

令和 4 年 4 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22206

研究課題名（和文）原子価異性錯体の配向制御に基づく分極反転の実現

研究課題名（英文）Polarization inversion in VT crystals through crystal engineering

研究代表者

佐藤 治（Sato, Osamu）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：80270693

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：極性構造を有する物質の開発やその物性の解明に向けてこれまで数多くの研究開発が行われてきた。本研究では、金属配位子間電子移動を示す原子価異性錯体に着目し、キラル配位子を用いた分子配向制御、及び電子移動方向制御により、分極が可逆に反転する新しいタイプの分極制御物質を開発することを目指した。分極が結晶レベルでスイッチする物質を開発するために、キラル配位子（R or S）を用いたコバルト原子価異性錯体の開発を行い、エナンチオピュアな配位子を用いた錯体の開発に成功した。また、異種金属擬ラセミ錯体結晶の開発のための知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極性構造を有する物質は強誘電材料、焦電材料、二次非線形光学材料などへの応用があり、これまで数多くの研究開発が行われてきた。特に、強誘電体物質は分極反転を利用したメモリー材料や、焦電特性を利用したセンサー材料として用いられている。本研究で開発を目指す物質は、分極を温度及び光で制御できる特性を有するため新しいタイプの分極制御物質として応用することができる。

研究成果の概要（英文）：We aimed to develop a new type of polarization switchable materials, in which polarization direction can be reversed by temperature change and light irradiation. We succeeded in synthesizing new cobalt valence tautomeric complexes with enantiopure chiral ligands (R or S), which exhibit polarization change via electron transfer between cobalt and redox-active ligand.

研究分野：光化学

キーワード：分極

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

極性構造を有する物質は強誘電材料、焦電材料、二次非線形光学材料などへの応用があり、これまで数多くの研究開発が行われてきた。強誘電材料は強誘電相転移温度で高温相の非極性構造から低温相の極性構造に変化する。また、電場により分極方向を反転することができる。強誘電体物質は分極反転を利用したメモリー材料や、焦電特性を利用したセンサー材料として用いられている。これまでは、上記の特性を有するより優れた新規強誘電物質を開発することを目指した研究が数多く行われてきた。

2. 研究の目的

本研究では、金属配位子間電子移動を示す原子価異性錯体に着目し、キラル配位子を用いた分子配向制御、及び電子移動方向制御により、温度変化、並びに光照射により分極が可逆に反転する新しいタイプの分極制御物質を開発することを目指す。

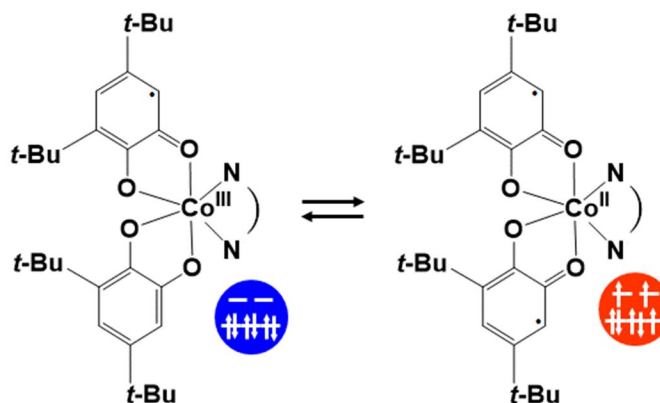


図1. コバルト原子価異性錯体の構造と原子価異性挙動
本研究では N-N として L = N, N, N', N'-tetramethyl-1,2-diphenylethylenediamine を用いた。

3. 研究の方法

分極が結晶レベルでスイッチする物質を開発するために、まずキラル配位子 (R or S) を用いたコバルト原子価異性錯体の開発を行う。分極スイッチを実現するために、得られた錯体と原子価異性挙動を示さない金属錯体との複合物質を開発し、温度変化、及び光照射による分極反転を実現することを目指す。

コバルト原子価異性錯体として $\text{Co}(\text{dbdiox})_2(\text{N-N})$ (dbdiox = o-dioxolene in the catecholate or semiquinonate form; N-N = bidentate nitrogen donor ancillary ligand) 系に着目した (図1)。

4. 研究成果

配位子 L (N, N, N', N'-tetramethyl-1,2-diphenylethylenediamine) を不斉分子として選択し以下の Co 錯体を合成した。ラセミ配位子を有する Co 錯体 $[\text{Co}(\text{3,5-dbdiox})_2\text{Rac-L}]$ (Rac-1)、エナンチオマー配位子 (RR-L および SS-L) を持つ錯体 $[\text{Co}(\text{3,5-dbdiox})_2\text{RR-L}]$ (RR-1) および $[\text{Co}(\text{3,5-dbdiox})_2\text{SS-L}]$ (SS-1)。ここで 3,5-dbdiox は 3,5-di-tert-butylcatecholate (3,5-dbcate)あるいは 3,5-di-tert-butylsemiquinonate (3,5-dbsq)である。

