

松下未知雄

東京大学大学院 総合文化研究科

プロフィール：1969年11月14日 東京都生まれ。[経歴] 1992年千葉大学理学部化学科卒、1994年東京大学大学院理学系研究科相関理化学専攻修士課程修了、1997年3月東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻博士課程修了（博士（学術）を取得）、同年4月日本学術振興会特別研究員、同年7月東京都立大学大学院工学研究科工業化学専攻助手、2000年11月より東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻相関基礎科学系助手、現在に至る。[専門分野] 分子物性科学。[趣味] 中古カメラ屋めぐり

## 有機分子性固体における環境応答型電子機能の発現

### 要旨

原子が集まって分子を形成すると、原子の種類や数だけでなく、そのつながり方で、様々な性質が現れてくる。これと同じように、様々な特徴をもった分子同士を集合化させることで、分子のレベルより一段と多様な性質が現れてくるものと期待される。特に、有機分子が集まって形成された分子性固体では、分子間の相互作用が比較的弱いことから、圧力や電場、磁場、光、熱などの外場によって、構造や電子状態が大きく変調される可能性を持つ。本研究では、主に合成的手法を用いて、構造や電子構造に特徴のある有機分子を合成し、様々な形態の分子集合体を形成するとともに、得られた分子集合体に対して、効果的な変調方法を適用することで、磁性や伝導性といった電子機能に操作性を導入する研究を行った。

- (1) ピリジニウム塩は、光照射により、周囲の分子から電子を奪い取り、自身が磁性をもったイオンラジカルとなる。このピリジニウム塩を2つ組み込んだ分子と、水素結合性のドナー分子であるヒドロキノンとの錯体結晶を調製した。この結晶では、光照射によって生じた電子移動が引き金となり、プロトン移動が連動して生じ、その結果、高スピンの磁性種が生成するという、興味深い分子システムとなることを見出した。

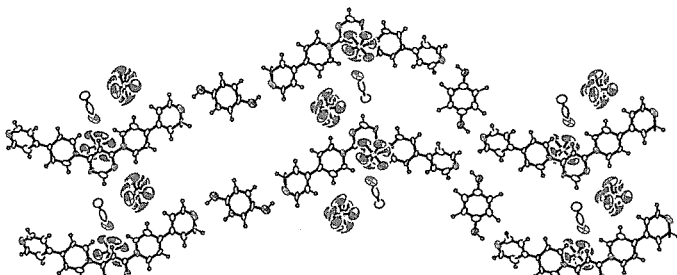


図1 ピリジニウム塩とヒドロキノンからなる結晶構造

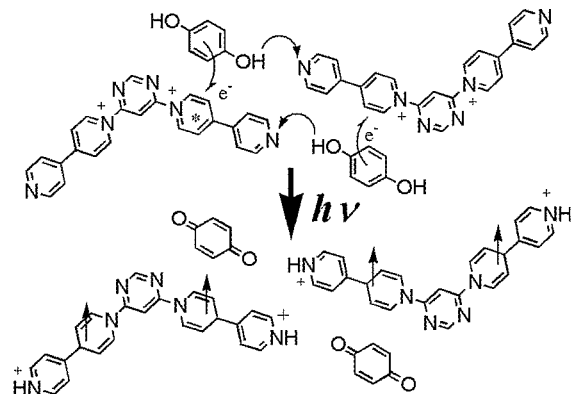


図2 光照射によるプロトン-電子連動とスピン生成

- (2) 安定ラジカル分子を置換したジスルフィド分子（DSPN）を合成し、金表面に導入したところ、ジスルフィドのS-S結合が開裂して、金の表面に磁性を有する単分子膜を形成する事を、様々な手法で明らかにした。また、あらかじめアルカンチオール分子を吸着した金の表面にこの分子を導入したところ、ラジカル分子が、約5 nmの島状に集合することがSTMの観察から明らかになった。金の導電性の原因となっている伝導電子と、ラジカル分子の電子スピンの間に相互作用が働き得るかは興味深い課題である。

