

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22750117

研究課題名（和文） 非平面型金属錯体を用いた分子性伝導体結晶の開発

研究課題名（英文） Development of molecular conductors based on non-planar metal complexes

研究代表者

久保 和也 (KUBO KAZUYA)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90391937

研究成果の概要（和文）：配位子に複数の金属イオンと配位可能なヘテロ原子を導入したニッケルジチオレン錯体を用いた系 $\text{Na}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ の構築を試みた。この系は、ヘテロ原子として導入した窒素原子部位とナトリウムイオン間の立体的な配位結合により、三次元的なネットワークを形成する事がわかった。この系は半導体的挙動を示し、さらに磁化の温度変化からはヒステリシスが観測された。また、マンガン二核非平面型錯体からなる単分子磁石と伝導体の構成分子である平面型金属錯体である $[\text{Ni}(\text{dmit})_2](-)$ を組み合わせたハイブリッド型金属錯体結晶による新規 $d-\pi$ 系を構築した。

研究成果の概要（英文）： We prepared the metal-ditholene complexes with hetero atoms which can coordinate with the metal ions. Complex, $\text{Na}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$, formed dimer through the Ni-S bonds. The nitrogen atoms in pdt ligand can coordinate sodium cations. In the crystal, three dimensional network structure was observed by the coordination bonds. This crystal exhibited semiconducting behavior. In the magnetic susceptibility measurement, large hysteresis was observed. We also developed the new hybridized system between a single molecule magnet with non-planer coordination and a molecular conductor. We revealed the electronic system by using of the magnetic susceptibility, electrical conductivity, and spectroscopic measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
総計	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・機能物質化学

キーワード：非平面型金属錯体、電気伝導度、磁化率、 $\pi-d$ 相互作用、磁気抵抗効果、分子性伝導体、分子磁性体、単分子磁石

1. 研究開始当初の背景

【研究の学術的背景】

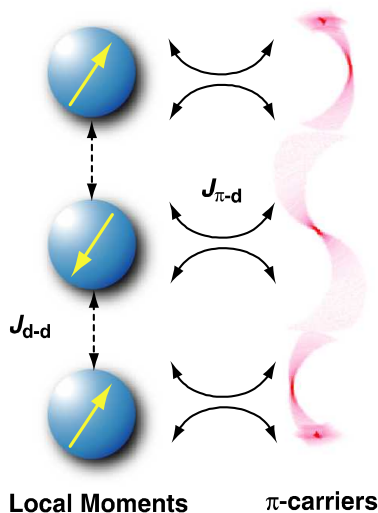


図1 d- π 系物質の模式図

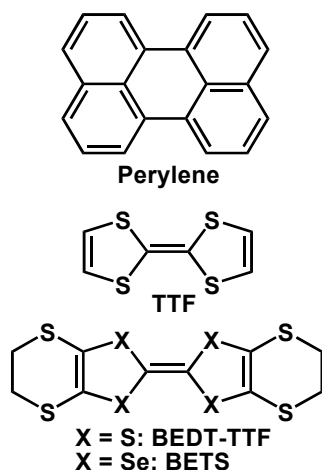


図2 有機導体の構成分子
(本研究に関連する国内・国外の研究動向および位置づけ)

・d- π 系化合物の研究動向→分子性導体関連研究が中心

金属のd電子(局在スピン)と π 電子(遍歴電子)の相互作用(d- π 相互作用、図1)による、磁性と伝導性を共存させた物質の開発は、磁場による導電性の制御、あるいは電場による磁性の制御を可能にすることが目的であった。当初は、分子性導体の構成分子となるペリレンやTTFなどの単純な有機物と、鉄、マンガン、コバルトなどのハロゲン化物を対のアニオンに用いた化合物の研究が多かった。さらには、BEDT-TTFなどの拡張 π 電子系化合物を用いた、d- π 系化合物が合成されるようになり、金属伝導と強磁性や反強磁性、半導体と強磁性など、伝導性と磁性が共存する化合物が数多く合成されてきた。

