

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2013～2015
課題番号：25288029
研究課題名(和文) ダイナミック金属錯体クラスターの開発

研究課題名(英文) Dynamic Metal Complex Clusters

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) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：外場応答性を有する金属錯体、金属錯体クラスターの精密合成とその動的機能の開拓は現在の物質化学の重要な研究課題の一つである。本研究では磁性、伝導性、誘電性に着目し、ダイナミック特性を有する新しい金属錯体・金属錯体クラスターを開発することを目指し研究を行った。特に、遅い磁気緩和を示すコバルト10核錯体、混合原子価鉄42核錯体、スピncrossオーバー伝導体を開発し、それらの構造と物性について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：The development of new materials that exhibit reversible changes in physical properties in response to external stimuli has attracted significant attention for their potential applications in molecular devices. We aimed to synthesize dynamic metal complexes and clusters with superior magnetic, conducting and dielectric properties. We successfully obtained a Co₁₀ single molecule magnet, an Fe₄₂ high spin cluster, and a spin crossover conductor.

研究分野：光化学

キーワード：物性化学

1. 研究開始当初の背景

物質の構造を精密に制御し、優れた機能を有する新物質を合理的に作成することは現在の物質化学の重要な研究課題の一つである。これまでに、様々な機能性分子が合成され新しい応用を生み出してきた。また、最近ナノサイエンスの重要性が認識され、無機化合物のナノ粒子、量子ドットの合成が盛んに行われている。しかし、外場応答性(ダイナミック特性)を有する金属錯体、金属錯体クラスターの精密合成とその動的機能の開拓に関する研究は未だ発展段階にある。また、外場応答性を有する分子複合材料・クラスター集積体に関する研究も十分に進展しているとは言えない。しかし、こうした研究は将来の分子素子開発、超高密度デバイス開発の観点から非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では分子からクラスター、バルク材料に至るそれぞれの階層で精密な物質設計と合成を行い、磁性、伝導性、誘電性を中心にダイナミック特性を有する新しい金属錯体・金属錯体クラスター群を開発することを目指す。また、本研究を遂行することによりダイナミック金属錯体の基礎科学を開拓することを目指す。

3. 研究の方法

遅い磁気緩和を示すコバルト錯体、ダイナミック混合原子価鉄錯体、スピנקロスオーバー伝導体を開発し、それらの構造と物性について検討を行った。

4. 研究成果

(1) $[\text{Co}^{\text{II}}_{10}(\text{bzip})_8(\text{Metz})_2(\text{N}_3)_{18}] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造と物性

遅い磁気緩和を示すコバルト 10 核錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}_{10}(\text{bzip})_8(\text{Metz})_2(\text{N}_3)_{18}] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (錯体 1) を開発した。錯体 1 の単結晶構造を 110 K で測定したところ、空間群が $P1$ -であり、 $\text{Co}(\text{II})$ イオンがアジド基によって end-on (EO) で架橋されていることがわかった(図 1)。また、磁気特性の測定の結果、300 K での $\chi_m T$ 値は約 $33.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、スピンオンリー値 ($18.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) より大きな値を取ることが分かった。これは、軌道角運動量の寄与のためである。室温から温度を下げていくと、 $\chi_m T$ 値は徐々に増加し、7 K で最大値 $119 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ を示した。このことは $\text{Co}(\text{II})$ イオン間に強磁性的な相互作用が働いていることを示している。

1.8 K での M vs. H プロットは強磁性的な相互作用のために急峻な立ち上がりを示した。70 kOe においても磁化 ($g > 2$) は飽和せず $30.5N\beta$ の値を示した。これは、磁气的な異方性があることを示唆している。このことは、1.9 K と 4.9 K 間における M vs. H/T プロットが重なりを示さないことに一致している。低温相での単分子磁石挙動を調べるために交

流磁化率の測定を行った。測定は 5 K 以下で行い、磁場の条件は $H_{\text{dc}} = 0$ 、 $H_{\text{ac}} = 5 \text{ Oe}$ である。測定の結果、交流磁化率が周波数依存性を示すことを見出した。ピーク温度のシフトと周波数から見積もった ϕ 値は 0.22 ($\phi = (\Delta T_p/T_p)/\Delta(\log f) = 0.22$) であり、超常磁性的な挙動であることが分かった。このことは、この分子が単分子磁石的な特性を有していることを示している。

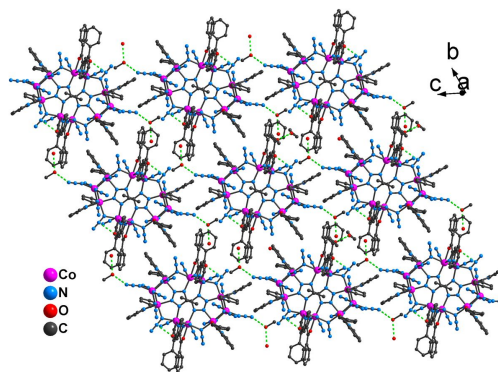


図 1. $[\text{Co}^{\text{II}}_{10}(\text{bzip})_8(\text{Metz})_2(\text{N}_3)_{18}] \cdot 4\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造