ラセミ化合物 Rac-1 とエナンチオピュア配位子を用いた化合物 SS-1/RR-1 の結晶構造を 100 K で決定した。すべての錯体において、各 Co 原子は 2 つの 3,5-dbdiox 配位子からの 4 つの O 原子、及び 1 つのキラル配位子 L からの 2 つの N 原子によって配位されており、八面体配位構造をとっていることがわかった。SS-L を持つ錯体の金属中心のキラリティーは Δ であり、RR-L を持つ錯体のそれは Λ であった。Rac-1 は、 $[\Delta\text{-Co}(\text{3,5-dbdiox})_2\text{SS-L}]$ と $[\Lambda\text{-Co}(\text{3,5-dbdiox})_2\text{RR-L}]$ が交互に配列し空間群は $P2_1/c$ であった (図2)。SS-1/RR-1 は極性構造を有し、空間群は $P2_1$ であった。極性軸は b 軸方向であった。

SS-1/RR-1/Rac-1 の磁気特性は、5000 Oe の外部磁場下で測定をした。図3に示すように、SS-1/RR-1/Rac-1 の $\chi_m T$ 値 (χ_m = モル磁化率) はほぼ一定で、0 に近い値であった。5 K から 150 K の間で $0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、これは化合物の電子状態が主に低スピン Co^{III} ($S=0$)、3,5-dbsq⁻ 配位子 ($S=1/2$)、3,5-dbcate²⁻

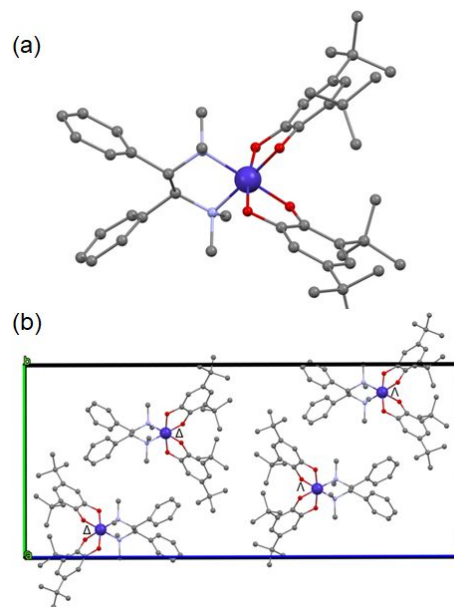


図2. (a) 100 K での Rac-1 の結晶構造 (b) a 軸方向から見た Rac-1 の結晶構造。赤 (酸素) 紫 (窒素) 青 (コバルト) 灰 (炭素)

配位子 ($S=0$) であることを表している。150 K から 325 K まで加熱すると、 $\chi_m T$ 値は徐々に増加し、325 K で約 $1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に達した。これは、HS 電子状態の割合が増加し、LS 電子状態の割合が減少したことを意味する。温度を、400 K まで加熱すると溶媒が部分的に失われ、磁性が不可逆に変化した。

さらに、錯体の結晶構造と VT 転移を調べるために、SS-1/RR-1/Rac-1 の結晶構造を 32 K で測定した。その結果、100 K で観測されたものと同じ金属中心のキラリティと空間群が得られた。VT 転移を示すために、100 K と 323 K で測定した結晶の結合長を調べた。100 K での Co-O と Co-N の平均結合長 (Co-O, 1.876 Å; Co-N, 2.016 Å) は 323 K での平均結合長 (Co-O, 1.926 Å; Co-N, 2.065 Å) より著しく短く、100 K での C-O の平均結合長 (C-O, 1.327 Å) は 323 K のもの (C-O, 1.313 Å) より長くなっていることがわかった。これらの結合長の変化は、Co-dioxolene の典型的な VT の挙動と一致する。

SS-1/RR-1/Rac-1 の固体赤外吸収スペクトルの測定を、室温および約 80 K を行い、VT 転移を確認した (図 4)。温度による IR 吸収スペクトルの変化をより明確に示すために、SS-1/RR-1 の IR 差スペクトルを解析した。低温でのスペクトルと比較して、室温では、3,5-dbcac² の C-O 伸縮振動に対応する $1250\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ のバンドが著しく弱まり、3,5-dbsq の C-O 伸縮振動による $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ のバンドが増強されていることがわかった。このことは、温度の上昇とともに $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dbcac})(3,5\text{-dbsq})\text{L}]$ が $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2\text{L}]$ に徐々に変化することを示唆し、典型的な温度依存の VT 転移挙動であることが明らかとなった。

