

新電子複合物性を持つ強相関電子系 無機・有機ハイブリッド化合物の創製

Creation of New Organo-Inorgano Hybrid Compounds Providing Revolutionary Solid Properties Induced by Strongly Correlated-Electrons

研究代表者 東京都立大学理学研究科化学専攻教授 北川 進

Prof., Department of Chemistry, Tokyo metropolitan University, Susumu Kitagawa

共同研究者 名古屋大学人間情報学研究科助教授 山下 正広

Assoc.Prof., Division of Informatics for Science, Nagoya University, Masahiro Yamashita

高エネルギー物理学研究所教授 那須 奎一郎

Prof., High Energy Accelerator Research Organization, Kei-ichiro Nasu

One of the recent challenges in material science is to prepare new molecular compounds with unusual combinations of magnetic and conducting properties. In molecule-based systems it is possible to build inorganic-organic hybrid compounds formed by a conducting part of an organic electron donor and by magnetic part of an inorganic d-transition metal complex. On this architecture it is interesting to use an indirect exchange mechanism through which conduction electrons couple localized magnetic moments. We designed two types of inorganic parts: (1) coordination polymers of chloranilate, which provide two-dimensional layer structures for intercalated organic donor column. (2) Chromium complexes having semiquinones, which could afford a stronger magnetic interaction in metal complexes having organic ligands. For both systems we have succeeded in obtaining single crystals of $\{[\text{Fe}(\text{ca})(\text{H}_x\text{O})_2](\text{TTF})\}_n$, $(\text{TMTTF})[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_2\text{Br}_4)_3]\cdot\text{CS}_2$ and $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4)_3]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. They showed interesting semiconducting behaviors and ferromagnetic interaction between metal complex moieties via organic donors.

研究目的

金属酸化物に現われる、伝導性、磁性、強誘電性などの優れた固体物性は物理、化学の多方面の研究者により研究が進められ、最近では第一遷移金属系列の後周期に位置するNi族、Cu族のような強相関系元素の新規物質に極めて熱い視線が注がれている。この強相関新物質の探索に必要なものは、酸化物の様な従来のタイプの物質のモディフィケーションのみばかりではなく、全く新しい概念の物質を創製することも期待されている。特に電子物性の新しい舞台として無機・有機ハイブリッド型物質が考えられる。例えば、金属原子上の局在スピンの(d電子)と有機π伝導電子の結合により生じる伝導・磁性のインタープレイした多重物

性は極めて興味のある課題である。すなわち無機の種々の電子状態、空間構造の多様性に有機の柔軟性(固体電子物性の鍵をなす電子相関、電子-格子相互作用を構造制御により幅広くチューニングしうる)が加わり、合理的に物質設計が可能な「新物質群」を与える。これを創製するには優れた化学的合成力を駆使することが必要である。本研究は、2次元層構造を持つ遷移金属錯体集合体に、有機π電子系分子をインターカレートさせた、新しい無機・有機ハイブリッド単結晶系の合理的構築、そしてこの物質を基に、外場(光、圧力、温度等)に応答する新しい動的な固体物性を持つ系を開発する鍵を探索することを目的とする。

研究経過

無機・有機ハイブリッド系における d-π 型相互作用を持つ構造は、有機層 (O 層は π 伝導電子を持つ) と金属錯体集合体層 (M 層では d スピンがある) が交互に積層した図 1 の結晶設計にもとづく。

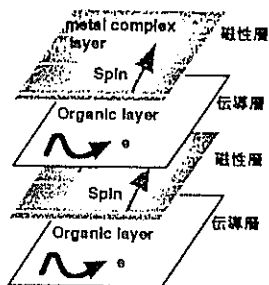


図 1 無機・有機交互積層構造設計

(1) 2次元層構造とその層間挿入型物質の合成 二次元構造を持つ物質の合理的合成を、図 2 のように 1次元骨格を与える系から 2次元骨格を構成する手順により行った。第一段階では架橋配位子 L1 を用い、その金属錯体を単位として、ヨコ系となる無限一次元鎖状構造を実現する。第二段階では、これをタテ系となる連結配位子 L2 を用いて縫い合わせる方法により二次元シート状の新しい配位高分子骨格を作り出す。L1 として特に 6員環骨格の chloranilate (CA) を用いた。これらは遷移金属の鎖状高分子構造を与えることが示唆されていたが、単結晶化された例は非常に少ない系である。本研究で初めて CA 配位子を用いて直鎖構造 (-M-L1-M-) (M = 遷移金属) を持つ配位高分子の単結晶化に成功した。

