

電荷移動制御に基づく光双安定分子素子の開発

Development of optically switchable molecular compounds

神奈川科学技術アカデミー 光科学重点研究室 グループリーダー 佐藤 治

Director, Special Research Laboratory for Optical Science

Kanagawa Academy of Science and Technology, Osamu Sato

和文アブストラクト

電荷移動量のチューニングにより、物性を光で変調できる先端光材料を開発するためにドナー分子を配位子として有する光応答性 Fe(II) スピン転移錯体、Fe(DPyDT)₂(NCS)₂ を合成した。単結晶 X 線構造解析により Fe(DPyDT)₂(NCS)₂ には S...S コンタクトが存在しており、1 次元の相互作用があることがわかった。また、磁化率の測定から 133 K で急激なスピン転移を示すことがわかった。この物質に 532 nm の光を照射したところ、基底状態である低スピン状態から準安定状態である高スピン状態に変化することが分かった。準安定高スピン状態は約 50 K まで保持され、さらに昇温していくと急速に高スピンから低スピンに緩和され T_c=66 K で、低スピン状態に戻るということがわかった。また準安定状態に 5 K で 830 nm の光を照射したところ逆 LIESST 現象が誘起された。この分子は、配位子の拡張やアクセプタ-との複合により新しい光応答性材料への展開が可能である。

Abstract

Recently molecular switching materials have aroused a great attention in the field of materials science. The spin-crossover (SC) complex, which shows a spin transition between the low-spin (LS) and the high-spin (HS) states by such an external perturbation as temperature, pressure, or light, belongs in one of this class of materials. In order to combine photomagnetic properties and electrical conductivity, we have synthesized Fe(II)(L)₂(NCX)₂-type SC systems, where L is a N,N-bidentate ligand with 1,3-dithiole ring. This complex exhibited a light induced excited spin state trapping (LIESST) effects. Furthermore, crystal structure analyses in both the LS and the HS states show that the inter-chalcogen-atom interaction operates within the crystal. This interaction may work as a path of the electrical conductivity.

1. 研究目的

分子レベル(ナノスケール)で動作するデバイス“分子素子”の開発を目指し、新規機能性分子の設計、合成が盛んに行われている。特に、ドナー(D)及びアクセプター(A)のレドックス電位を光で変調できる新しいタイプの材料“フォトクロミック電荷移動錯体”を創製し、電荷移動量のチューニングに

より、電氣的、磁氣的、誘電的特性を光で変調できる先端光材料が開発できれば光スイッチング材料としての応用が可能である。本研究では、TCNQなどのアクセプタ-と電荷移動錯体を形成しうる新規光応答性金属錯体を合成するため、固相で光反応が進行する光スピン転移錯体とTTF系化合物を複合化した分子を合成した。ここでは、1,3-ジチオール環を含

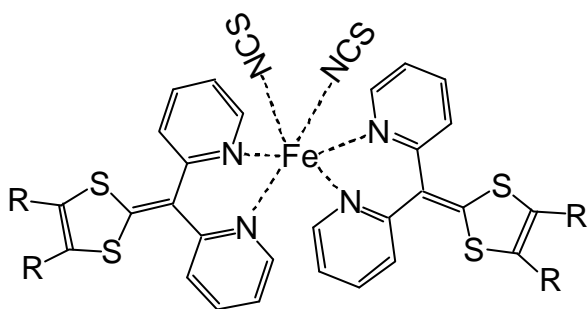


Figure 1. $\text{Fe}(\text{DPyDT})_2(\text{NCS})_2$

む DpyDT[di(2-pyridyl)methylidene-1,3-dithiol-2-ylidene]を配位子として有する光応答性鉄(II)錯体 $\text{Fe}(\text{DPyDTs})_2(\text{NCS})_2$ の合成とその物性について報告する。

2. 研究経過

2.1 試料調整

配位子 DPyDT は、Wittig 反応により合成を行った。配位子と塩化鉄(II)をメタノール中で反応させ、チオシアン酸カリウムによりアニオン交換を行い鉄(II)錯体を得た。

