電子移動型金属錯体の創出と磁気電気物性制御

関根良博*

Construction of Coordination Metal Complex Exhibiting Electron Transfer and Control of the Magnetic and Electric Property

Yoshihiro SEKINE*

The development of functional compounds exhibiting external-stimulus-induced intramolecular electron transfers is one of the key themes in the field of materials science. In this study, the new cyanide-bridged metal complexes have been synthesized, and investigated their electronic and magnetic property. The temperature-dependent single-crystal X-ray structural analyses and magnetic data revealed that the intra-molecular electron transfers between metal ions are promoted by temperature variation with the spin-state changes between diamagnetic and paramagnetic states.

1. 研究の背景と目的

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、分子における構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸 物性の発現のみならず、外部刺激に応答することで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.分子性化合物、特に金属錯体は、配位子の分子設計によりスピン状態・ 酸化還元状態の制御が可能であり、さらに構造的・電子的柔軟性に基づく特異的な外場応答性を示すことから、有用な 物質群といえる.また、電荷移動錯体は、電子ドナーアクセプター(DA)分子間の電荷移動に伴い電子や磁気スピンが相 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.さらに、酸化還元電位を精密に設計することで熱や光、ゲ スト分子吸脱着などの外部刺激により DA 間電子移動を制御し、電子状態変化により多重安定性の創出が可能である[1]. DA 型錯体は、これまでに電子の非局在化や多段階酸化還元、量子磁性/バルク磁性について研究されてきた[2].一方 で、従来までの電子移動は DA 間の局所的な電気双極子モーメント変化を引き起こすのみであり、特異な電気的物性の開 拓、例えば外部刺激で制御される強誘電現象や極性機能を示す物質群の創出には至っていない.

応募者もまた,鉄-テトラオキソレンからなる二次元格子が温度変化及び結晶溶媒の吸脱着に伴い分子内電子移動を示し,低温で量子磁石として振る舞うことを見出した[3][4][5]. 一方でDA型錯体の分野においては,外部刺激に応答する電子移動系の合成法に着目した研究が主流であり,電子移動の方向制御や極性機能の制御といった特異な電気的性質に関しては未開拓であった.本研究では,外場応答性電子移動を示す新規電子DA化合物の創出を目的とした.

2. 実験結果および考察

電子 DA 化合物における外場応答性電子移動の発現は、DA ユニット間での酸化還元電位差によって決まる. 分子間相 互作用が十分に強固な場合、刺激応答性分子は急峻な相転移挙動を示すが、電子移動型刺激応答性分子は、しばしば対 イオンや結晶溶媒との共結晶化によってさまざまな分子パッキングを構築することで、相転移挙動が失活または不完全 になることが多い. そこで本研究では、刺激応答性分子の構築とともに、DA ユニットの結晶格子内集積制御が可能であ るか、また外場応答性にどのような影響を与えるかについて明らかにする必要があると考えた. シアン化物イオン架橋 金属多核錯体は、金属イオン間における特異な電子的・磁気的相互作用に基づいて興味深い機能性を示す. そこで、本 研究では、シアン化物イオン架橋からなる金属錯体において、シンプルな系として最小ユニット数である二核錯体の構 築を試みた. 外部摂動に伴う電子移動の創出は、電子供与部位と電子受容部位との間の酸化還元電位や HOMO/LUMO エネ ルギー差が近接した分子設計が鍵である. 酸化還元電位の調整が可能な電子 DA ユニットを用いた分子設計に基づいて、 実験を行った.

2024年3月12日 受理 *豊田理研スカラー 熊本大学大学院先導機構 本研究では、柔軟な電子状態を示す外場応答性金属錯体の創出を 目指し、金属イオン間での電子移動を示す新規金属錯体の設計に着 手した. DA ユニットの組み合わせとして、遷移金属イオンである鉄 及びコバルトイオンからなるシアノ錯体に取り組んだ. これら鉄イ オンおよびコバルトイオンはそれぞれ酸化還元活性であり、電子 DA ユニットとみなすことができる. まず錯形成能を有する錯体配位子 として、鉄のトリシアノ錯体(NBu₄) [Fe (CN)₃(L1)](L1 : 三座配位子)を



図1 [CoFe]における電子移動に伴う電子状態変化.

