

キーワード

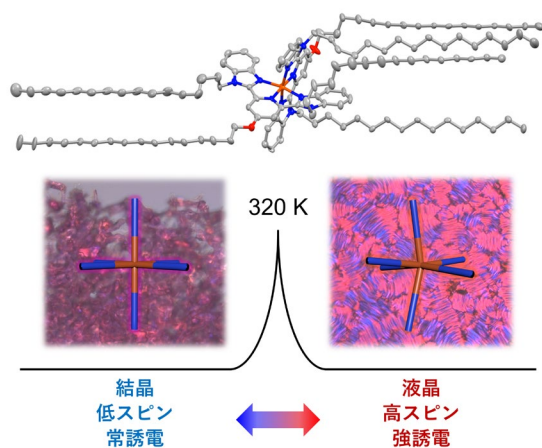
配位化合物、ソフトマテリアル、磁性、誘電性、半導体特性

Coordination compound, soft material, magnetic property, dielectric property, semiconductivity

研究内容

[1] 強誘電性スピントスオーバー錯体の開発

- 電場反転可能な自発分極を有する強誘電体材料は、不揮発性メモリや非線形光学材料への応用の観点から活発に研究が行われている。本研究では、金属錯体における強誘電特性に着目し、純粋な有機化合物や無機化合物では実現不可能な新しい強誘電体材料の創成を目指した。
- 本研究では、長鎖アルキル基を導入したスピントスオーバー (SCO) 錯体を合成した。本錯体は、結晶-液晶相転移に連動した SCO 現象を示し、高スピン状態 (液晶) において強誘電特性が観測された。種々の実験より、スピン状態変化に伴って生じる構造の歪みが強誘電特性の発現に寄与していることが明らかになった。本研究成果は、スピン状態変化を起源とする強誘電性金属錯体の初めての報告例であり、強誘電体材料開発のための新しい設計指針を与える。[1]

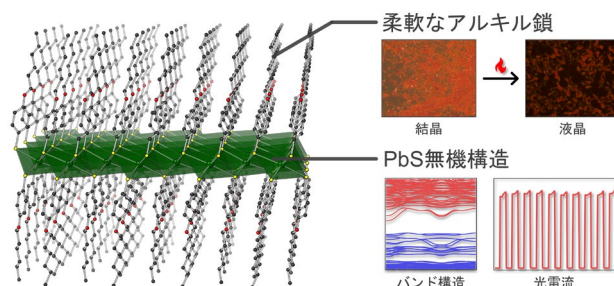


- 次に、極性回転構造を導入した SCO 錯体を合成した。極性回転部位の回転運動により電場反転可能な分極が生じ、また回転速度の変化に連動して中心金属のスピン状態が変化していた。本研究結果は、SCO 現象と強誘電特性の発現が連動した稀有な例である。[2]

[2] 硫黄を含む半導体配位高分子の合成

- 金属-有機構造体 (MOF) および配位高分子 (CP) は、2025 年のノーベル化学賞受賞にも象徴されるように、次世代の結晶性固体材料として注目を集めている。本研究では、優れた半導体特性の発現が期待される硫黄を配位原子とする CP (S-CP) に着目し、光電子デバイスへの応用を目指して、S-CP の系統的合成および物性評価を行った。

- まず Cd^{2+} とメトキシベンゼンチオール誘導体 (HSPhOMe) から成る 3 種の S-CP (KGF-29, 30, 31) を合成した。構造解析の結果、配位子上のメトキシ基の位置によって、集積様式が大きく異なっていた。特に、*p* 位にメトキシ基を有する KGF-31 では、三本の一次元鎖が硫黄間の相互作用により集合した構造を形成し、高い光伝導性および長いキャリア寿命を示すことがわかった。[3]
- 続いて、 Pb^{2+} イオンと HSPhOMe 配位子を用いて S-CP (KGF-32, 33, 34) を合成した。構造解析の結果、導入する置換基の位置に応じて、構造の次元性が変化することが明らかとなった。特に、*p* 位にメトキシ基を有する KGF-34 は二次元構造を形成しており、既報の MOF および CP の中で最も高い光伝導性を示した。[4]
- 続いて、KGF-34 の構造を基盤とし、柔軟な長鎖アルキル基を導入した。その結果、優れた半導体物性を維持しながら、液晶性や融解性を付与することに成功した。本成果は、これまで課題とされてきた MOF および CP の材料プロセッシングに革新を切り拓く。[5]



最近の業績

- "Ferroelectric metallomesogens composed of achiral spin crossover molecules", R. Akiyoshi *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5843-5848.
 - "Ferroelectric and Spin Crossover Behavior in a Cobalt(II) Compound Induced by Polar-Ligand-Substituent Motion", R. Akiyoshi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 12717-12722.
 - "Engineering of CdS-chain arrays assembled through S-S interactions in 1D semiconductive coordination polymers", R. Akiyoshi* *et al.*, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 1277-1280.
 - "Impact of substituent position on crystal structure and photoconductivity in 1D and 2D lead(II) benzenethiolate coordination polymers", R. Akiyoshi* *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 1958-1964.
 - "Meltable Semiconductive Lead-Thiolate Coordination Polymers with Long Alkyl Chains", R. Akiyoshi* *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, in press.
- 科学研究費 若手研究 (令和 7-9 年度)