

分子間相互作用を基盤とする金属錯体の動的電子状態制御

(熊本大院先端) 速水 真也

Control of Dynamic Electronic States in Metal Complexes based on Intermolecular Interactions
(Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University) ○Shinya Hayami

Spin crossover (SCO) compounds with multi-functions are attracting attention because of its switching property. We have also investigated photo switching, thermochromism, luminescence, conductivity, gas adsorption, liquid crystal, ferroelectricity, single molecule magnet in SCO systems. Ferroelectrics that display electrically invertible polarization are attractive materials because of their potential for wide-ranging applications. Here, we discuss recent progress involving coordination metal complex-based ferroelectrics where the reversible polarization originates not only from structural dynamics (represented by proton transfer, molecular motion, and liquid crystalline behavior) but also from electron dynamics (represented by electron transfer and spin crossover phenomena) occurring at the metal center. Furthermore, unique synergy effects (i.e., magnetoelectric coupling) resulting from the structural and electron dynamics are described.

Keywords : Spin Crossover; Intermolecular Interaction; Dynamic Spin

スピントロニクスオーバー (SCO) 錯体では、分子間相互作用に基づいた協同効果を用いることで、様々な物性発現が可能となる。配位子の π - π スタッキングにより分子間相互作用を強めた鉄(III)錯体[Fe(pap)₂](ClO₄)は、高スピン (HS) 状態と低スピン (LS) 状態の間で急激なスピン転移挙動を示し、不可能であると当時言われていた鉄(III)の光誘起スピン転移現象 (LIESST) を世界で初めて観測することに成功した。またアルキル長鎖を有する金属錯体は、その熱的振動やそれに伴う大きな構造相転移を金属錯体に組み込むことができる。アルキル長鎖を組み込んだコバルト(II)錯体[Co(C16-terpy)₂](BF₄)₂では、アルキル長鎖の熱運動による配位子場の変化を利用して、逆スピン転移現象の観測に世界で初めて成功した¹⁾。さらに従来の機能性材料に SCO 錯体独自のスイッチング機能を付加する事で、SCO のスイッチングに伴った多機能性金属錯体を開発することが出来る。金属錯体液晶である SCO 鉄(II)錯体[Fe(3C16-bzimpy)₂](BF₄)₂は、液晶相転移により誘起された SCO を示し、HS 状態の構造歪みに起因して S_mC*相を誘発させ、強誘電性の発現に成功した²⁾。また、配位子の置換基に極性フルオロベンゼン環を導入したコバルト(II)錯体[Co(FPh-terpy)₂](BPh₄)₂では、フルオロベンゼン環のフリップ-フロップ運動による強誘電性が発現した。フルオロベンゼン環の分子運動は、コバルト(II)錯体において LS 状態の不安定化につながり、SCO 挙動を誘発することも明らかとなった³⁾。

1) S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7126.

2) R. Akiyoshi, Y. Hirota, D. Kosumi, M. Tsutsumi, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 5843.

3) R. Akiyoshi, Y. Komatsumaru, M. Donoshita, S. Dekura, Y. Yoshida, H. Kitagawa, Y. Kitagawa, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12717.