合成した. コバルトの2価の金属ソースに五座配位子L2,鉄錯体配位子を有機溶媒中で混合し,自然濃縮することで赤 色板状結晶1([CoFe(CN)₃(L1)(L2)](C10₄))を得た. 単結晶X線構造解析の結果,シアン化物イオン(CN-)によって異種金 属イオンが架橋された二核錯体CoFeであり、1価のカチオン性錯イオンであることが分かった. このことから、最小の DA ユニットの構築に成功した. 金属イオンの電子状態・スピン状態は、金属イオン周りの配位結合長によって判別する ことができる. 類似の配位構造を有する結合長と比較した結果,得られた二核錯体1は298 Kにおいて、Fe(III)-LS お よびCo(II)-HS (LS = 低スピン状態, HS = 高スピン状態)であることが明らかとなった(図1). しかしながら、冷却に 伴う温度変化によって金属イオン周りの配位結合長は変化しなかったことから錯体ユニットの電子状態は変わらず、目 的としていた外場誘起分子内電子移動を示さないことが分かった. 温度依存磁気測定の結果,1 は低温においても常磁 性のままであり、分子内電子移動を示さなかったことから、外場応答性を示さない分子である. そこで、結晶内におけ る CoFe ユニットの配列制御に着目した.

錯体1の分子構造に着目すると、CoFeユニットは非配位の末端CN基を2つ有しており、水素結合アクセプター部位と
みなすことができる. 錯体1を基に水素結合ドナー部位として働く有機分子との共結晶化によりDAユニットの配列制御
を行い、外場応答性への影響について調査した. その結果、同形構造の錯体3が単離され、構造解析の温度依存測定を
行ったところ、高温(298 K)と低温(110 K)では金属イオン周りの配位結合長が変化し、CoFeイオンの電子状態が変化し
た(低温:Fe(II)-LSおよびCo(III)-LS)ことが明らかとなった. 温度依存磁化率測定の結果、*T*_{1/2} = 290 K より高温域
では常磁性状態、温度以下では反磁性を示し、分子内電子移動が生じていることが分かった.

さらに、CoFe 二核錯体を構成する配位子L1の化学修飾により置換基を導入し、錯形成反応させることで、錯体1と同形構造の錯体2の単離に成功し、有機分子を用いて自己集積化させることで3と同様の集積構造体4が得られた. 錯体2は電子移動を示さなかったのに対して、錯体4では $T_{1/2}$ = 355 K で相転移を示すことが分かった.

本実験の結果,外部刺激応答性を持たない非活性ユニット1を分子配列制御し,結晶内で集積化させることで,柔軟 な電子状態を示す外場応答性分子の構築に成功した.これは、1への集積化方法によって、CoFe 二核ユニットの外場応 答性が活性化されたことを示唆している.さらに、その電子移動温度 *T*_{1/2}は配位子 L1 の置換基の化学修飾により制御す ることが可能であり(錯体 4),同形構造の化合物 2 よりも高温での電子移動を実現したことから、分子の化学修飾によ って任意の温度でのスイッチング挙動を示す分子構築の指針を得ることができた. 錯体 3,4 における *T*_{1/2}の違いは Fe, Co イオンの酸化還元電位差の違いによって理解することができる.

3. 今後の研究計画

本研究では、温度変化によって分子内電子移動を示すシアノ架橋金属錯体の創出を目指し、温度可変単結晶 X 線構造 解析および磁気測定から新たに外場応答性を示す金属錯体の構築に成功した.本研究における刺激応答型電子 DA の配列 制御によって得た知見を基に、さらに共結晶化の分子や対イオン、配位子を変えることで、様々な集積構造や配列様式 を有する DA ユニットの構築が可能であることが分かった.目的とする外場応答性を示す物質開拓に有用な分子設計方法 の指針を得ることができた.また、分子設計を変更することで、光刺激に伴う電子移動制御・発現についても検討して いく.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し、新たな分子性錯体の開発を進めていく.

REFERENCES

- 1) O. Sato, Nat. Chem., 21 (2016) 644-646.
- 2) J. S. Miller, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 3266-3296.
- 3) J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami and H. Miyasaka, Angew. Chem. Int. Ed., 57 (2018) 12043-12047.
- 4) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, H. Sato, W. Kosaka and H. Miyasaka, Chem. Sci., 11 (2020) 3610-3618.
- 5) Y. Sekine, J. Chen, N. Eguchi and H. Miyasaka, Chem. Commun., 56 (2020) 10867-10870.