2.2 構造

単結晶 X 線構造解析により $\text{Fe}(\text{DPyDT})_2(\text{NCS})_2$ の NCS は cis 構造をとっていることがわかった。この cis 構造は、鉄(II)NCS 錯体によく見られる構造である。高温相の単位結晶、分子構造を図 2 に示した。高温相である 160 K での金属-配位子の距離の平均は 2.19 Å であり、金属-NCS の距離の平均は 2.11 Å であった。この金属と配位間の距離は、これまでに報告されている鉄(II)錯体の高スピン状態に対応している。また、高スピン状態では、硫黄-硫黄(S-S)の距離がファンデルワールス半径の和 (~3.7 Å) より短い S(1)...S(5) 3.54 Å であることから、この硫黄間において S...S コンタクトが存在しており、1次元の相互作用があることがわかった。

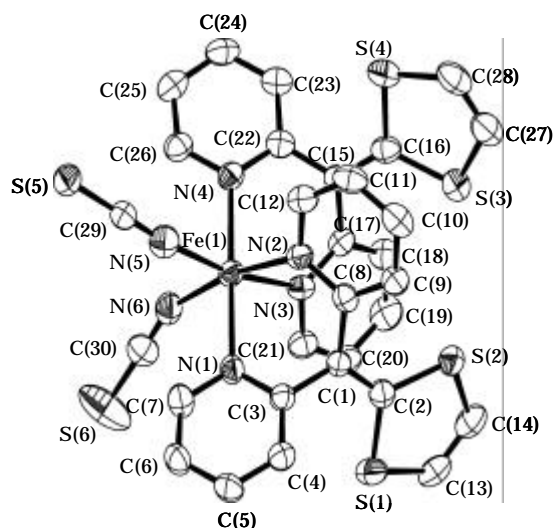
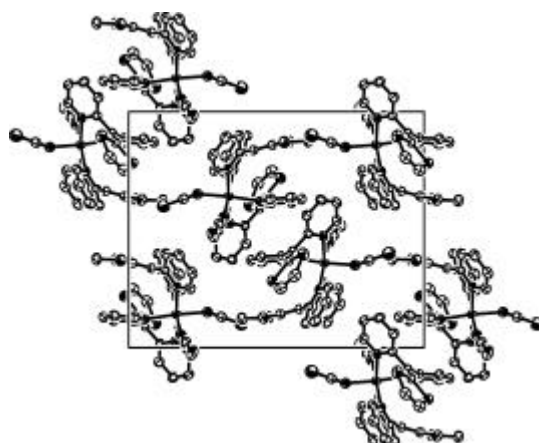


Figure 2. Crystal structure (top) and molecular structure (bottom) of $\text{Fe}(\text{DPyDT})_2(\text{NCS})_2$

一方、低温相の単位結晶、分子構造を解析したところ、103 K において、金属-配位子間の距離の平均は 2.00 Å、金属-NCS の距離の平均は 1.97 Å であり、160 K における高スピン状態より短くなっていた。また低スピン状態で S(4)...S(6) = 3.87 Å (分子内)、S(2)...S(3) = 3.69 Å (分子間)であった S-S 間距離が、高スピン状態でそれぞれ、3.69 Å、3.57 Å と短くなっていた。また、S(2)...S(6)の距離は、高温相より低温相の方が長くなっていた。すなわち、低

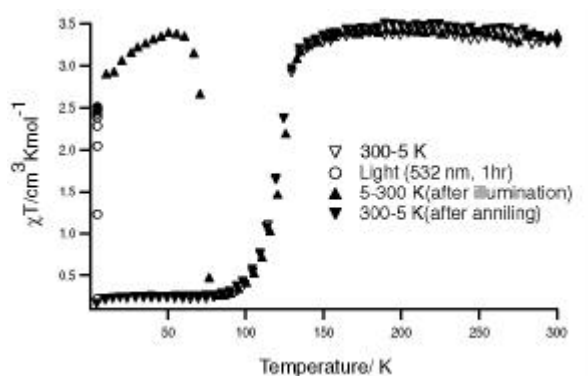


Figure 3. χT vs. T plot for $\text{Fe}(\text{DPyDT})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$. Cooling and warming speed is the rate of 1 K min^{-1} .

