

## 「スピントスオーバー金属錯体薄膜による新奇磁気抵抗デバイスの創製」

神戸大学大学院理学研究科

高橋 一志

## 1 研究の背景と目的

温度、圧力、光、磁場などの外部刺激に応答し、金属錯体の中心金属イオンのスピン状態が低スピンと高スピンとの間で変化する現象はスピントスオーバー (SCO) とよばれている。SCO 現象による電気伝導性を制御する試みとして、これまで SCO 錯体カチオンと伝導性錯体アニオンからなるハイブリッド錯体において SCO の大きな分子構造変化を利用して電気伝導性の制御を実現してきた (*Inorg. Chem.* 2006 and *J. Am. Chem. Soc.* 2008)。一方、SCO のスピン状態変化と伝導電子との相関に基づく磁気抵抗効果を実現するためには、中心金属イオンの局在スピンと伝導電子のスピンとの近接が必要であり、これまでに観測されていない。通常 SCO 金属錯体は絶縁体であるが、電気伝導パスを形成し得る  $\pi$  拡張配位子からなる SCO 金属錯体に対して電界効果によりキャリアを注入することができれば、中心金属イオンの局在スピンと伝導電子のスピンとのカップリングを実現できるものと考えられる。最近、二種類の  $\pi$  拡張配位子からなる中性鉄(III)錯体 **1-H** と **2-H** (図 1) が三次元  $\pi$  スタッキング構造を持ち、温度ヒステリシスを持つ急激な SCO 転移と室温での急激な SCO 転移をそれぞれ示すことを報告した (*Dalton Trans.* 2017, *Inorg. Chem.* 2020)。これらの錯体に対して電界効果によりキャリアを注入することができれば、上記の磁気抵抗効果を実現することができるのではないかと考え、金属錯体の薄膜化を検討した。真空蒸着法では、金属錯体分子が孤立した状態で積層した数十ナノメートル厚の薄膜が得られたが、電気伝導性は低く、熱分解のため再現性が得られなかった。一方、溶液塗布法では、金属錯体の溶解度が低いため、薄膜を作製することができなかった。そこで、本研究では  $\pi$  拡張配位子からなる SCO 金属錯体の結晶性薄膜を作製することを目的とした。金属錯体薄膜の作製法として溶液塗布法を選択し、溶液塗布法に必要な溶解性向上のために、金属錯体間の  $\pi$  スタッキングによる電気伝導パスを阻害しないように長鎖アルキル基を配位子に導入し、非対称化した二種類の  $\pi$  拡張配位子からなる鉄(III)錯体 **3** と **4** を設計した。まず、長鎖アルキル基を導入した配位子の合成法を確立させ、二種類の  $\pi$  拡張配位子からなる鉄(III)錯体の生成を確認するため、鉄(III)錯体の結晶構造と磁性を検討した。さらに得られた鉄(III)錯体の中で一番溶解性の高い **3-H** を用いたスピコート法による薄膜作製とキャラクターゼーションを検討した。

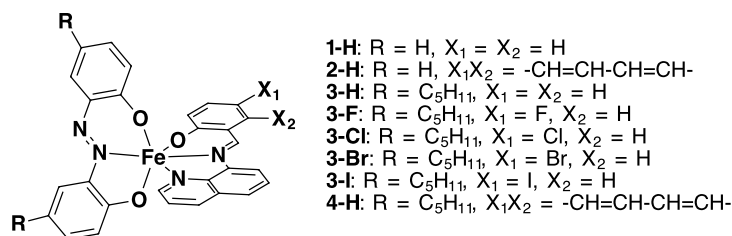


図 1. 鉄(III)錯体の分子構造

## 2 研究方法・研究内容

長鎖アルキル基を有する配位子の合成ルートの確立するため、モデル化合物としてアゾビスフェノレート (azp) 配位子の 4,4'-位にペンチル (Pe) 基を導入した新規配位子 **10** (H<sub>2</sub>azp-Pe<sub>2</sub>) の合成を検討した。得られた配位子 **10** を用い、アニオン性鉄(III)錯体 [Fe<sup>III</sup>(azp-Pe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> を合成し、カチオン性鉄(III)錯体 [Fe<sup>III</sup>(qsal-X)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> および [Fe<sup>III</sup>(qnal-H)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> とメタノール中での配位子交換反応を行い、対応する二種配位子からなる鉄(III)錯体 **3** と **4** を合成した。

