

2C04

分子配向を制御した外場感応性錯体分子結晶の合成と物性

(九大先導研) ○金川慎治、姜 舜哲、佐藤 治

Preparations and Physical Properties of Stimuli-responsive

Molecular Crystals with Ordered Molecular Orientation

(IMCE, Kyushu Univ.) ○Shinji Kanegawa, Soonchul Kang, and Osamu Sato

【序】外場に感応してその物性を変換可能な分子性材料の研究は、幅広い分野にまたがる複合領域型研究として重要である。最近では、これらの化合物の物性に対する基礎科学的な興味にとどまらず、分子性デバイス等への応用も含めて、盛んに研究されている。光や熱、圧力などの外場に感応してスピン状態が変化する分子として、分子磁性分野では、スピン転移錯体、原子価互変異性錯体、シアノ架橋電子移動錯体などが盛んに研究されている。これらの研究は主として電子の「スピンとしての特性」に注目して行われてきた。一方、電子は「電荷」を持つことに起因する物性の担い手でもある。外場感応性分子磁性体研究でこれまで培ってきた「スピンの制御手法」は「電荷の制御手法」としても適用可能であると考えられる。

固体状態における電荷に起因する重要な物性の1つに、強誘電性に代表される誘電特性が挙げられる。古典的な強誘電体は電場によるイオン変位、あるいは分子回転による秩序—無秩序型の機構によって強誘電性を発現する。一方、最近分子間での電子移動によって強誘電性を示す電子強誘電体が見出され、注目を集めている。いずれの機構によるにせよ、強誘電性の発現には、双極子モーメントがマクロな固体（特に結晶）レベルで整列することが必要である。しかしながら、このような結晶を得る方法はいまだ確立されたとは言えない。

本研究では、熱や光で分子内電子移動を示す原子価互変異性錯体に着目し、電子移動によって生じる分子レベルの双極子モーメントの変化を分極スイッチとして用いることを計画した。このためには分子および結晶両方のレベルにおける電子移動方向の制御が必要である。今回、この制御因子として分子のキラリティに着目して研究を行った。

【実験】キラルなターミナル配位子として

5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; cth (Figure 1)を用い、酸化還元活性な9,10-dihydroxyphenanthrene : phendioxまたは2,5-dihydroxy-1,4-benzoquino-

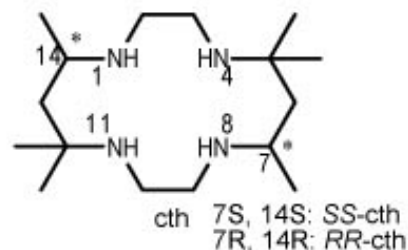


Figure 1. Molecular structure of the chiral terminal ligand (cth).

ne : dhbqからなる単核および複核金属錯体を合成した。特に光学分割したcthを用いることで、光学活性な単核錯体や異核複核錯体の合成を試みた。得られた錯体については結晶構造解析によって構造決定を行った。さらに磁気測定、各種分光分析、さらにDFT計算によって、分子内電子移動挙動や双極子モーメントの変化について評価した。

【結果と考察】単核錯体 : cth と phendiox を配位子として持つコバルト単核錯体 $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$ 、および光学活性な $[\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{phendiox})](\text{PF}_6)$ をそれぞれ結晶として得た。磁気測定の結果から、これらは温度変化によって Co-phendiox 間での電子移動を示すことが明らかとなった。低温相および高温相での電子状態はそれぞれ $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-phendiox}^2]$ および $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-phendiox}^{\cdot-}]$ であり、その電子移動の前後で双極子モーメントの大きさが変化することが期待できる。結晶構造解析では、 $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$ は対称心を持たない空間群 $P2_1$ で結晶化していた。特に分子内電子移動の方向である Co-phendiox 軸が結晶全体でそろっていた(Figure 2)ことから、電子移動による分極の変化が結晶中でキャンセルされないと考えられる。

複核錯体 : 光学分割した cth 配位子のそれぞれのエナンチオマーの Cr 錯体、Co 錯体を用い、dhbq で架橋することにより、偽対称な分子構造を持つ異核複核錯体 $[(\text{Cr}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth})(\mu\text{-dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ $[\text{CrCo}]$ が得られた。 $[\text{CrCo}]$ は中心の架橋配位子と金属イオンとの間での分子内電子移動を示す。この時、電子移動はもっぱらコバルトイオンとの間で起こり、クロムイオン側では起こらない(分子レベルの方向制御)。低温相での対称な電荷の分布 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Co}^{\text{III}}]$ と高温相での非対称な電子状態 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Co}^{\text{II}}]$ の変化に対応して、電子移動前後で分子の双極子モーメントが大きく変化する。さらに結晶状態においてもこの電子移動方向はよくそろっていることが構造解析により確認できた(Figure 3)。(結晶レベルの方向制御)

本講演ではこれら錯体分子結晶の合成及び物性の詳細について述べる。

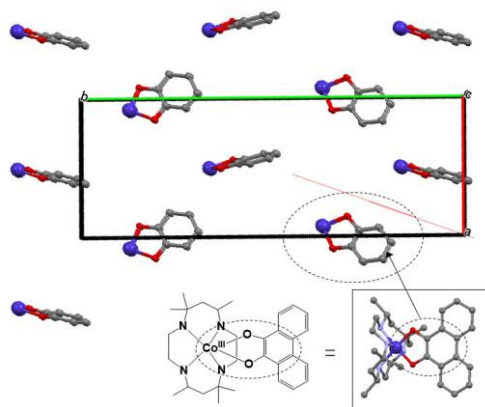


Figure 2. Crystal Structure of mononuclear Co complex $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$.

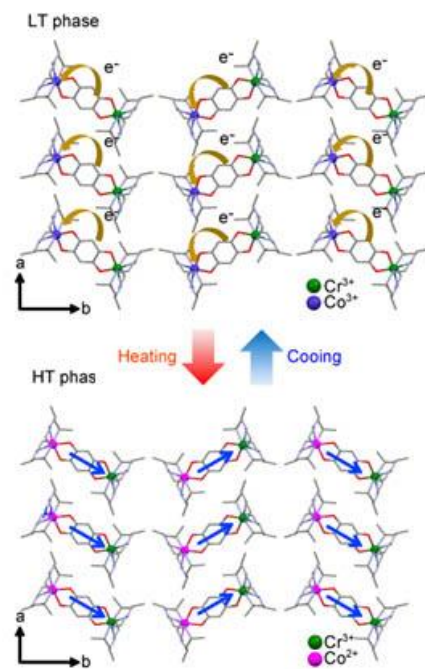


Figure 3. Directional electron transfer in a heterometallic $[\text{CrCo}]$ complex crystal.