

外場応答性金属錯体を用いた多機能性電子材料の創出

代表研究者 熊本大学大学院先導機構 准教授 関根 良博

〔研究の概要〕

本研究では、外場応答性分子の創出を目的として、電子ドナーアクセプターユニットが配位子を介して連結した金属多核錯体の合成および物性測定を行った。この外場応答性分子は、酸化還元活性な電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)からなり、配位子や骨格構造の設計・制御によりそれぞれの酸化還元電位を制御可能である。本研究で合成した外場応答性分子は、温度変化により DA 間での分子内電子移動を示し、 $D^0A^0 \rightleftharpoons D^+A^-$ の電子状態変化・磁気状態変化を示した。

〔研究経過および成果〕

電荷移動錯体は、電子ドナー(D)・アクセプター(A)分子間の電荷移動に伴い電子や磁気スピンの相乗的に機能するため、特異な電気伝導性や磁気特性を示す。 π - π スタック等非共有結合により弱く集積した DA 孤立分子系と比べ、DA 分子が共有結合的に連結する DA 型金属錯体は強固な電子的・磁氣的相互作用の発現や空孔の設計・制御が期待できる。さらに、DA 分子のフロンティアオービタルを精密に設計することで外場誘起電子移動を制御し、電子状態変化を利用した多重安定性の創出、および物質物性変換が可能である。DA 型金属錯体は、これまでに金属イオン間での電子の非局在化や多段階酸化還元挙動、強磁性/フェリ磁性的なスピン配列による量子磁性/バルク磁性について研究が行われてきた^{[1][2]}。

特異的な電氣的性質を示す強誘電体の研究は無機化合物を中心に古くから行われているが、最近では次世代不揮発性メモリとして有力視される強誘電メモリやキャパシタ、非線形光学材料等、種々の光電子材料への応用が期待され、研究の重要性は一段と高まりつつある。従来の無機強誘電体と比べて、金

属錯体は分子構造、電子及びスピン状態において高い内部自由度を有し、新しい多重機能性や多重外場応答性を発現する可能性を秘めている。このような物質系へと展開するためには、新しい機能性分子、特にその分子の電子状態や磁気状態、電子状態を自在に変換可能な金属錯体の創出が必要である。本研究では、分子の電子状態の変換が期待できる、シアノ架橋 CoFe 金属錯体の合成を行い、その外場応答性について明らかにした。

異種金属イオンからなる DA 型錯体の合成を行った。D としてシアノ Fe 錯体、A として Co イオンを選択し、大気下、D と A をそれぞれ含む溶液を混合し自然濃縮したところ、暗赤色結晶を単離した。単結晶 X 線構造解析の結果、D/A ユニットが共有結合により組みあがった分子であることが分かった。温度依存磁化率測定を行ったところ、相転移温度 $T_{1/2} = 305$ K において DA 間電子移動に基づいた常磁性と反磁性の変化を示すことを明らかとした(図 1)。

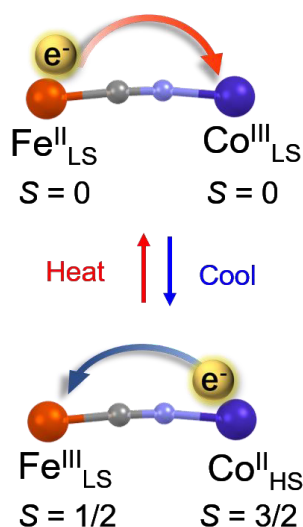


図 1. DA ユニットにおける電子状態変化

本研究を遂行する上で、X 線構造解析に適した良質な単結晶試料を得ることが困難であったが、結晶化温度の最適化や有機配位子の精製などの合成条件を最適化することで、最終的にこれらの課題を解決した。結晶内における外場誘起電子移動の異方性制御のためには、分子配列制御が極めて重要となるが、本研究で得た配位子の骨格構造に基づいて形成される分子パッキングと対イオンを検討することで、新たな分子性錯体の開発を進めていく。

配位子の化学修飾を行い置換基効果について明らかにし、電子移動温度の精密制御を行うとともに、光照射実験を行い電子移動の光制御について検討を行う。DA ユニットの合理的合成法を確立し、特異な電気的性質を示す金属錯体を創出する。

本研究成果は、金属錯体の機能化(磁気・電気的性質)を目指して新たな分子性材料を開拓するための設計指針を与えた。これまで数多くの熱や光照射によって電子状態変化を示すスピン転移錯体や電子移動錯体が構築されてきたが、巨大な電子双極子モ

ーメント変化に着目した研究は極めて例が少ない。金属錯体からなる分子性材料において、磁気的性質や半導体挙動の精密な制御を行うことができれば、多様な物理的性質を有する材料設計への指針にも貢献できる。

[発表論文]

1. Yoshihiro Sekine, Shinya Hayami, Development of stimuli-responsive metal complex, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC 8th), 2022. 8. 7-11th.
2. Yoshihiro Sekine, Shinya Hayami, Development of stimuli-responsive cyanide-bridged metal complexes, 錯体化学会第 72 回討論会

[引用・参考文献]

1. Y. Sekine, J. Chen, N. Eguchi, H. Miyasaka
Fine tuning of intra-lattice electron transfers through site doping in tetraoxolene-bridged iron honeycomb layers, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 10867-10870.
2. J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, H. Sato, W. Kosaka, H. Miyasaka
Chameleonic Layered Metal-Organic Frameworks with Variable Charge-Ordered States triggered by the Temperature and Guest Molecules, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3610-3618.
3. J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami, H. Miyasaka, Thermally Induced Valence Tautomeric Transition in a Two-Dimensional Fe-Tetraoxolene Honeycomb Network, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12043-12047.