得られた鉄(III)錯体の単結晶 X 線構造解析と磁化率測定により結晶構造と磁性を明らかにした。**3-H**のトルエン溶液を用いスピコート法で金属錯体薄膜を作製した。得られた金属錯体薄膜の同定には、紫外可視吸収スペクトルを用い、微小角入射薄膜 X 線回折により構造を確認した。

### 3 研究成果

#### 3-1. 長鎖アルキル基を導入した新規アゾビスフェノール配位子と非対称鉄(III)錯体の合成

フェノールの 4 位にアルキル鎖を導入したアゾビスフェノール誘導体として知られるものは、メチル置換体と *t*-ブチル置換体しかなく、それぞれジアゾニウム塩のホモカップリングの反応によるもので、収率が著しく低い。そこで、長鎖アルキル鎖を導入した配位子のモデル化合物として、4,4' 位にペンチル基を導入したアゾビスフェノール配位子 **10** の合成ルートを検討した (図 2)。4-ペンチルフェノール **5** を原料とし、フェノール基をメトキシ基に変換することで保護した後、ニトロ化と還元を行い、*o*-アミノアニソール誘導体 **8** へと変換した。4-ペンチルフェノールとのジアゾカップリング反応を行ない、一方がメトキシで保護されたアゾビスフェノール **9** を得た。塩化アルミニウムとピリジンにより脱メチル化を行ない、目的とする 4,4'-ジペンチルアゾビスフェノール **10** ( $H_2azp-Pe_2$ ) を合成した。

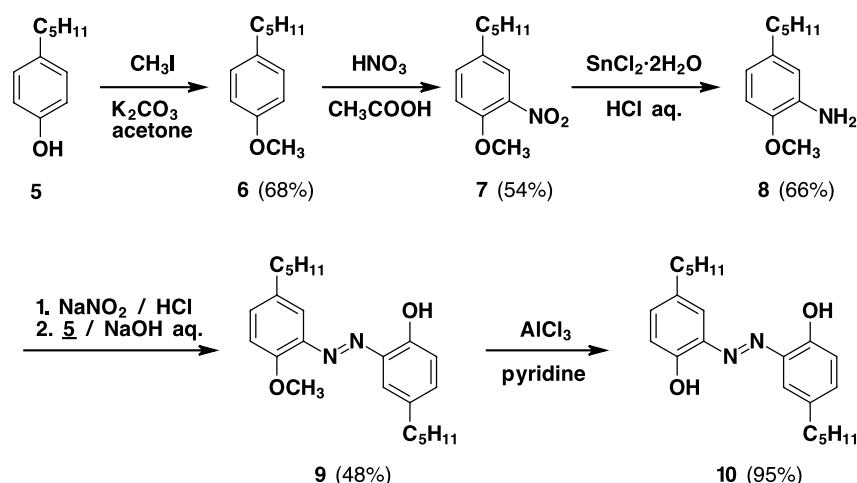


図 2. ペンチル基を導入した azp 配位子 **10** の合成スキーム

続いて、アゾビスフェノール配位子 **10** をアルカリ条件下、硝酸鉄(III)と反応することで鉄(III)錯体アニオン  $[Fe^{III}(azp-Pe_2)]^-$  を合成し、様々な置換基の鉄(III)錯体カチオン  $[Fe^{III}(qsal-X)_2]^+$  および  $[Fe^{III}(qnal-H)_2]^+$  との配位子交換反応により、対応する二種類の配位子からなる鉄(III)錯体 **3** と **4** を合成した。目的の鉄(III)錯体の生成は単結晶 X 線構造解析と磁化率の測定により確認した。

#### 3-2. ペンチル基を持つ鉄(III)錯体 **3, 4** の磁性

合成により得られた鉄(III)錯体 **3** と **4** の磁化の温度依存性を測定した。結果を図 3 に示す。いずれの錯体も 300 K で  $\chi_M T$  の値が  $4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  前後であり、鉄(III)高スピン錯体のスピンオンリーの理論値  $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  に近く、高スピン状態と考えられる。温度を下げると、**3-H** と **3-F** はほとんど変化なく、**3-Cl** と **4-H** は直線的に減少、**3-Br** と **3-I** は低温領域と高温領域は平坦で、その間 150 K 程度にわたるなだらかな変化を示した。10 K において **3-I** の  $\chi_M T$  の値が  $0.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、鉄(III)低スピン錯体の理論値  $0.375 \text{ cm}^3$