・d- π 系物質の物性発現→磁場誘起超伝導の発見

上述のように、数多くのd- π 系化合物が合成され、興味深い物性が見出されてきた。しかし、それらのうち実際にd電子と π 電子の相互作用により物性発現するもの、言い方を換えれば、本来の目的であった磁場による伝導性の制御、電場による磁性の制御が出来る化合物は数えるほどしかない。数少ない化合物のうち、代表的なものが、小林らが合成した、 λ -BETS₂(FeCl_{4-x}Br_x)である。一般的な超伝導は磁場を掛けると消失するが、この化合物は、磁場を掛けることによって超伝導を発現させることができる。この化合物は、ドナー側のカルコゲン原子と、アニオン側のハロゲンの間に相互作用が存在する。それゆえ、結晶中でその相互作用方向に磁場を掛けることにより、磁場誘起超伝導が発現する。

・d- π 系物質開発の問題点→必然的にJが小さくなってしまふ

ではなぜ、d- π 系分子性導体を用いた物質開発では、当初の目的を果たす化合物の合成が難しいのであろうか。その理由は単純で、結晶中においてd電子(局在スピン)と π 電子(遍歴電子)が存在する場所が離れすぎているからである。既存のd- π 系化合物では、一般的にd電子が対アニオンの金属イオンに、 π 電子がドナー上に存在している。つまり、結晶中でお互いの距離を近くし相互作用を大きくしようとしても必然的に限界がある(図1の $J_{\pi-d}$)。上述の磁場誘起超伝導は、ドナーのカルコゲン原子と対アニオンのハロゲンが特異的に接近した、極めて特殊な例である。しかも、既存のd- π 系物質の開発では、d電子と π 電子の配列を結晶化に頼っているため、両者の相互作用をコントロールすることは実質不可能である。これが、d- π 系物質開発における最大の問題点である。

2. 研究の目的

【着想に至った経緯】

・問題点を解決する糸口→フタロシアニン錯体

上述の問題を解決する糸口がある。それが、鉄あるいはコバルトのフタロシアニン(Pc)錯体を構成分子とする分子性導体である。この物質は、錯体の金属中心である鉄やコバルトイオンにd電子が、配位子のフタロシアニンに π 電子があり、同一分子内にd電子と π 電子の両者が共存しており、d電子と π 電子の相互作用を最大限に大きくすることが出来る(図1の $J_{\pi-d}$)ことが特徴である。この分子

を用いることにより、稲辺と田島らは磁場により電気抵抗が6桁以上減少する巨大角度依

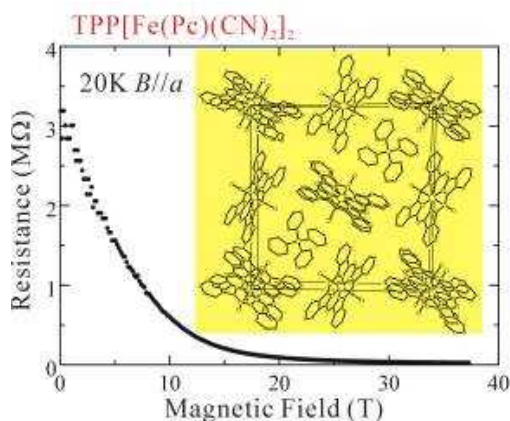


図 3 TPP[Fe(Pc)CN₂]₂ の構造と巨大磁気抵抗効果 (TPP = Tetraphenylphosphonium cation)。東京大学物性研、田島研究室 HP から引用。

