

フェロセン-TTF融合分子：Fe3dスピンと π スピンの 共存および置換基に依存したスピン密度分布

Ferrocene-Tetrathiafulvalene Hybrids: Coexistence of Fe 3d and π Spins and
Substituent-Dependent Spin Density Distribution

H26海自18

派遣先 合成金属の科学と技術に関する国際会議2014
(フィンランド・トゥルク)

期 間 平成26年6月30日～平成 26年7月6日 (7日間)

申請者 東京大学 大学院理学系研究科 助教 草 本 哲 郎

海外における研究活動状況

研究目的

新奇な電気磁気特性を示す分子性固体の有力な構成要素として、一分子内に局在3dスピンと非局在 π スピンの両方を併せ持つラジカル種を開発することが本研究の目的である。国際会議における研究成果発表およびディスカッションを通して、新たな知見を得ると共に関連分野の最新研究動向を探ることを目的とした。

海外における研究活動報告

申請者は2014年6月30日から7月5日の期間フィンランド・トゥルクにて開催されたInternational Conference on Science and Technology on Synthetic Metals 2014 (ICSM 2014)に参加し、研究成果発表を行った。ICSM 2014は1970年中盤から続いている伝統ある国際会議である。この会議では、電気伝導が関係する分子エレクトロニクス全般、すなわち分子性固体における電気伝導性や磁性などの固体物性および電子状態に関する基礎科学から、有機太陽電池、有機FET、有機発光素子、スピントロニクスデバイスなど高性能分子デバイスを指向した分子

材料の開発、新デバイス素子の構築といった応用研究まで、幅広い分野において最先端の研究報告がなされる。分子エレクトロニクス関連分野で先駆的な研究を行っている世界中の研究者が一堂に介して研究発表を行う重要な会議である。

本国際会議において、申請者は「Ferrocene-Tetrathiafulvalene Hybrids: Coexistence of Fe 3d and π Spins and Substituent-Dependent Spin Density Distribution」という題目で研究発表を行った。本研究では、磁性源となる局在スピンと電気伝導性を示し得る非局在 π ラジカルが一分子内に共存する系の実現を目的として、フェロセンとテトラチアフルバレン (TTF) が融合した分子 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{SMe}, \text{CF}_3$) を新規に設計、合成し、その物性や電子状態を調べた。

電気化学測定の結果から、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ は電子ドナー性を有するフェロセン部位およびTTF部位の酸化に由来する多段階の可逆な酸化還元波を示すことが明らかになった。観測された酸化還元波の電位を参照化合物の酸化還元電位と比較したところ、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ は置換基Rに依存したレドックス特性

を示す、すなわち $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$ では一電子酸化によりフェロセン部位が酸化され3dスピンを生成する一方、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ ではTTF部位が酸化され π スピンを生成することが示唆された。この結果を基に $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の一電子酸化体である $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2]^+$ のUV-vis-NIR吸収スペクトルおよびESRスペクトル測定を行った結果、電気化学測定から推察された通り、 $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2]^+$ では置換基に依存してスピンドensity分布が大きく変化することが明らかになった。

上記の溶液化学の結果をふまえ、申請者は次に $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の各酸化状態を固体(結晶)として単離することを試みた。化学酸化や電解酸化法を用いることで、中性分子である $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ のみならず、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ の一電子酸化体を含む $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2](\text{F}_4\text{TCNQ})$ 、ならびに $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$ の二電子酸化体からなる $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{o-DCB})$ の単結晶を得ることができた。単結晶X線構造解析により明らかになった各分子の構造を比較した結果、分子の構造がその酸化状態を反映していることが明らかになった。特に $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2]^{2+}$ ではフェロセン部位の二つのシクロペンタジエニル環がゆがんで非平行となり、さらにTTF部位は平面構造を形成しつつも最外側の五員環のみが平面からずれて傾くという構造を形成していた。これはフェロセン部位とTTF部位の両方が一電子ずつ酸化されている(3dスピんと π スピんが共存している)状態を示唆している。

$[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{o-DCB})$ のSQUIDによる静磁化率測定およびESRスペクトル測定結果から、 $[\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2]^{2+}$ では3dス

ピンと π スピんが同一分子上に共存すること、さらに両スピん間には反強磁性的な相互作用($J/k_B = -6\text{K}$)が働いていることが明らかとなった。このようなスピん状態はDFT計算からも支持された。

以上のように、今までに報告例が稀有であった3dスピんと π スピんが同一分子上に共存するジラジカル分子系を実現することができた。今後はこの分子を用いて分子性磁性伝導体を構築することで、二つのスピん間相互作用に基づく巨大磁気抵抗や(超)伝導特性の外場によるスイッチングなどユニークな物理物性の発現を目指したい。

最後にICSM2014での研究発表に対しご援助頂きました公益財団法人村田学術振興財団に深く感謝申し上げます。

この派遣の研究成果等を発表した 著書、論文、報告書の書名・講演題目

[本国際会議での発表]

Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara, Reizo Kato
“Ferrocene-Tetrathiafulvalene Hybrids: Coexistence of Fe 3d and π Spins and Substituent-Dependent Spin Density Distribution” ICSM2014 (International Conference for Science and Technology of Synthetic Metals), P3.047, Turku, 2014/07

[発表した研究に関する論文]

Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara, Reizo Kato,
“Substituent-Dependent Spin-Density Distribution and Coexistence of Fe 3d and π Spins on Ferrocene-Tetrathiafulvalene Hybrids” Inorg. Chem. 52, 13809–13811 (2013).

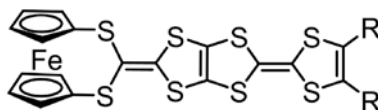


図 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の化学構造式。