K mol<sup>-1</sup>に近く、スピנקロスオーバーを示していることが示唆された。

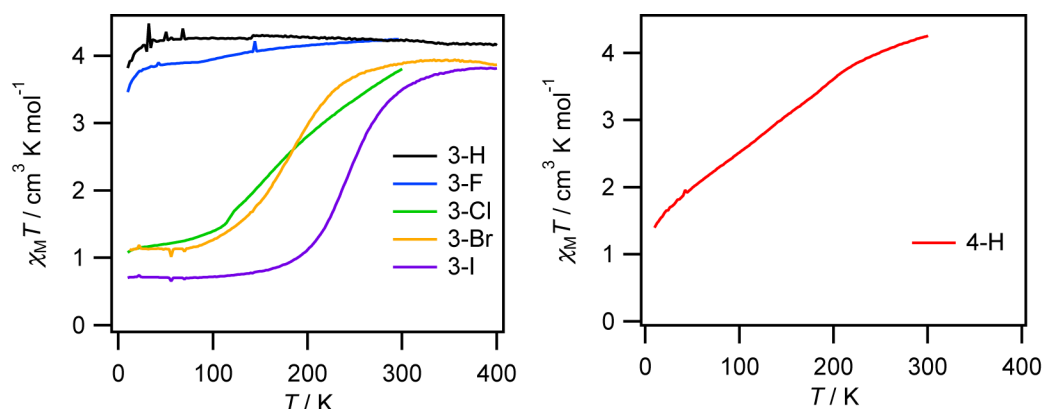


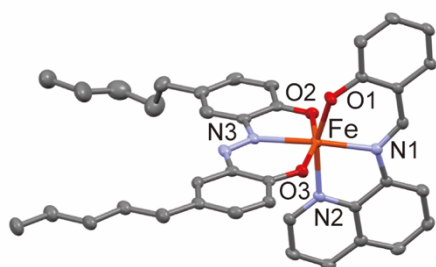
図3. 鉄(III)錯体 **3** と **4** の磁性の温度依存性

### 3-3. 鉄(III)錯体 **3-H** と **3-I** の結晶構造

鉄(III)錯体 **3-H** と **3-I** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、図 4a に示すように azp 配位子と qsal-H 配位子がそれぞれ三座配位子として中心鉄イオンに八面体六配位した鉄(III)錯体であり、目的とする非対称型分子構造を持つことが確認された。配位構造の温度変化を調べたところ、**3-H** では配位結合長と結合角とも 90 K と 293 K の間でほとんど変化せず、**1-H** の高スピン状態の構造に類似していることから、磁化測定の結果と一致している。一方、**3-I** では、353 K の配位結合長と結合角は **3-H** と同様であり、90 K では Fe-N 結合長が 0.2 Å 程度短く、結合角の歪みも小さくなっており、**1-H** の低スピン状態の構造に類似していた。このように **3-I** はほぼ完全な SCO を示していることが明らかになった。

**3-H** の分子配列を図 4b に示す。隣り合う錯体分子の qsal-H 配位子間に π スタッキング相互作用があり、*a+b* 軸方向に一次元カラム構造を形成していた。一方、*c* 軸方向には π スタッキングカラムとアルキル鎖が交互に配列し、*ab* 面に平行な二次元レイヤー構造を取っていることが明らかとなった。**3-I** では、qsal-I 配位子間に加え、azp 配位子間にも π スタッキング相互作用が存在し、二次元的な分子間相互作用ネットワークが形成されていた。

(a)



(b)

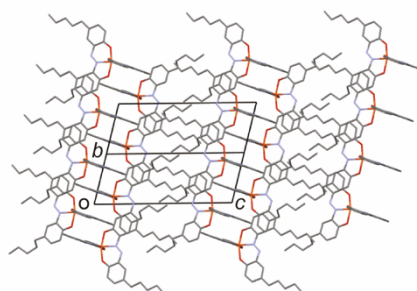


図4. 鉄(III)錯体 **3-H** の 90 K における結晶構造. (a) **3-H** の分子構造の ORTEP 図. 温度因子は 50%確率. (b) **3-H** の分子配列、いずれも水素原子は省略