存磁気抵抗の発現に成功している(図 3)。

・申請者の着想→非平面型錯体の可能性を見出す

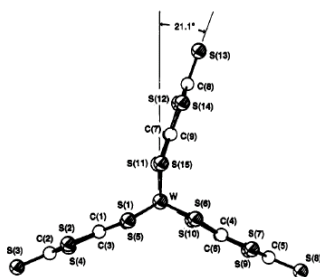


図 4 W(dmit)₃ の構造

d-π相互作用による物性発現には $J_{\pi-d}$ の大きさ以外に、もう一つ結晶中における分子配列が大きく影響する。金属イオンどうしが、スピンの打ち消しあう様な位置にあった場合、d-π相互作用そのものが発現しなくなってしまう。上述のフタロシアニン錯体も、軸配位にシアノ基を導入することにより、平面的なフタロシアニン分子の一次元的な積層を防いでいるのである。つまり、d-π相互作用を発現させるためには、非平面分子を導入することが望ましい。申請者のグループは、六配位八面体型構造の W(dmit)₃ 錯体、四面体構造の Cu(dmit)₂²⁻ を構成分子とする伝導体の構築を試み、すでにその合成に成功して

いる[4,5]。これらの結晶中では、各々の分子

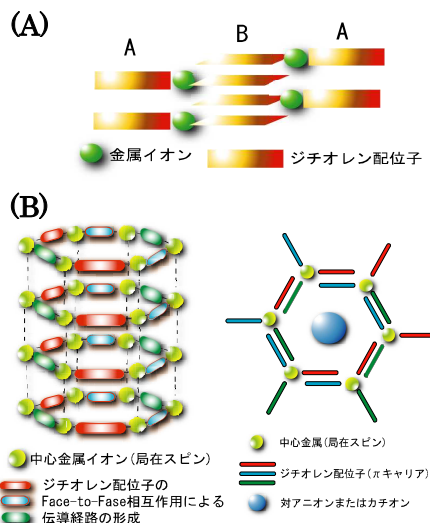


図 6 (A)四面体構造および(B)六配位八面体型構造分子結晶中における予想分子配列

が d 電子のスピンを打ち消すことがないような分子配列が見られ、d-π相互作用の実現に向けて大きな利点を持つ。しかし、ジチオレン配位子を通した分子間の重なりが小さいため半導体挙動を示す。だが、配位子のπ電子系を拡張することにより、導電性の向上を図ることは可能である。さらに、タングステンの代わりに、鉄、コバルト、マンガン、銅などの四面体構造や六配位八面体構造を形成することができる磁性イオンを導入することが出来れば、目的とする局在スピンを分子内に発生させることができるのである。これら局在スピンを持つ分子を電解結晶成長などを用いて遍歴電子(π電子)を発生させることが出来れば、d-π相互作用による物性発現の可能性がより大きくなる。

3. 研究の方法

・分子設計

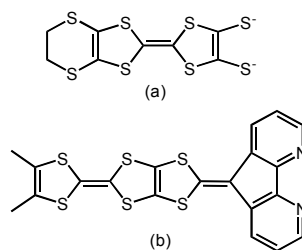


図 5 配位子の一例

伝導性と磁性の相互作用を実現させるために、まず d-π系伝導体の構成分子となる分子設計を行う。構成分子として着目するのは、

磁性イオンを中心金属に持つジチオレン金属錯体である。まず、研究目的の図4に示した六配位八面体型構造の他、四面体構造など様々な分子構造をとることが出来る、鉄、コバルト、マンガン、銅などの金属に着目する。配位子には、申請者がすでに非対称型金属錯体を用いた伝導体構築に用い、金属伝導の発現に成功している図5(a)のようなジチオレン配位子を導入することを検討する[1]。

