

機能性分子固体の開拓と分子幾何学に基づく配列構造設計指針の開発

石川 学



石川 学 (いしかわ まなぶ)

昭和 56 年生. 平成 16 年北海道大学理学部化学科卒業. 平成 21 年北海道大学大学院理学院化学専攻を単位取得退学, 京都大学低温物質科学研究センター教務補佐員. 同年 6 月に博士(理学)を取得し, 低温物質科学研究センター研究員. 平成 26 年, 名城大学農学部研究員を経て低温物質科学研究センター研究員. 同センターの改組により, 環境安全保健機構物性科学センター研究員(現職).

結晶性分子固体の機能性開拓として, 導電性や磁性といった物性が外部刺激応答性をもつ物質の開発を行う傍ら, 新たな機能性物質開拓の指針を探る研究として, 分子配列設計のための分子構造幾何学の解析を行っている. 共同研究として, 単結晶試料作製, X 線構造解析, 分子軌道計算, スペクトル測定, および電気抵抗測定を行っている.

ジシアノ鉄フタロシアニン系低次元導体における大きな負の磁気抵抗の観測

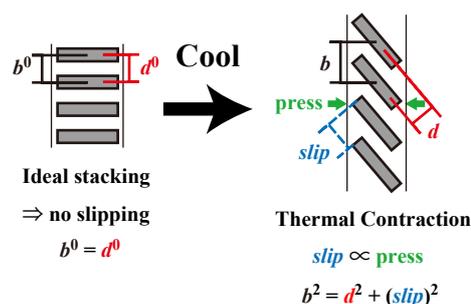
8 面体配位が可能な遷移金属に対して大環状配位子のフタロシアニン, および軸配位子となるシアノ基を 2 つ導入することでコマ形の分子を得ることが可能である. 遷移金属に $S = 1/2$ を持つ Fe(III)を用いた低次元導体を作製し, d スピンの反強磁性秩序の発達に伴う抵抗増大が磁場によってどの様に変化するかを追跡した. 特にほぼ等方的な 2 次元導体においては, 12 kbar の静水圧下, 15 T の磁場を印加することで -99.8% という大きな負の磁気抵抗を観測することに成功した.

TTF 系新規相転移物質の開拓

有機 π ドナーである EDO-TTF を用いた陽イオンラジカル塩(EDO-TTF) $_2$ XF $_6$ (X = P, As, Sb)では, パイエルス転移, 電荷秩序化転移, 陰イオンの回転モード変化が協奏した特異な金属-絶縁体転移が観測されている. 新規相転移物質開拓のため, このドナー分子の 1 塩素置換体である EDO-TTF-Cl を合成した. さらに, その陽イオンラジカル塩として PF $_6$ との 1 : 1 塩である(EDO-TTF-Cl)PF $_6$ の多形 2 種, および AsF $_6$ および SbF $_6$ との 2 : 1 塩である(EDO-TTF-Cl) $_2$ XF $_6$ (X = As, Sb)を作製した. 新たに得た EDO-TTF-Cl の 2 : 1 塩に関する結晶構造解析および物性測定の結果から, SbF $_6$ 塩が金属-絶縁体転移を示す相転移物質であることを明らかとした他, EDO-TTF-Cl ではビニル水素原子の塩素置換に伴い, 分子間配列の自由度が増し, 相転移の多重不安定性が消失している事を見出した.

構造幾何学の検討による分子配列設計指針の探索

EDO-TTF の場合と異なり, EDO-TTF-Cl の塩では分子間の相対配置, 即ち積層様式が顕著に異なっていた. この点に着目し, 分子配列幾何学の温度変化について追跡した. その結果, EDO-TTF-Cl は分子間の相対位置変化が分子平面と平行な方向(分子長軸および短軸方向)に連続的に変化できるような配列の柔軟性を持っていることが明らかとなった. また同時に, EDO-TTF-Cl の分子座標に基づく分子間変位の量は, 温度変化だけでなく対イオンサイズ(化学圧力)効果とも非常によく対応していた事から, 分子配列幾何学に基づいた分子配列設計指針の導出法を提案した.



分子形状と配列構造幾何学の関係に関する考察

EDO-TTF のモノメチル体, EDO-TTF-CH₃ の分子積層様式は, 対アニオン ReO₄⁻では分子長軸方向が揃った Head-to-Tail 型であるが, より小さい PF₆⁻, BF₄⁻, および ClO₄⁻では分子長軸がねじれた Head-to-Head 型の積層へと変化することが報告されていた. そこで, この様な化学圧力に対する分子配列変化について置換基の立体効果の影響を比較, 検討した. その結果, EDO-TTF, EDO-TTF-Cl, および EDO-TTF-CH₃ の分子短軸投影図における分子形状 (それぞれくさび形, くさび形, およびダンベル形) が分子積層配列の自由度を支配していることを見出した.



Selected Publications

1. Nonlinear Transport Phenomena in Highly One-Dimensional M^{III}(Pc)(CN)₂ Chains with π -d Interaction (M = Co and Fe and Pc = Phthalocyaninato), M. Ishikawa, S. Yamashita, T. Naito, M. Matsuda, H. Tajima, N. Hanasaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 104709-1-5 (2009)
2. Giant magnetoresistance response by the π -d interaction in an axially ligated phthalocyanine conductor with two-dimensional π - π stacking structure, M. Ishikawa, T. Asari, M. Matsuda, H. Tajima, N. Hanasaki, T. Naito, and T. Inabe, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4432-4438 (2010)
3. Radical cation salts of CLEDO-TTF with octahedral anions, M. Ishikawa, Y. Nakano, M. Uruichi, K. Yakushi, and H. Yamochi, *Phys. Status Solidi C*, **9**, 1143-1145 (2012)
4. Structural and Physical Properties of (EDO-TTF-Cl)₂XF₆ (X = As, Sb): Geometrical Aspects for Monosubstituted EDO-TTF (EDO-TTF = 4,5-ethylenedioxytetrathiafulvalene), M. Ishikawa, Y. Nakano, M. Uruichi, A. Otsuka, K. Yakushi, and H. Yamochi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **24**, 3941-3948 (2014)
5. Inclusion complexes of fullerenes with flexible tetrathiafulvalene derivatives bearing four aryls through sulfur bridges, J. Sun, X. Lu, M. Ishikawa, Y. Nakano, S. Zhang, J. Zhao, Y. Shao, Z. Wang, Hideki Yamochi, and X. Shao, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 8071-8076 (2014)
6. Ambient-Pressure Organic Superconductor κ -(ET)₂Ag(CN)[N(CN)₂] Formed with Polymeric Silver(I) Complex Anion, Y. Yoshida, H. Ito, Y. Nakamura, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Hayama, M. Maesato, H. Yamochi, H. Kishida, and G. Saito, *Cryst. Growth Des.*, **16** (11), 6613-6630 (2016)
7. Spin Crossover in Anionic Cobalt-Bridged Fullerene (Bu₄N⁺){Co(Ph₃P)}₂(μ -Cl⁻)(μ^2 - η^2 , η^2 -C₆₀)₂ Dimers, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 16592-16595 (2016)
8. Magnetic-Nonmagnetic Phase Transition with Interlayer Charge Disproportionation of Nb₃ Trimers in the Cluster Compound Nb₃Cl₈, Y. Haraguchi, C. Michioka, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Ueda, and K. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **56**, 3483-3488 (2017)