### 3-4. 鉄(III)錯体 **3-H** を用いた薄膜の作製とキャラクターゼーション

鉄(III)錯体 **3-H** を使って金属錯体薄膜の作製を検討した。鉄錯体のトルエン飽和溶液を 1.5 cm 角程度のスライドガラス上に滴下し、スピンドーターで薄膜を作製した。得られた

ガラス基板上の薄膜をホットプレート上 100 °C で 5 分間加熱乾燥した。このように得られた **3-H** の薄膜試料と **3-H** のアセトン溶液の紫外可視吸収スペクトルを図 5a に示す。ほぼ同じ波長領域に吸収極大が観測され、**3-H** のスピコート膜が作製できていることが確認された。また、溶液の吸収極大より長波長シフトしていることから、錯体分子間に何らかの相互作用があることを示唆している。上記のスピコート操作を 10 回繰り返した試料を使って測定した薄膜 X 線回折の結果を図 5b に示す。高分解能測定で明確に  $2\theta = 4.9^\circ$  付近にピークが観測された。**3-H** の結晶構造をもとに回折パターンをシミュレーションしたところ、このピークは(001)に対応しており、ガラス基板の垂直方向が図 4b の結晶構造の  $c$  軸となるように分子配列した薄膜ドメインが形成されていることを表している。この結果は、 $\pi$ スタッキングカラム構造がガラス基板に対して平行に配列していることを示唆し、電気伝導パスの形成が期待される。接触式段差計により膜厚を測定したところ、不均一であるが 10 nm 程度の膜厚であり、予備的な電流-電圧特性を調べたところ、導通が確認された。一方、**3-H** のトルエン溶液を 1 度スピコートした薄膜では膜厚を観測できず、電流-電圧特性で導通が認められなかった。従って、今後さらに金属錯体の溶解度を向上させる分子設計、つまり長鎖アルキル基の伸長が必要であることが明確になった。

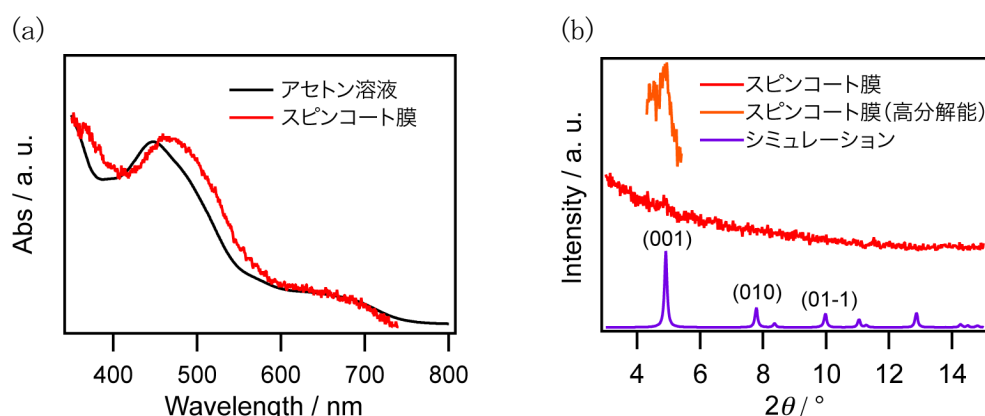


図 5. (a) **3-H** のスピコート膜とアセトン溶液の紫外可視吸収スペクトル (b) 薄膜 X 線 out-of-plane 回折パターンと結晶構造からのシミュレーションパターン

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

長鎖アルキル基の導入と二種類の  $\pi$  拡張三座配位子による金属錯体分子の非対称化という本研究での分子設計が、金属錯体の安定化と溶解性の向上ばかりでなく塗布型金属錯体薄膜の作製における分子配列制御に重要な役割を果たしていることを示唆する結果が得られた。その詳細なメカニズムを明らかにすることは、基礎研究として今後検討すべき重要な課題である。塗布型薄膜作製法はデバイス作製の省エネルギー化に寄与する実用的に応用範囲の広い手法である。従って、本研究で得られた知見は、分子性薄膜デバイスの高性能化・実用化につながるものである。さらに、様々な外部刺激に応答する SCO 錯体の薄膜化という観点からは、温度や圧力、磁気センサーやメモリとして薄膜デバイスの多機能化にも寄与するものと考えられる。