

柔軟な電子状態を示す外場応答性金属錯体の創出

(熊大院先導機構) ○関根 良博¹

Creation of external stimuli-responsive metal complexes exhibiting flexible electronic states
(Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University) ○Yoshihiro Sekine

The development of materials that exhibit electron transfer in the solid state is an important theme in materials science because it can lead to the expression of various physical properties associated with changes in structure, electronic state, and spin state. In particular, in the case of molecules or aggregates composed of redox-active electron donor (D) and acceptor (A) units, the control of the electron transfer between DA units is interesting because it can be expected to change not only the spin state but also various physical properties.

Therefore, I have tried to create new materials that can flexibly control the electronic and spin states using redox-active building blocks. In this presentation, I will discuss the synthesis and electronic properties of the stimuli-responsive metal complexes that exhibit flexible electronic states.

The first example is the two-dimensional Fe layers composed of tetraoxolene ligand. The Fe layers exhibited intra-lattice electron transfers between Fe and ligands, resulted in the magnetic property and conductivity changes. The solvation/desolvation process also control the electron transfer behavior through the changes of interlayer interactions.

Another example is the cyanide-bridged CoFe dinuclear complexes. The assembly of the redox-active Fe and Co building block yielded the dinuclear complexes, but it did not exhibit any electronic and spin state changes by external stimuli. However, after co-crystallization of chiral carboxylic acid molecules with the dinuclear CoFe unit forms the hydrogen-bonded assembly, with the activation of thermally driven intramolecular electron transfers.

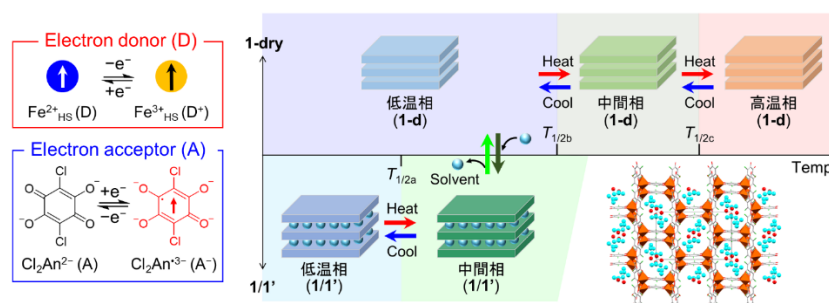
Keywords : Electron Transfers; Magnetic Switching; Electron Donor/Acceptor;

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答し物性が可逆にスイッチングしうる機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである。複数以上の金属イオンからなる金属多核錯体を示す物性は、金属イオンの「種類や数」、「酸化状態とスピン状態」、「配列および集積様式」に起因する。従って、これらを考慮した分子設計により、金属錯体は外場応答性や多重安定性を発現することができる。特に、酸化還元活性な電子ドナー(D)アクセプター(A)ユニットからなる分子もしくは集合体の場合、DA 間における電子移動はスピン状態変化だけではなく、諸物性の変化が期待できることから興味深い。

そこで本講演者は、電子 DA 性を示す構築素子を用いて外部刺激によって電子状態やスピン状態を柔軟に制御可能な物質群の創出を目指した。本講演では、これまでに開発した柔軟な電子状態を示す外部刺激応答性金属錯体について議論する。

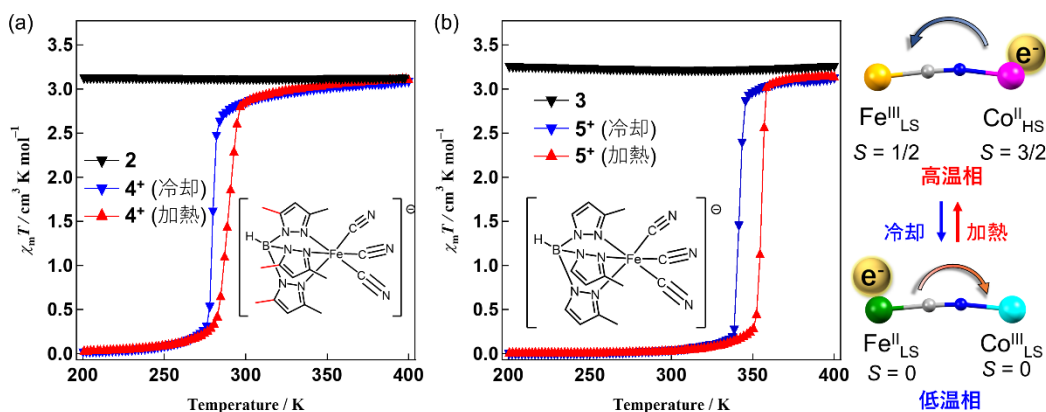
[1] テトラオキソレン架橋層状鉄錯体における外部刺激誘起格子内電子移動制御

温度変化により格子内原子価互変異性を示す Fe-ハニカム層状格子 (**1**) を新たに開発した (図)。この層状化合物は、 $T_{1/2} = 236 \text{ K}$ を境に 2 つの電荷秩序相を持ち、 $[(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_2(\text{L}^{2-})(\text{L}^{3-})_2]^{2-}$ ($T < T_{1/2a}$) と $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})(\text{L}^{2-})_2(\text{L}^{3-})]^{2-}$ ($T_{1/2a} < T$) で可逆に変換可能なことを見出した。原子価互変異性を示す Co/キノン誘導体からなる物質群はこれまで数多く報告されているが、Fe イオンを基盤とした二次元層における電子移動の発現はこれまでに報告例がなく、異なる磁気特性と新たな刺激応答性を示すことが分かった。層状かつ構成ユニットの電子状態に由来して、**1** は低温で $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}(\text{Cl}_2\text{An}^{3-})]_{\infty}$ からなる量子磁性を示した。さらに格子内の結晶溶媒を吸脱着した結果 (**1-dry**: 脱溶媒体、**1'**: 再吸着体)、多段階電子移動を伴って複数の電子状態を示すことを見出した (図)。この電子移動温度は、構成ユニットの化学修飾によって柔軟に制御可能であり、広範囲の温度域 ($\Delta 180 \text{ K}$) で電子移動を制御可能である。[1]



[2] シアン化物イオン架橋 CoFe 二核錯体の分子内電子移動制御

酸化還元活性な電子 DA として $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{tp}^*)]$ もしくは $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{tp}^{\text{Me}})]$ 、および $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ を選択し、自己集積化により CoFe 二核錯体を合成した (**2,3**)。磁気測定の結果、**2** および **3** は温度変化により電子状態変化を示さなかったが、キラルカルボン酸により二核錯体を水素結合集積化させた **4*** および **5*** は分子内電子移動を示し、磁気スイッチングが可能であることを見出した (図)。[2]



- 1) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, W. Kosaka, H. Miyasaka et al, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3610.
- 2) R. Fukushima, Y. Sekine, S. Hayami et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 35, 24238. (Supplemental Cover)