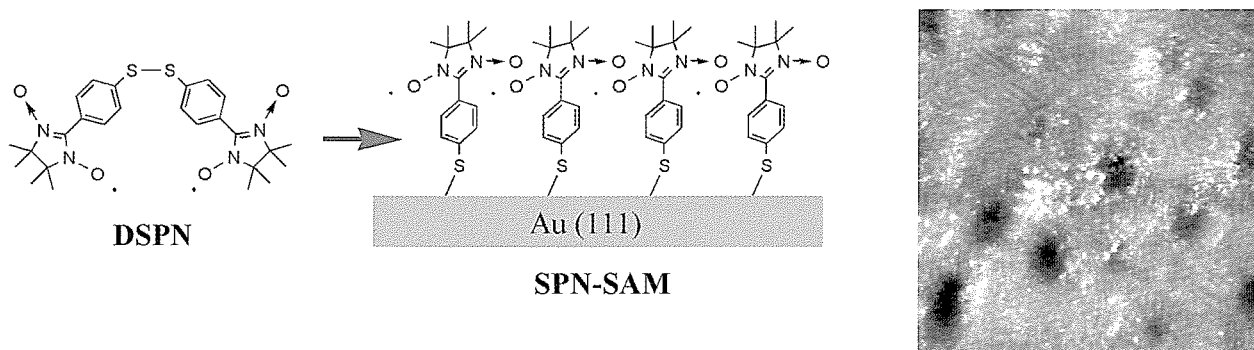


図3 ジスルフィド型ラジカル分子の金表面への自己組織化単分子膜 (SAM) の形成と、アルカンチオールSAMとの交換による島状構造の形成

- (3) 交差シクロファン型ツインドナー分子のイオンラジカル塩は、160Kにおいて、磁化率が半分に減少するとともに、抵抗が約10分の1になるという構造転移を示す。この構造転移を、X線結晶構造解析により詳細に検討したところ、高温相では分子中の2つのドナーユニットが、それぞれ直交した独立な伝導経路を形成しているのに対し、低温相ではこのうち的一方が縮むことにより、抵抗が減少するとともに、磁化率が半分になることが明らかになった。そこで、この構造転移を示す160Kよりも高温側である170Kにおいて、この試料に高電圧を加えたところ、ある電圧で急激な電流の上昇を示すとともに、電圧を減じてその低抵抗状態が維持される、ヒステリシスを示すことが見出された。このことは、大電流を加えることで、結晶中の分子構造が、低抵抗を示す構造に変化した事を示唆しており、外場により変調可能な柔軟さを備えた分子システムと見なすことが出来る。

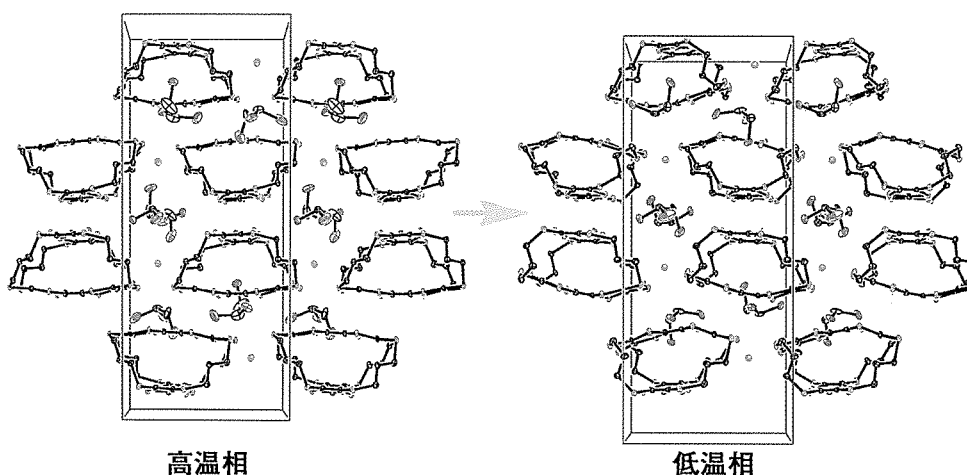


図4 交差シクロファン型ツインドナーのイオンラジカル塩における、単結晶から単結晶への構造転移

#### 発表論文

1. Michio M. Matsushita, Naoto Ozaki, Tadashi Sugawara, Fumio Nakamura, and Masahiko Hara, Formation of Self-Assembled Monolayer of Phenylthiol Carrying Nitronyl Nitroxide on Gold Surface, *Chem. Lett.*, **2002**, 596-597.
2. Jie Zhang, Michio M. Matsushita, Xiang X. Kong, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda, Photoresponsive Coordination Assembly with a Versatile Logs-Stacking Channel Structure Based on Redox-Active Ligand and Cupric Ion, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12105-12106 (2001).
3. Michio M. Matsushita, Tomohiro Yasuda, Ryuji Kawano, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Intramolecular Magnetic Interaction of Phenylene-Linked Bis- $\beta$ -Diketone Metal Complexes, *Chem. Lett.*, **2000**, 812-813.
4. Michio M. Matsushita, Masanari Morikawa, Tadashi Kawai, and Tomokazu Iyoda, Metal Coordination Complexes Composed of Photo-Electrochemically Active Ligands, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 87-96 (2000)