・予想される結晶構造→d電子とπ電子配列の多様化を目指して

四面体構造と六配位八面体型構造を有する分子を用いた場合の、予想される分子配列の一例を示す。平面四配位型ジチオレン錯体の場合、図6(A)に示すようなA,B二つの異なる伝導層の構築が可能となる。この図では、A層が紙面に垂直な方向、B層が紙面に平行な方向に層を形成している。平面的な分子を用いて、このような層を形成することは困難であり、新しい伝導体構築の可能性が大きく広がる。d-π系物質で伝導性と磁性の相互作用を発現させる場合、結晶中における局在スピンと遍歴電子の位置関係が重要になる。このような四面体構造を有する錯体を用いれば、結晶中における多様な分子配列を実現でき、d-π相互作用の発現がより現実味を帯びてくることになる。六配位八面体型金属錯体の分子配列は、さらに興味深いことが起こる。図6(B)に、分子配列の一例を示した。配位子どうしの重なりにより、局在スピンの六角形に配置され、その層がさらに積層すると六角形のスピントラップを形成することが出来る。さらに配位子の選択、分子の積層によっては、スピンのカイラリティを持たせることも可能となってくる。

4. 研究成果

本研究課題は、非平面型金属錯体を用いたd-π相互作用系の構築を目指すものである。四面体構造をとる可能性が高い、銅(II)、コバルト(II)、鉄(III)などの金属イオンと様々なジチオレン配位子を組み合わせた金属錯体の電解結晶成長法、あるいは化学的酸化法によるラジカル化を進め、d-π系の構築を試みた。しかし、一連の当該錯体はラジカル化すると結晶性が悪く、現在のところ物性測定に至る結晶を得る事ができていない。そこで視点を変えて、配位子に複数の金属イオンと配位可能なヘテロ原子を導入したニッケル-ジチオレン錯体を用いた系Na[Ni(pdt)2]の構築を試みた。この系は、ジチオレン錯体部位は平面四配位構造をとる。しかし、二量体を形成し二量体を形成し、かさ高い二核錯体として振る舞う事がわかった。さらに、ヘテロ原子として導入した窒素原子部位とナトリウムイオン間の立体的な配位結合によ

り、三次元的なネットワークを形成する事がわかった。この系は半導体的挙動を示し、さらに磁化の温度変化からはヒステリシスが観測された。現在、磁気抵抗効果は観測されなかったものの、この機構の詳細な検討を行っている。また、新たな系として、マンガン二核非平面型錯体からなる単分子磁石と伝導体の構成分子である平面型金属錯体である[Ni(dmit)2](-)を組み合わせたハイブリッド型金属錯体結晶による新規量子伝導d-π系については、磁気測定、電気伝導度測定、スペクトル測定、バンド計算により、詳細な電子状態を明らかにする事ができ、新規d-π系構築の基礎的な指針を与える事ができた。

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)

① Kazuya Kubo, Takuya Shiga, Takashi Yamamoto, Akiko Tajima, Taro Moriwaki, Yuka Ikemoto, Masahiro Yamashita, Elisa Sessini, Maria Laura Mercuri, Paola Deplano, Yasuhiro Nakazawa, and Reizo Kato, Electronic State of a Conducting Single Molecule Magnet Based on Mn-salen Type and Ni-Dithiolene Complexes, *Inorganic Chemistry*, 査読有、50巻、2011年、9337-9344

② Shinya Takaishi, Nozomi Ishihara, Kazuya Kubo, Keiichi Katoh, Brian K. Breedlove, Hitoshi Miyasaka, and Masahiro Yamashita, Paramagnetic-Diamagnetic Phase Transition Accompanied by Coordination Bond Formation-Dissociation in the Dithiolate Complex Na[Ni(pdt)2]·2H2O, *Inorganic Chemistry*, 査読有、50巻、2011年、6405-6407

③ T. Itou, K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, R. Kato, NMR measurements on two different carbon atoms of the organic spin-liquid material EtMe3Sb[Pd(dmit)2]2, *Physical Review B*, 査読有、84、2011、094405:1-094405:5

④ Shin-ichiro Noro, Katsuo Fukuhara, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Rational Construction of Wide Coordination Space and Control of Adsorption Properties in One-Dimensional Cu(II) Coordination Polymer, *Crystal Growth & Design*, 査読有、11、2011、2379-2385