実験結果を確認するために、 $[\text{Co}(3,5\text{-dbdiox})_2\text{L}]$ 分子を密度汎関数 (DFT) 法で解析した。計算で得られた IR 差スペクトルは、実験の IR スペクトルと一致した。加熱により、3,5-dbcac² に帰属する振動バンドが弱くなり、3,5-dbsq に帰属するバンドが強くなった。この結果は VT 挙動が誘起されたこと一致する。

また、実験と計算の結果から、極性結晶では電子移動を介した分極変化が起きていることが示された。そこで、2 つの異なる電子配置の双極子モーメントを計算し、分極の変化を明らかにした。 $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2\text{L}]$ 状態では、双極子モーメントは分子の擬 C₂ 回転軸に沿っており、5.09 デバイの大きさであった。一方、 $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dbcac})(3,5\text{-dbsq})\text{L}]$ 状態では 9.56 デバイであった。これらの分子が $P2_1$ 空間群で結晶化しているため、b 軸方向の分極は完全に打ち消すことはできない。このため、双極子モーメントの変化は、結晶の b 軸方向の分極の変化を伴っている (図 5)。

得られたコバルト錯体と原子価異性挙動を示さない金属錯体との異種金属擬ラセミ錯体結晶の開発を目指し、中心金属がコバルト以外の金属錯体の検討を行った。特に、錯体 SS-M、RR-M (M = 3d 遷移金属) の合成を試みた。さらに、等量の SS-Co と RR-M から CoM を得ること試みた。

分極が可逆に反転する分極制御物質を開発するために必要な金属錯体の開発に成功すると共に、異種金属擬ラセミ錯体結晶の開発のための知見を得ることができた。

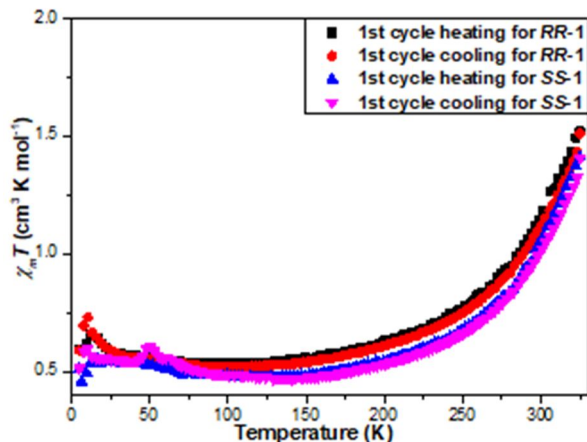


図 3. SS-1/RR-1 の $\chi_m T$ vs T のプロット。試料は 5 K から 325 K まで 5 K/min の速度で加熱し、その後 5 K まで冷却した。

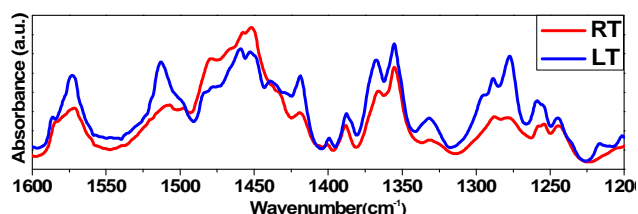


図 4. RR-1 の室温および約 80 K (LT) 下での赤外吸収スペクトル ($1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$)

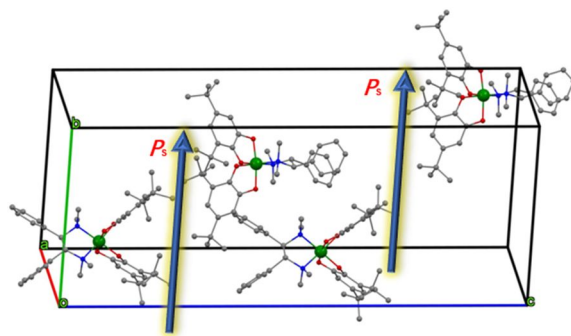


図 5. 100 K における RR-1 の結晶構造。矢印は、分極の方向と大きさを示す。O (赤)、N (青)、Co (緑)、(Co) 灰色。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shinji Kanegawa, Sadhukhan Pritam, Jeremy Ian Long, Osamu Sato
2. 発表標題 Electronic Pyroelectricities of Heterometallic Dinuclear Complexes
3. 学会等名 The 4th IRCCS International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------