの開発の過程で、図 3a に示す新奇ラジカル PyBTM が光照射により発光を示す (フォトルミネッセンスを示す) ことを見出した。発光量子収率は室温溶液中では 1~3% であったが、ポリマーマトリックス中に担持して 77 K まで冷却すると 81% にまで増大した。特筆すべきことに、PyBTM は既報の発

光ラジカル TTM (図 3a) よりも最大で 115 倍の高い光耐久性 (光照射下における安定性) を示すことを明らかにした (図 3b-e)。これは PyBTM の空軌道のエネルギー準位が TTM のそれに比べ下がったことに起因していると予想される。PyBTM のピリジン骨格中の窒素原子は刺激応答部位として機能する。我々は PyBTM の発光および電気化学特性をプロトンにより可逆に制御できることを見出した。またピリジン環上の塩素原子をフッ素および臭素原子に置換することで発光色および光安定性が変化することを明らかにした。これらの変化は、重いハロゲンへの置換により分子の NHOMO のエネルギー準位が上昇することに起因していると考えられる。

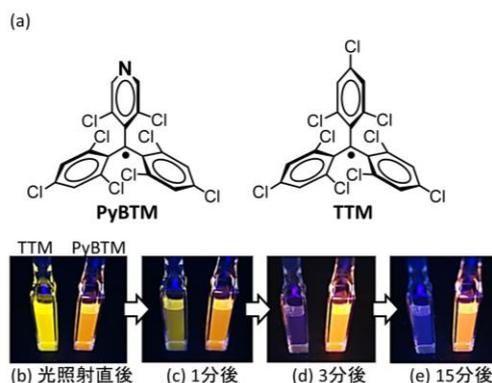


図 3. (a) PyBTM と TTM の分子構造。(b-e) 370 nm の紫外光を照射し続けた際の PyBTM および TTM ラジカルのアセトン溶液の発光の様子。

PyBTM の窒素原子の金属配位能を利用して、PyBTM を配位子とする新しい Au^I 錯体 $[Au(PPh_3)(PyBTM)](BF_4)$ を合成した (図 4)。この錯体は PyBTM に比べて長波長の発光、4 倍高い発光量子収率、3.8 倍高い光安定性を示した。既報では、発光ラジカルが金属イオンに配位すると発光しなくなってしまう中、 $[Au(PPh_3)(PyBTM)](BF_4)$ は金属配位によりその発光特性が向上するという初めての例である。

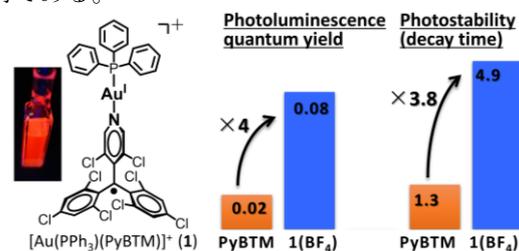


図 4. $[Au(PPh_3)(PyBTM)](BF_4)$ の分子構造、発光の様子、発光量子収率および光安定性 ($\times 10^{-4}$ s)。

PyBTM のスピン密度は窒素原子上まで非局在しているため、窒素原子を介して Cu^{II} などの常磁性金属イオンに配位することで、ラジカル-金属イオン間に有効な磁気相互作用が期待できる。PyBTM とヘキサフルオロアセトナト配位子からなる Cu^{II} 錯体

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{PyBTM})_2$ を合成し磁気特性を調べた結果、 Cu^{II} イオンと PyBTM 間に強磁性的な交換相互作用 ($J/k_{\text{B}} = 47 \text{ K}$) が働くことが明らかとなった (図 5)。二つの磁気軌道の直交により強磁性的な相互作用が生まれたと考えられる。

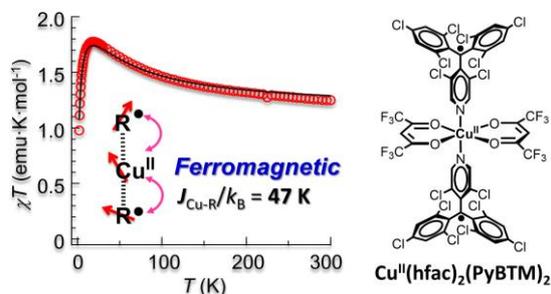


図 5. $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{PyBTM})_2$ の分子構造と 1 T における磁気測定結果。

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 21 件)

- (1) Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara “Highly Photostable Luminescent Open-shell (3,5-Dihalo-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorotrifluorophenyl)methyl Radicals: Significant Effects of Halogen Atoms on Their Photophysical and Photochemical Properties” *RSC Adv.* **5**, 64802–64805 (2015) DOI: 10.1039/C5RA14268G (査読有)
- (2) T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M-L Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto and, H. Nishihara “Interfacial Synthesis of Electrically Conducting Palladium Bis(dithiolene) Complex Nanosheet” *ChemPlusChem.* **8**, 1255–1258 (2015) DOI: 10.1002/cplu.201500206 (査読有)
- (3) A. Tanushi, T. Kusamoto, Y. Hattori, K. Takada, and H. Nishihara “Spin-Reconstructed Proton-Coupled Electron Transfer in a Ferrocene–Nickeladithiolene Hybrid” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6448–6451 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b02118 (査読有)
- (4) T. Kusamoto, Y. Hattori, A. Tanushi, and H. Nishihara “Intramolecular Ferromagnetic Radical– Cu^{II} Coupling in a Cu^{II} Complex Ligated with Pyridyl-Substituted Triarylmethyl

Radicals” *Inorg. Chem.* **54**, 4186–4188 (2015).

DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b00499 (査読有)

(5) Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara “Enhanced Luminescent Properties of an Open-Shell (3,5-Dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical by Coordination to Gold” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3731–3734 (2015). DOI: 10.1002/anie.201411572 (査読有)

(6) T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. T. Liu, and H. Nishihara “Redox Control and High Conductivity of Nickel Bis(dithiolene) Complex π -Nanosheet: A Potential Organic Two-Dimensional Topological Insulator” *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14357–14360 (2014). DOI: 10.1021/ja507619d (査読有)

(7) Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara “Luminescence, Stability, and Proton Response of an Open-Shell (3,5-Dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11845–11848 (2014). DOI: 10.1002/anie.201407362 (査読有)

(8) R. Matsuoka, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Kambe, K. Takada, H. Nishihara “Ordered Alignment of a One-Dimensional π -Conjugated Nickel Bis(dithiolene) Complex Polymer Produced via a Liquid-Liquid Interfacial Reaction” *Chem. Commun.* **50**, 8137–8139 (2014). DOI: 10.1039/C4CC02022G (査読有)

(9) T. Kusamoto, H. Nishihara, R. Kato “Substituent-Dependent Spin-Density Distribution and Coexistence of Fe 3d and π Spins on Ferrocene–Tetrathiafulvalene Hybrids” *Inorg. Chem.* **52**, 13809–13811 (2013). DOI: 10.1021/ic4022678 (査読有)

[学会発表] (計 29 件)

(1) T. Kusamoto, Y. Hattori, Y. Ogino, and H. Nishihara “Luminescent open-shell radicals: Elucidation of factors that determine the emission properties and

photostability” 日本化学会 第 96 春季年会 (同志社大学, 京都府京田辺市), 2016 年 3 月 25 日

(2) 草本哲郎, 服部陽平, 西原 寛 “高い光安定性を示す発光性ラジカルの創製と機能開拓”、第 26 回基礎有機化学討論会 (愛媛大学, 愛媛県松山市), 2015 年 9 月 24 日

(3) T. Kusamoto, Y. Hattori, H. Nishihara “Metal Complexes Ligated with Luminescent Open-Shell Radicals: Photochemical, Photophysical, and Magnetic Properties” 錯体化学会第 65 回討論会 (奈良女子大学, 奈良県奈良市), 2015 年 9 月 21 日

(4) T. Kusamoto, Y. Hattori, H. Nishihara “Highly Photostable Luminescent Organic Radicals” 2015 年光化学討論会 (大阪市立大学, 大阪府大阪市), 2015 年 9 月 10 日

(5) T. Kusamoto, Y. Hattori, H. Nishihara “A Luminescent Organic Radical with Enhanced Photostability” 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA16) (Madrid, Spain), July 7, 2015.

(6) T. Kusamoto, Y. Hattori, H. Nishihara “Luminescent Properties of an Open-Shell Organic Radical with High Photostability” 249th ACS National Meeting (Denver, USA) Mar. 23, 2015.

(7) T. Kusamoto, “Crystal Engineering in Metalladithiolene Molecular Solids by Non-covalent Intermolecular Interactions” Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) (Phuket, Thailand), Nov. 4, 2014.

(8) T. Kusamoto “Preparation, spectroscopic and magnetic properties, and electronic structures of a luminescent open-shell organic radical” Frontiers in Materials Chemistry, Chile-Japan Academic Forum at UTokyo (the University of Tokyo, Tokyo), Oct. 8, 2014.

(9) T. Kusamoto, H. Nishihara, and R. Kato “Ferrocene-Tetrathiafulvalene Hybrids: Coexistence of Fe 3d and π Spins and Substituent-Dependent Spin Density Distribution” International Conference for Science and Technology of Synthetic

Metals (ICSM2014) (Turku, Finland), July 4, 2014.

(10) 草本哲郎, 服部陽平, 西原 寛 「安定メチルラジカルが配位した金属錯体の構造と物性」、日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学, 愛知県名古屋市), 2014 年 3 月 29 日

[その他]
ホームページ等
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草本 哲郎 (KUSAMOTO, Tetsuro)
(東京大学・大学院理学系研究科・助教)
研究者番号: 90585192