⑤ Kazuya Kubo, Hitoshi Miyasaka,

Masahiro Yamashita, Hybridized Molecular Materials Based on $[\text{Mn}^{\text{III}}_2]$ Single Molecule Magnets with Molecular Conductors $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^n$, Physica B, 査読有, 405 巻、2010 年、S313-S316

⑥ Kazuya Kubo, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Crystal Structure and Electrical Conductivity of α' - $[\text{BEDT-TTF}]_{12}[\text{Cu}_2\text{Br}_4]_3$ (BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) Physica B, 査読有, 405 巻、2010 年、S308-S312

⑦ Hitoshi Miyasaka, Yuichiro Asai, Natsuko Motokawa, Kazuya Kubo, Masahiro Yamashita, Magnetic/Conducting Bifunctionality due to π/σ -Conjugated Functional Moieties in a Stacked Ferrimagnetic Chain, Inorganic Chemistry, 査読有、49 巻、2010 年、9116-9118

[学会発表] (計 35 件)

① Kazuya Kubo, Liu Zunqi, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Crystal structures and physical properties of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ salts including 4-aminopyridinium/[18]crown-6 derivatives. European Conference on Molecular Electronics (ECME2011) 、2011/9/8、Auditori AXA (Spain)

② T. Nakamura, T. Akutagawa, T. Endo, K. Kubo, S. Noro, Ferroelectrics Based on Supramolecular Rotator Structures in Single Crystals, European Conference on Molecular Electronics (ECME2011) 、2011/9/8、Auditori AXA (Spain)

③ Katsuo Fukuhara, Shin-ichiro Noro, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Synthesis and Gas Adsorption Properties of Copper Coordination Polymers Containing Two Kinds of Inorganic Anion Molecules, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-3) 、2011/10/18、India Habitat Center (India)

④ Kazuya Kubo, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Crystal Structures and Physical Properties of Three Dimensional Metal-Organic Frameworks based on $[\text{MnIICrIII}(\text{oxalate})_3]^-$ Complexes Including Supramolecular Rotators, 3rd Asian Conference on Coordination

Chemistry (ACCC-3) 、2011/10/18、India Habitat Center (India)

⑤ Tetsuaki Itou, Tatsuro Kubota, Kazuya Yamashita, Akira Oyamada, Masahide Nishiyama, Satoru Maegawa, Kazuya Kubo, Reizo Kato, Ground state of the organic spin liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM)、2012/1/24、仙台国際センター (仙台市)

⑥ 福原克郎、野呂真一郎、久保和也、中村貴義、異なるアニオンが混在した固溶体型銅金属錯体の作製とガス吸着挙動、日本化学会北海道支部 2011 年 夏季研究発表会、2011/7/23、室蘭工業大学 (室蘭市)

⑦ 劉 尊奇、李 玲、久保和也、野呂真一郎、芥川 智行、中村 貴義、Pyridinium/[18]crown-6 誘導体超分子カチオンを含む $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の結晶構造と物性、2011 年 夏季研究発表会、2011/7/23、室蘭工業大学 (室蘭市)

⑧ 巖寅男、芥川智行、久保和也、野呂真一郎、中村 貴義、3-fluoroadamantylammonium/dibenzo[18]crown-6/ $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の構造と物性、2011 年 夏季研究発表会、2011/7/23、室蘭工業大学 (室蘭市)

⑨ 福原 克郎・野呂 真一郎・久保 和也・中村 貴義、選択的 CO_2 吸着特性を示す 1 次元銅金属錯体における混合アニオン効果、錯体化学会第 61 回討論会、2011/9/17、岡山理科大学 (岡山市)

⑩ 石原 希美・高石 慎也・久保 和也・加藤 恵一・宮坂 等・山下 正廣、ジチオレン Ni 錯体 $\text{M}[\text{Ni}(\text{pdt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) の合成と物性、日本化学会第 91 回春季年会、2011/3/26、神奈川大学 (横浜市)