四角格子ユニットよりなる層構造の構築に、L2 としてピラジン (pyz) を用いて単結晶化に成功した。図 3 に黒緑色板状結晶の $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{pyz})]_n$ の構造を示す。

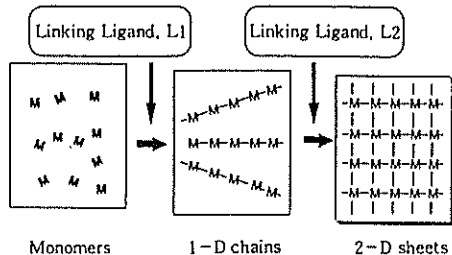


図 2 合成スキーム

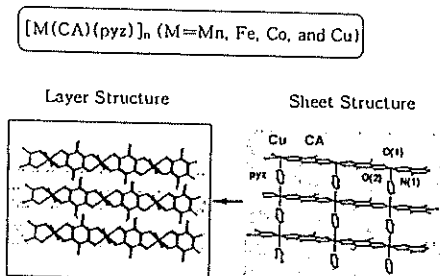


図 3 $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{pyz})]_n$ の結晶構造。

2次元シート構造 (右) とそれが積層した構造 (左)

Cu(II) が CA により橋かけされ 1次元鎖を形成し、さらにこの一次元鎖が pyz により橋かけされてつながった 2次元レイヤー構造を形成している。一方、L2 に H_2O を用いると、水素結合により $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 1次元鎖が 2次元レイヤー構造に組立てられた構造を与える。この層間には種々の分子が挿入しうることを見出した (図 4)。すなわち、錯体集合体を用いる共通の層間挿入物質の構築に成功した。

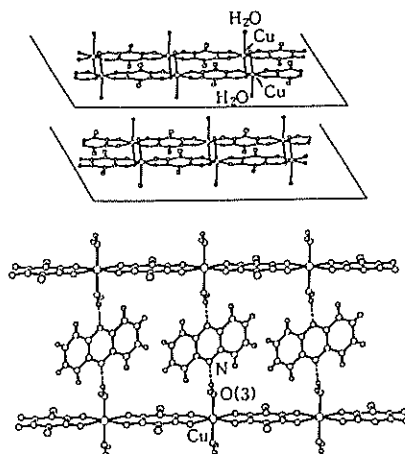


図 4 (a) $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 鎖が水素結合により連なったシート構造。(b) 層間にフェナジン (phz) 分子が挿入された物質、 $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{phz})_n$

(2) 多様なスピン状態を持つ金属錯体を用いる d-π 型相互作用物質

図 1 の磁性層の金属錯体として、 $[\text{Cr}(\text{SeQ})_3]$, $[\text{Cr}(\text{Cat})(\text{SeQ})_2]$ (Cat = catechol; SeQ = semiquinone) を用いた。このクロム(III)の錯体は、カテコレート配位子の酸化により、可逆的な電子状態をとることができる (スピン状態、 $S = 3/2 \sim 0$)

0)。伝導層を構築する物質としては、有機ドナー (BEDT-TTF, TMTSF, TMT-TTF)を用い、電解合成を用いず通常の方法により (BEDT-TTF)₃[Cr(C₆O₂Cl₄)₃]₂ の組成を持つ電荷移動錯体単結晶の合成に成功した (結晶構造、図5)。BEDT-TTF から成るカチオン2次元層と層間に挟まれたクロム錯体層より成る。電気伝導性は半導体的挙動を示し、磁化率は低温部での強い強磁性的挙動が確認された。