エネルギー障壁を見積もるために 1.80 K–2.10 K の温度範囲で周波数依存の交流磁化率を測定した。交流磁化率の虚部から見積もった緩和時間 (τ) はアレニウスの法則 ($\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/k_B T)$) に従い、エネルギー障壁 (U_{eff}/k_B) は 10.3 K であった。これらの値は典型的な $\text{Co}(\text{II})$ 単分子磁石の値に一致していた。

$\text{Co}(\text{II})$ 単分子磁石はゼロ磁場で量子トンネリングによる早い緩和がみられることが知られている。このことを調べるために、弱い外部磁場 ($H_{\text{dc}} \leq 1500 \text{ Oe}$) の存在下での周波数依存の交流磁化率を測定した。その結果、 χ'' vs. ν プロットの最大値が 579 Hz ($H_{\text{dc}} = 0 \text{ Oe}$) から 40 Hz ($H_{\text{dc}} > 500 \text{ Oe}$) に減少するのが観測された。Cole-Cole プロットから α パラメーターが 0.32–0.58、緩和時間が 2.9×10^{-4} – $7.54 \times 10^{-3} \text{ s}$ と見積もられた。すなわち、量子トンネリングの緩和が、弱い直流磁場の存在下で大きく減じられることがわかった。

(2) $[\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})\}_{12}\text{X}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の構造と物性

シアノ基は金属間の磁气的相互作用などを強く媒介するため、これまで多くのシアノ架橋混合原子価錯体が報告されている。我々は最近 Fe イオン 42 個からなり、単分子として最大のスピン量子数を持つシアノ架橋ナノケージを開発した。この錯体は 2 価 Fe イオンと 3 価の Fe イオンからなる混合原子価状態をとっており、金属間電荷移動などの動的な物性を示すことが期待される。本研究では、この高スピン多核錯体の配位子を変えることでダイナミックな電子状態を有するナノケージを開発することを試みた。特に、電

子吸引基を導入した配位子を用いて 2 価 Fe イオンと 3 価の Fe イオン間のエネルギー差を小さくし、外場に応答して電子移動を起こしやすい物質を開発することを試みた。

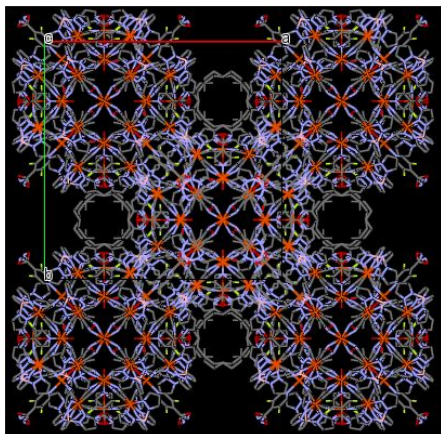


図 2. $[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_{24}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})]_{12}\text{X}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の構造

電子吸引基を導入した配位子として a) エステル基、b) アミド基、c) アミド基とフッ素を導入した 3 種類の配位子を合成し、得られた配位子と $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$ (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate) を混合することによって単結晶を得た。図 2 に錯体の結晶構造を示した。図から分かるように、いずれの配位子を用いてもケージ状構造を有する 42 核鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_{24}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})]_{12}\text{X}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が得られることがわかった。

IR スペクトル測定、UV-Vis-NIR スペクトル測定などにより、得られた物質はいずれも 2 価 Fe イオンと 3 価の Fe イオンからなる混合原子価錯体であり、Fe(II)-CN-Fe(III) の電子状態を有していることがわかった。また、磁気特性を測定したところ χT 値 (χ : 磁気感受率、 T : 温度) が温度の減少とともに増加する挙動が見られた。このことは 2 価 Fe イオンと 3 価の Fe イオン間に強磁性相互作用が働いていることを示している。また、飽和磁化曲線からスピン量子数が $S = 45$ であることがわかった。

得られた 42 核錯体はいずれも近赤外領域に強い吸収バンドを有していた。この吸収は Fe(II-低スピン) から Fe(III-高スピン) への電荷移動吸収バンドに帰属される。3 つの錯体についてこの金属間電荷移動吸収バンドを比較したところ、配位子の電子吸引性が増すごとに吸収ピークが長波長シフトしていることが明らかとなった。すなわち、電子吸引基を導入することによって金属間電荷移動のエネルギーが減少したことが示唆された。この結果は、配位子を選択することで Fe(II)-CN-Fe(III) 状態と Fe(III)-CN-Fe(II) 状態間のエネルギー差を自在に制御できることを示している。