スピンは、錯体の分子内で新たに S-S コンタクトが生じ、分子間でも、高スピンでは存在しなかった新たな S-S のコンタクトが形成され、擬二次元的な相互作用が働いていることが明らかになった。

2.3 磁性

磁化率を図 3 に示した。5 K では、磁化率はほぼ 0 であることから低スピン状態であることがわかる。5 K から昇温していくと 133 K で急激なスピン転移を示し、磁化率が急激に増大した。室温での磁化率は約 3.0 であり、鉄()の高スピン状態で期待される数値を示した。このことは室温では、高スピンであることを明瞭に示している。また、300 K から降温していくと、131 K で急激なスピン転移が見られ、5 K で磁化率は再びほぼ 0 となった。また転移温度が昇温時と降温時で異なり、約 2 K のヒステリシスを示すことがわかった。

2.4 吸収スペクトル

高スピン状態と低スピン状態の紫外線可視吸収スペクトルを図 4 に示した。低スピン状態(6 K)では、500 から 600 nm にかけて吸収が見られたが、高スピン状態(300 K)では、その吸収は見られなかった。低スピン状態でみられるこの吸収バンドは、金属-配位子間遷移(MLCT 遷移)の吸収帯バンドに帰属される

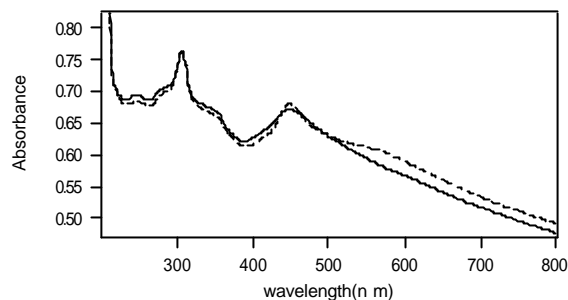


Figure 4. UV-vis absorption spectra.

Solid line: 300K. Dashed line: 6K

と考えられる。

2.5 光照射効果

6 K で MLCT に帰属される 532 nm の光を照射したところ、光照射後吸収ピークの減少が観測された。このことは光照射により、低スピンから高スピンへのスピン転移が誘起されたことを示している。また、光照射後室温まで昇温し、再び 6 K にすると光照射前のスペクトルに戻った。すなわち、光誘起高スピン状態が熱により低スピン状態にもどることがわかった。

2.6 光磁性

532 nm の光照射による磁性の変化を図 5 に示した。磁化率は、光照射時間ともに増加し、20 分光を照射したとことで飽和な状態に達した。このことは、光照射により基底状態である低スピン状態が励起され、準安定状態である高スピン状態にトラップされたことを支持している。

一時間光を照射した後の磁化率の変化の結果を図 3 に示した。5 K から昇温していくと準安定状態である高スピン状態が約 $T_c=66 \text{ K}$ で低スピン状態に戻ることがわかる。また、532 nm の光を照射し準安定高スピン状態に変化した後に、830 nm の光を照射したところ磁化率の減少が見られた。これは逆 LIESST 現象が誘起されたことを示している。すなわち、こ

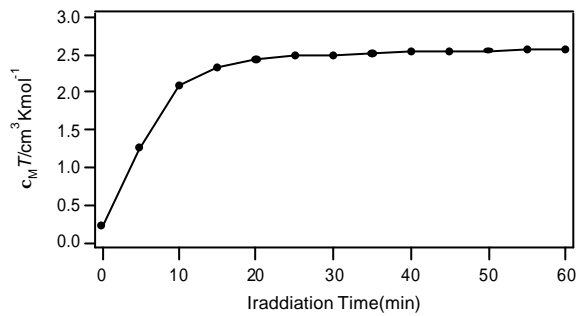


Figure 5. Change in the $G_M T$ value of $\text{Fe}(\text{DPyDT})_2(\text{NCS})_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ during illumination at 5K

の物質の磁性は光により可逆にスイッチできることが分かった。

3. 研究成果

ドナーとして用いられている TTF 分子へ拡張可能な配位子をもち、なおかつ光磁気特性を示す新規 Fe(II) 錯体の合成に成功した。これまで、伝導性と光磁性がカップリングした分子は報告されておらず、新しい機能性材料創製のための基本となる分子を作製できたといえる。

4. 今後の課題と発展

配位子の拡張、アクセプタ-との複合を行い伝導性と磁性を光で制御できる新物質の開発を目指す予定である。

発表論文リスト

1. An Abrupt Spin Transition Based on Short S...S Contacts in a Novel Fe(II) Complex whose Ligand Contains a 1,3-Dithiole Ring. (投稿準備中)