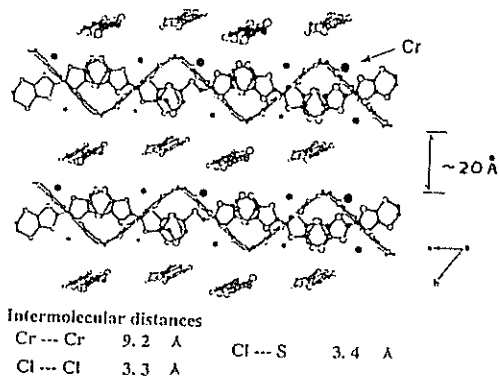


図5 (BEDT-TTF)₃[Cr(C₆O₂Cl₄)₃]₂の結晶構造。黒点がクロム錯体のCr原子を表す。

研究成果

(1)図4の層構造を用いることにより、TTF誘導体カラムの有機層(O層はπ伝導電子を持つ)と[M(CA)(H₂O)₂]_nの2次元シート層(M層ではd軌道に局在スピンを有している)が交互に積層した物質の合成に成功した(図6)。これは本研究課題でめざす磁性層、伝導層が交互層構造を持つ物質であり、合理的に合成という点では目標を達成したと評価している。現在、新規

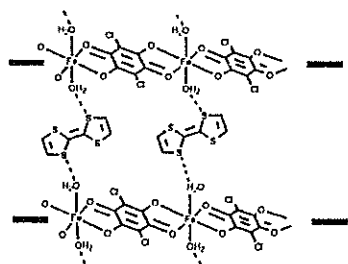


図6 [Fe(CA)(H₂O)₂](TTF)_nの結晶構造

物質系の創製を行うべく世界的に競争が行われている。いかに独自の物質を作り出すがポイントであり、我々の系はこの点で、全くオリジナルな系であると評価される。

(2)図5の物質は、種々のスピン状態をとる金属錯体を用いて磁性層を構築した系であり、これにより、多様な金属錯体ユニットを有する無機・有機ハイブリッド系の創製に展望が得られたと言える。また、興味ある強磁性相互作用も見出されたことは記憶に値する。

今後の課題と発展

(1)d-π相互作用による磁性・伝導が絡む多重物性を研究する上で、高い伝導度を持つ系の合成は非常に重要である。図4の有機層を高伝導度を持つ分子に置換して合成することが必要である。共通の層構造が構築できたために、この誘導体研究は、比較的容易である。単結晶化がうまく行けば、目的はほぼ達成するものと考えられる。

(2)図5の系は、今後大変期待される物質系である。磁性層の金属錯体は、多様なスピン状態を安定に与える分子であり、特にスピン状態が光、電場などに対して bistability 現象を示すものがいくつか存在する。これを用いると、外場応答型多重物性系(外場により伝導性が制御される等)が構築しうるからである。

(3)本研究を進める過程で骨格構造にチャンネルを有する錯体集合体の合成に成功した。これはゼオライトを越えるメタンガス吸着活性を持つ。目的と異なる副産物であるが、極めて将来性のある物質系である。

発表論文リスト

(1) Novel 3-D Framework with channeling cavities for small molecules. {[M₂(4,4'-bipyridine)₃(NO₃)₄ · xH₂O]_n} (M = Co, Ni, and Zn)

M.Kondo, T.Yoshitomi, K.Seki, H.Matsuzaka, and S.Kitagawa, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* in press (1997).

(2) X-ray Crystal Structure, Magnetic and Electric Properties of New TTF trimer-based salts of FeCl₄⁻, [TTF₇(FeCl₄)₂], M.Umeya, S.Kawata, H.Matsuzaka,

S.Kitagawa, H.Nishikawa, and I.Ikemoto

J.Mat.Chem. in press (1997).

(3)The structural Characterization of the novel ribbon-sheet, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pyz})]_n$ (pyz=pyrazine), S.Kawata, S.Kitagawa, H.Kumagai, S.Iwabuchi, and M.Katada

Inorg.Chim.Acta, in press (1997).