(3) $(\text{BO})_{2.5}[\text{Fe}(\text{thpuMe})_2] \cdot \text{PhCl} \cdot \text{MeOH}$ の構造と物性

光などの外部刺激により導電性などの物性制御が可能なダイナミック機能材料の開発が注目されている。外場による導電性の制御が可能な分子材料の設計法としてスピנקロスオーバー錯体と導電性分子を組み合わせる手法がある。本研究では鉄 3 価のアニオン性スピン転移錯体を外場感性ユニットとして用い、カチオン性の TTF (= Tetrathiafulvalene) 系分子導電体と複合化させるという設計に基づき、外場による導電性の制御を目的に研究を行った。

これまで報告されてきたスピנקロスオーバー錯体のほとんどは電氣的にカチオン性および中性であり、導電性の高い TTF などのカチオン性分子導体との複合化は困難であった。そこで、アニオン性のスピン転移錯体を作製することにより、カチオン性分子導体の TTF や BEDO-TTF (Bis(ethylenedioxy) tetrathiafulvalene) との複合分子の合成を検討した。

中性鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{HthpuMe})(\text{thpuMe})]$ をアセトニトリルに溶解させ、 NBu_4OH を加え攪拌することで、濃緑色のアニオン性鉄(III)錯体 $\text{NBu}_4[\text{Fe}(\text{thpuMe})_2]$ を得た。次に、電解結晶法及び複分解反応により、 $\text{NBu}_4[\text{Fe}(\text{thpuMe})_2]$ と TTF および BEDO-TTF との複合化を試みた。得られた結晶は結晶構造解析及び磁化率測定、電気抵抗率測定、メスパワー測定を行った。

電解結晶法による BEDO-TTF と $\text{NBu}_4[\text{Fe}(\text{thpuMe})_2]$ の複合化で得られた化合物の構造を図 3 に示した。BEDO-TTF と錯体

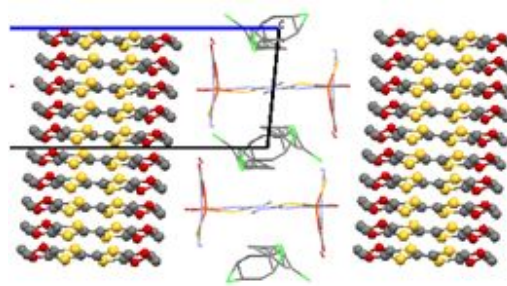


図 3. $(\text{BO})_{2.5}[\text{Fe}(\text{thpuMe})_2] \cdot \text{PhCl} \cdot \text{MeOH}$ の構造

が分離積層型カラム構造をとっており、BEDO-TTF による電気伝導層の形成がみられた。この化合物の抵抗率を測定したところ、抵抗が温度とともに減少し、金属的な特性を有することがわかった。また、磁化率は常磁性の挙動を示した。10 K から室温での χT 値は約 $4.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ であった。これまで開発されてきたスピנקロスオーバー伝導体はいずれも半導体的特性を有している。本研究を基に今後金属的特性を有するスピנקロスオーバー伝導体の開発が期待できる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1) Kuirun Zhang, Soonchul Kang, Zi-shuo Yao, Kazusa Nakamura, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Nobuaki Azuma, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Shinji Kanegawa, Osamu Sato, Charge-Transfer Phase Transition of a Cyanide-Bridged Fe^{II}/Fe^{III} Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. (2016). 10.1002/chem.201503392

2) Soonchul Kang, Yoshihito Shiota, Akira Kariyazaki, Shinji Kanegawa, Kazunari Yoshizawa, and Osamu Sato, Heterometallic Fe^{III}/K Coordination Polymer with a Wide Thermal Hysteretic Spin Transition at Room Temperature, *Chem. Eur. J.*, 22, 532-538 (2016). 10.1002/chem.201503392

3) Fuxing Shen, Wei Huang, Dayu Wu, Zhe Zheng, Xing-Cai Huang, and Osamu Sato, Redox Modulation of Spin Crossover within a Cobalt Metallogrid, *Inorg. Chem.*, 55, 902-908 (2016). 10.1021/acs.inorgchem.5b02442

〔学会発表〕(計 8 件)

1) 佐藤治、鉄錯体の電荷移動相転移、東北大学研究会、2016/2/20、東北大学(宮城、仙台)

2) O. Sato, Control of Magnetic Properties through External Stimuli, ICM2014, 2014/7/7, Saint Petersburg (Russia).

3) 金川慎治、渡邊健太、Soonchul Kang、佐藤治、TTF 系導電性分子と鉄スピン転移錯体からなる新規ハイブリッド分子材料の合成と物性、錯体化学討論会、2013/11/3 琉球大学(沖縄、西原町)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし