

Polarization Switching in Valence Tautomeric Complexes with Enantiopure Ligands

鄭, 文偉

<https://hdl.handle.net/2324/7363590>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏名	鄭文偉 (Zheng Wenwei)					
論文名	Polarization Switching in Valence Tautomeric Complexes with Enantiopure Ligands (エナンチオピュア配位子を有する原子価異性錯体の分極スイッチング)					
論文調査委員	主査	九州大学	先導研	教授	氏名	佐藤 治
	副査	九州大学	理学研究院	教授	氏名	大場 正昭
	副査	熊本大学	理学研究院	教授	氏名	速水 真也

論文審査の結果の要旨

外場に応答して分極が変化する物質はセンサー、記録素子、環境発電素子をはじめとした様々な応用を有するため優れた分極スイッチング特性を有する新しい物質の開発が盛んに行われている。これまでにイオン変位、プロトン移動、電子移動などを分極スイッチング機構とする多くの強誘電体が開発されてきた。また、最近では電子移動を示す金属錯体を開発しその分子配向を結晶中で揃えることにより、分子内電子移動に基づく分極スイッチング特性を示す新しい物質の開発が進められている。代表的な物質としてキラルな cth 配位子(SS-cth, RR-cth)を有し金属配位子間電子移動を示す $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{RR})](\text{PF}_6)_3$ 複核錯体がある： $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{RR})](\text{PF}_6)_3 = [\{\text{Cr}(\text{SS}\text{-cth})\}\{\text{Co}(\text{RR}\text{-cth})\}(\mu\text{-d}h\text{b}q)](\text{PF}_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecane、dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)。同種金属からなる $[\text{Co}(\text{SS})\text{Co}(\text{RR})](\text{PF}_6)_3$ が中心対称構造 ($P2_1/c$ 空間群) を有するのに対し、 $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{RR})](\text{PF}_6)_3$ 錯体は極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有するためコバルトと dhbq 配位子間の電子移動に基づき電気分極が変化する。また、中心金属を他の金属に置換することで、温度、磁場、光により分極を制御できる物質が開発されている。

本研究では、上記研究を発展させ優れた外場応答性を有する新規分極制御物質を開発することを目指し、中心金属(M1, M2)の両方が SS-cth で配位された複核錯体 $[\text{M1}(\text{SS})\text{M2}(\text{SS})](\text{X})_3$ (X = 対アニオン) を合成しそれらの分極特性の評価を行った： $[\text{M1}(\text{SS})\text{M2}(\text{SS})](\text{X})_3 = [\{\text{M1}(\text{SS}\text{-cth})\}\{\text{M2}(\text{SS}\text{-cth})\}(\mu\text{-d}h\text{b}q)](\text{X})_3$ 。 $[\text{M1}(\text{SS})\text{M2}(\text{SS})]$ 錯体はキラルな構造を有しているため異種金属からなる複核錯体および同種金属からなる複核錯体のいずれにおいても極性構造を形成する確率が高い。本研究では特に $[\{\text{Cr}(\text{SS}\text{-cth})\}\{\text{Co}(\text{SS}\text{-cth})\}(\mu\text{-d}h\text{b}q)](\text{X})_3$ 錯体と $[\{\text{Fe}(\text{SS}\text{-cth})\}\{\text{Fe}(\text{SS}\text{-cth})\}(\mu\text{-d}h\text{b}q)](\text{X})_3$ 錯体を中心に分極特性を検討した。各章の内容と審査結果を以下に示す。

第1章では本論文の背景、外場応答性磁性物質・分極制御物質に関する最近の研究の進展および本博士論文の構成が概説されている。

第2章では $[\{\text{Cr}(\text{SS}\text{-cth})\}\{\text{Co}(\text{SS}\text{-cth})\}(\mu\text{-d}h\text{b}q)](\text{PF}_6)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (= $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{SS})](\text{PF}_6)_3 = \mathbf{1}$) を合成しその構造と分極特性を検討した。異種金属からなる $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{SS})](\text{PF}_6)_3$ (= $\mathbf{1}$) に加えて同種金属からなる $[\text{Cr}(\text{SS})\text{Cr}(\text{SS})](\text{PF}_6)_3$ や $[\text{Co}(\text{SS})\text{Co}(\text{SS})](\text{PF}_6)_3$ が生成することを防ぐために二段階で合成を行った。すなわち、まず $[\text{CrCl}_2(\text{SS}\text{-cth})]\text{Cl}$ 錯体と dhbq 配位子を混合することで $[\text{Cr}(\text{SS}\text{-cth})(\text{dhbq})]\text{PF}_6$ 錯体を合成した。次に得られた $[\text{Cr}(\text{SS}\text{-cth})(\text{dhbq})]\text{PF}_6$ を錯体配位子として $[\text{Co}(\text{AcO})(\text{SS}\text{-cth})]\text{PF}_6$ と混合することで複核錯体 $\mathbf{1}$ を合成した。質量分析によって目的の錯体 $\mathbf{1}$ が得られたことを確認し本合