(4) Two Types of New Polymeric Copper(I) Complexes of Pyrazinecarboxamide Having Channel and Helix Structures. M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, and S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, in press (1997).

(5) Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of One-dimensional Copper(II) Coordination Polymer, $\{[\text{Cu}(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

T.Okubo, M.Kondo and S.Kitagawa, *Synth.Met.* **85**,1661-1662 (1997).

(6)Rational Design of Novel Intercalation System. Layer-Gap Control of Crystalline Coordination Polymers, $\{[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_m](\text{G})\}_n$, S.Kawata, S.Kitagawa, H. Kumagai, M. Kondo, and M.Katada, *Inorg.Chem.* **35**, 4449-4461 (1996).

(7)Synthesis, structure and magnetic properties of a two-dimensional nickel(II) coordination polymer $\{[\text{Ni}(\text{pzdc})(\text{pyz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylic acid; pyz = pyrazine), T.Okubo, M. Kondo, S. Kawata, S.Kitagawa, A. Miyazaki, T. Enoki, *Mol.Cryst.Liq. Cryst.* **286**, 115-120(1996).

(8)Hydrogen Bond-Supported Two-Dimensional Layers of Iron(III) and Copper(II) Complexes of Chloranilate. S. Kawata, H. Kumagai, S. Kitagawa, K. Honda, M.Enomoto, and M. Katada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **286**, 51-58(1996).

(9)Oxamide oxime-based copper(II) coordination polymers. Two- and three-dimensional structures controlled by dicarboxylates. S. Kawata, S. Kitagawa, H. Machida, T. Nakamoto, M. Kondo M. Katada, K. Kikuchi, and I. Ikemoto

Inorg.Chim.Acta, **229**, 211-219(1995).

(10)Molecular Cavity for Tetrahedral and Y-shaped Anions. Synthetic and Structural Studies of Macrocyclic Dicopper(I) and Disilver(I) Compounds of 1,6-bis(diphenylphosphino)-hexane. S.Kitagawa, M. Kondo, and S. Kawata, S. Wada, M. Maekawa, and M. Munakata, *Inorg.Chem.* **34**,1455-1465(1995).

(11)Fabrication of Infinite Two- and Three-Dimensional Copper Coordination Polymers of Chloranilic Acid and Its derivatives. S.Kawata, S.Kitagawa, M.Kondo, and M.Katada, *Synth. Metals* **71**,1917-1918 (1995).

(12)Synthesis, Structure, and magnetic properties of crystalline Coordination Polymers of Copper(II), $\{[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ and $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{MeOH})_2]_n$ (H_2CA ; Chloranilic Acid). S.Kawata, S.Kitagawa, I.Furuchi, C.Kudo, H.Kamesaki, M.Kondo, M.Katada, and M.Munakata, *Mol.Cryst.Liq. Cryst.* **274**, 179-185 (1995).

(13)Building of 2D Sheet of Tetrakis(methylthio)tetrathiafulvalenes Coordinating to Copper(I) Halides with Zigzag and Helical Frames and the 3D Network through the S...S Contacts. M.Munakata, T.Kuroda-Sowa, M.Maekawa, A.Hirota, and S.Kitagawa *Inorg.Chem.* **34**,2705-2710 (1995).

(14) Oxalate-Linked Copper(II) Coordination Polymer, $[\text{Cu}_2(\text{oxalate})_2(\text{pyrazine})_3]_n$, Constructed By Two Different Copper Units. X-ray Crystallographic and Electronic Structures. S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, and H. Kobayashi, *Inorg.Chem.*, **34**, 4790-4796(1995).

(15)Co-ordinative Versatility of 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole in Silver and Copper Compounds. M.Munakata, L.P.Wu, M.Yamamoto, T.Kuroda-Sowa, M.Maekawa, S.Kawata, and S.Kitagawa, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 4099-4106(1995).

他 15報 省略