

外場応答性分子結晶の開発

九大先導研

○佐藤治

Functional Molecular Crystals with Switchable Physical Properties

○Osamu Sato

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

The design and synthesis of novel molecular compounds with physical properties that can be controlled via external stimuli have attracted considerable attention. We have reported several dynamic molecular crystals with switchable physical properties. Moreover, we have recently succeeded in synthesizing several functional compounds of which the magnetization and polarization can be switched via charge transfer processes. A typical example is the CrCo heterometallic dinuclear complex $[(Cr(SS-cth))(Co(RR-cth))(\mu-dhbq)](PF_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone). The CrCo complex exhibits thermally-induced charge transfer between the metal and ligands, following this reaction: $Co^{III-LS}-dhbq^{3-}-Cr^{III} \rightleftharpoons Co^{II-HS}-dhbq^{2-}-Cr^{III}$ (LS = low spin, HS = high spin), which involves changes in the molecule's dipole moment. Since the CrCo complexes are designed to be oriented in the same direction within the crystal via chiral ligands, intramolecular charge transfer causes the polarization to switch at the crystal level. This polarization switching could also be induced by incident photons. Changes in polarization are normally mediated by ion displacement, whereas the polarization switching in the CrCo complex is realized via charge transfer.

【序】

生体系で見られるような、外場に応答し機能が可逆にスイッチする動的な分子集合システムを開発することは物質科学における現在の重要な研究課題の一つである。我々は、電子移動、スピン転移、プロトン移動、分子構造・配向変化を利用した様々な外場応答性分子機能材料を開発している(Fig. 1)[1-2]。本講演では温度、及び光誘起電子移動に基づく分極制御を中心に、我々の研究室の最近の研究成果について紹介する[3]。

【方法】

電子移動による分極制御を達成するために、原子価異性錯体に着目した。原子価異性錯体は温度変化により金属配位子間電子移動を示すことが知られている。我々は、温度変化、及び光照射により分子レベルで分極がスイッチする複核[CoCo]錯体を報告している。今回は、結晶レベルでの分極スイッチを実現するために、複核[CrCo]錯体

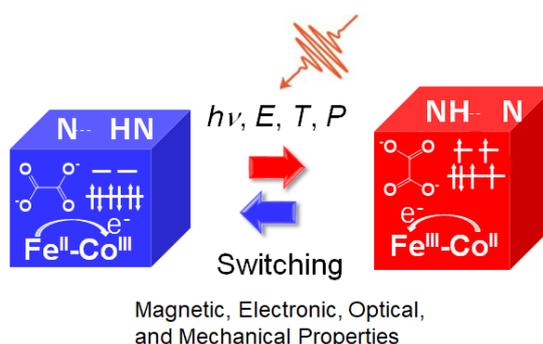


Fig. 1. Functional molecular crystals with switchable physical properties

$[(Cr(SS-cth))(Co(RR-cth))(\mu-dhbq)](PF_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)の合成とその配向制御を試みた。 $[CoCo]$ 錯体では配位子から金属への電子移動が二つの Co サイトのいずれにも可能であるのに対し、 $[CrCo]$ 錯体ではエネルギーレベルの高い Cr 側に電子が移動できないため、電子移動方向が一方向に規定される。従って、 $[CrCo]$ 錯体の配向を結晶中で同じ向きに揃えることにより、分極を結晶レベルでスイッチすることができる。 $[CrCo]$ 錯体の選択的合成は、キラル配位子を導入することにより実現した。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析により、 $[CrCo]$ 錯体が結晶中で同じ向きに配向していることが分かった。また、磁気特性の測定により、約 350K で分子内電子移動を伴う相転移を示すことが分かった(Fig. 2)。分子内電子移動は下記のように表せる(Fig. 3)。

$Co(III-LS)-dhbq^3-Cr(III) \rightleftharpoons Co(II-HS)-dhbq^2-Cr(III)$ (LS = low spin, HS = high spin)
また、量子化学計算 (共同研究) により、電子移動前後の $[CrCo]$ 錯体の双極子モーメントはそれぞれ約 0 デバイ、9 デバイと見積もることができた。これらのことは $[CrCo]$ 錯体が温度変化により結晶レベルで極性-非極性変換を起こすことを示している。また、室温における時間分解分光法 (共同研究) により、結晶の分極を光で超高速に制御できることが分かった。

分極スイッチはこれまで強誘電材料を用いて実現されてきた。強誘電体では一般にイオンが変位することによって分極が変化する。一方、本研究で開発した物質は分子内の電子移動が分極生成の源であり、光による高速な分極制御が可能である。

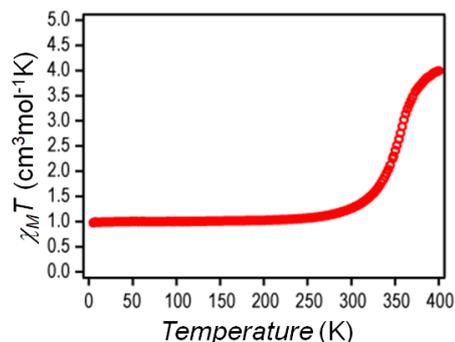


Fig. 2. Magnetic property of a $[CrCo]$ complex

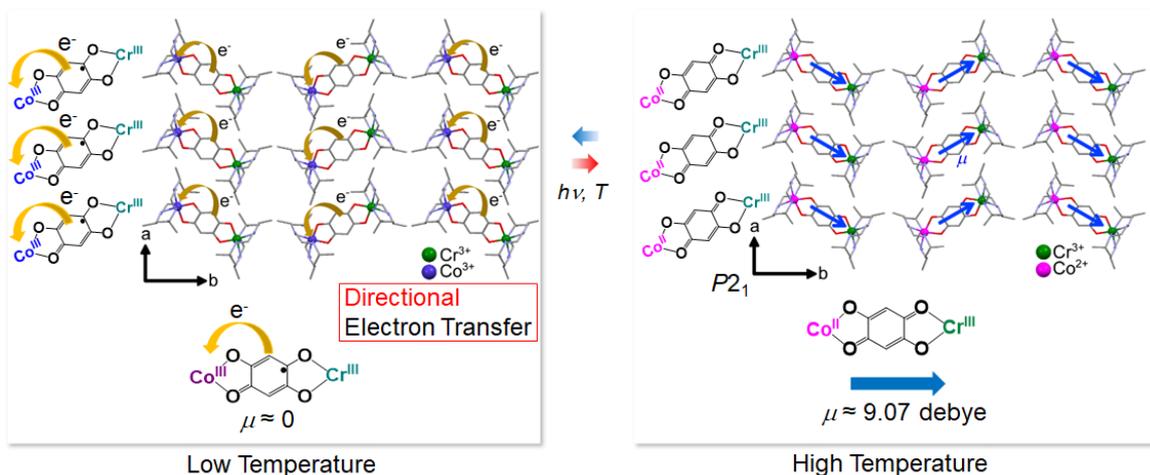


Fig. 3. Polarization switching via thermal- and photo-induced charge transfer

【参考文献】

- [1] Y.-S. Meng, O. Sato, and T. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed. in press*.
- [2] O. Sato, *Nature Chem.* **8**, 644-656 (2016).
- [3] S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14170-14173 (2016).