成法が有効であることを示した。単結晶 X 線構造解析、磁化率測定および赤外吸収測定により **1** が極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有し約 170 K で原子価互変異性を示すことを明らかにした。さらに焦電測定を行い、**1** がコバルト配位子間電子移動により $0.27 \mu\text{C cm}^{-2}$ の分極変化を示す新しい分極スイッチング物質であることを明らかにした。

第 3 章では従来物質より大きな光誘起分極変化を示す新物質の開発を目指し検討を行った。錯体 **1** は温度により分極変化を示すものの、錯体が極性軸に対して垂直に近い形で配向しているため分極変化の大きさは小さい。そこで、合成条件を種々検討し新たに AsF_6 を対アニオンとして有する複核錯体 $[\{\text{Cr}(\text{SS-cth})\}\{\text{Co}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dmbq})](\text{AsF}_6)_3$ ($= [\text{Cr}(\text{SS})\text{Co}(\text{SS})](\text{AsF}_6)_3 = \mathbf{2}$) を開発した。単結晶 X 線構造解析により **2** が極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有し、錯体が極性軸に対して平行に揃って配向していることを示した。磁化率測定、赤外吸収測定および焦電測定により 130 K で原子価互変異性が誘起され電気分極が $1.63 \mu\text{C cm}^{-2}$ 変化することを明らかにした。

次に、錯体 **2** の光応答特性について検討した。可視・近赤外吸収測定と DFT 計算を組み合わせることにより、錯体 **2** が 1300 nm 付近に吸収を有し、dmbq 配位子から Co への電荷移動吸収バンドに帰属できることを明らかにした。1340 nm の光照射前後の磁気特性を測定し、光により dmbq 配位子から Co への電子移動が誘起され準安定状態としてトラップされることを示した。また、光照射後に焦電流の測定を行い、分子結晶では最大の $2.25 \mu\text{C cm}^{-2}$ の光誘起分極変化を示すことを明らかにした。さらに、光誘起分極変化が熱誘起分極変化よりも大きな値である原因を明らかにするために光照射前後で単結晶構造解析を行い、光誘起相の構造が高温相の構造と異なることを示した。特に AsF_6 の変位と錯体の配向変化の違いが、温度に対する光誘起分極変化の増加に寄与していることを明らかにした。

第 4 章では $[\{\text{Fe}(\text{SS-cth})\}\{\text{Fe}(\text{SS-cth})\}(\mu\text{-dmbq})](\text{PF}_6)_3$ ($= [\text{Fe}(\text{SS})\text{Fe}(\text{SS})](\text{PF}_6)_3 = \mathbf{3}$) を合成し構造と物性を検討した。 $[\text{Fe}(\text{SS})\text{Fe}(\text{RR})]$ 錯体結晶が中心対称構造を有するのに対し、錯体 **3** は極性構造 ($P2_1$ 空間群) を有し焦電体に分類されることを X 線結晶構造解析により明らかにした。また、 $[\text{Fe}(\text{SS})\text{Fe}(\text{RR})](\text{PF}_6)_3$ 錯体が分子レベルで中心対称構造を有するのに対し、錯体 **3** は分子レベルで極性構造を有し、中心金属である二つの Fe 周りの構造が互いに異なることを示した。近赤外領域の吸収スペクトルの測定と量子化学計算により、二つの Fe への電荷移動を誘起する吸収バンドの波長がわずかに異なり、それぞれの吸収バンドを励起することで分極方向を反転できる可能性があることを示した。

第 5 章では、2-4 章の結果を総括した。

以上本研究は、キラルな配位子を用いて温度誘起分極変化および分子結晶で最大の光誘起分極変化を示す複核錯体の開発を行いその電子状態の解明を行ったものであり優れた研究業績と認められる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。