⑪ Kazuya Kubo, Takuya Shiga, Takashi Yamamoto, Akiko Tajima, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Reizo Kato, Electronic State of Mn-salen Type Single Molecule Magnet with Ni-Dithiolene Complexes as a Conducting Part, International Conference of Molecular Magnet (ICMM2010)、2010/10/8、Sheraton Beijing (China)

⑫ Kazuya Kubo, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Preparation and Physical Properties of New BEDT-TTF Radical Cation Salts, α' - $[\text{BEDT-TTF}]_{12}[\text{Cu}_2(\text{I})\text{Br}_4]_3$

and

α' -[BEDT-TTF]₂[Cu(I)Br₂]_{0.5}[Cu(I)Cl₂]_{0.5}、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010)、2010/12/8、Honolulu (U. S. A.)

⑬ Yuichiro Asai, Natsuko Motokawa, Kazuya Kubo, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita、Magnetic/Conducting Bifunctionality due to Conjugated Functional Moieties in a Stacked Ferrimagnetic Chain、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010)、2010/12/8、Honolulu (U. S. A.)

⑭ Kazuya KUBO, Takuya SHIGA, Takashi YAMAMOTO, Akiko TAJIMA, Hitoshi MIYASAKA, Masahiro YAMASHITA, Reizo Kato、Electronic property of conducting single molecule magnet based on Mn-salen type and Ni-dithiolene complex、60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA、2010/9/28、大阪国際交流センター(大阪市)

⑮ T. Itou, T Kubota, a K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, H. M. Yamamoto, and R. Kato、Spin liquid state and its instability in the organic triangular1/2-spin system EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂、Highly Frustrated Magnetism 2010、2010/8/1、Johns Hopkins University (U. S. A.)

⑯ Kazuya Kubo, Akiko Tajima, Takashi Yamamoto, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Reizo Kato、Electronic State of Hybrid Molecular Material Based on MnIII-salen Type Single Molecule Magnet with Molecular Conductor [Ni(dmit)₂]ⁿ⁻、International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010)、2010/7/9、京都国際会館(京都市)

⑰ Tetsuaki Itou, Aakira Oyamada, Satoshi Maegawa, Kazuya Kubo, Hiroshi. M. Yamamoto and Reizo Kato、Superconductivity on the Border of a Spin-Gapped Mott Insulator: NMR and ac Susceptibility Studies of EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂、International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010)、2010/7/9、京都国際会館(京都市)

⑱ Tatsurou Kubota, Tetsuaki Itou, K

Yamashita, Akira Oyamada, Mmasahide Nishiyama, Satoshi Maegawa, Kazuya. Kubo Hirohi M. Yamamoto, Reizo Kato、Exotic Symmetry Breaking in the Quantum Spin Liquid in the Triangular-Lattice Mott Insulator EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂、International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010)、2010/7/9、京都国際会館(京都市)

⑲ 久保田健朗, 伊藤哲明, 小山田明, 西山昌秀, 前川覚, 久保和也, 加藤礼三、13C-NMR でみた EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ における三角格子量子スピン液体状態、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010/9/25、大阪府立大学(堺市)

⑳ 井口弘章、高石慎也、久保和也、宮坂等、山下正廣、山本貴、田中久暁、黒田新一、田嶋陽子、加藤礼三、ナフタレンジイミド誘導体と擬次元臭素架橋鉛錯体からなる分子性導体の物性と電子状態、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010/9/23、大阪府立大学(堺市)

21 加藤 恵一、久保 和也、高石 慎也、宮坂 等、山下 正廣、導電性単分子量子磁石の構造と性質、第3回分子科学討論会 2010、2010/9/14、大阪大学(豊中市)

22 久保和也・山下正廣、バンド幅制御による物性発現を目指した、 α' -相 BEDT-TTF 塩-ハロゲン化銅混晶の合成と物性評価、第3回分子科学討論会 2010、2010/9/14、大阪大学(豊中市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 和也 (KUBO KAZUYA)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号: 90391937

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし