

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05800

研究課題名(和文) 双安定性金属錯体をもちいたプロトン - 電子連動物性の探索

研究課題名(英文) Exploring proton-electron cooperative properties in bistable coordination compounds

研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA, Takuya)

筑波大学・数理工質系・准教授

研究者番号：00375411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：複数の安定状態を持つ双安定性金属錯体は、配位子の修飾や分子集合構造の制御によって、多彩な電子状態を精密に設計することができる。本研究では、プロトン応答性を双安定性金属錯体に導入し、電場による磁性変換や磁場による誘電性の制御を分子レベルでの精密設計によって達成することを目的として研究を進めた。異なるpKaの解離性プロトンを2つもつ非対称な平面性3座配位子をもちいて室温付近で急峻なスピントロニクスオーバー現象をしめす鉄(II)単核錯体を合成した。合成条件を変えることで、プロトン化状態や電子状態の異なる鉄錯体を全部で5種類単離に成功し、構造・磁性・電子状態を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱や光による物性変換は数多く報告されているが、プロトンに起因した双安定性の発現や電場応答性の研究は皆無であり、本研究の成果をもとに適切な分子選択・分子修飾を行うことで、プロトンの変位と連動した新しい外場応答性を持つ機能性分子材料を開発できると考えられる。これらの分子材料は、ナノサイエンス分野・分子エレクトロニクス分野におけるスイッチング素子や電子ペーパー、メモリ材料などへの応用が期待でき、近未来の高機能分子デバイス開発研究において重要な知見を与えるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：As for bistable molecules, which have multiple stable states, their various electronic states can be designed by modification of ligands and control of the structure of molecular assemblies. In this work, we aimed an achievement of control of permittivity by magnetic field and conversion of magnetism by electric field by the introduction of proton responsive properties into bistable coordination complexes. An iron(II) mononuclear complex with asymmetric planar tridentate ligand with dissociative protons which have different pKa. Five kinds of iron complexes, which have different proton- and electronic states, were synthesized by trial-and-error of synthetic conditions, and their structures, magnetic properties, and electronic states were investigated.

研究分野：錯体化学

キーワード：双安定性 磁性 プロトン 電子 誘電性 分子エレクトロニクス 鉄錯体 水素結合

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

双安定性金属錯体は、熱・光・圧力などの外場に応答し、複数の安定な電子状態間を可逆に変換できることから新しいエレクトロニクス材料としての応用が期待されている。このような双安定性金属錯体は配位子場や構造を制御して構築され、様々な化合物が報告されている。高スピン-低スピンの双安定性を示す鉄(II)スピン平衡(SCO)錯体は、分子設計・合成が容易であり、顕著な色調・磁性・構造変化を示すため古くから研究が行われ、近年ではこの双安定性を電気伝導性などの他の物性と関連させる研究や、分子エレクトロニクスを目指し基板上で単分子の物性変換を行う研究が進められている。このような分子は記録材料や表示素子などの機能性分子としての応用が期待されているが、電場に対する応答性の検討や誘電性の観点から物性探索した研究はほとんどなく、精密な分子設計によって新しい物性変換を行うことは、分子性機能材料としての可能性を広げると考えられる。

外場応答性分子の研究では、熱・光・圧力・ゲスト分子誘起物性変換が達成されているが、電場または磁場誘起物性変換は未踏領域であるといえる。分子の電場応答性を考えると絶縁体の場合には誘電物性が挙げられるが、誘電性が他の電子物性に強く関連した分子は皆無である。分子の磁場応答に関しては、スピユニットを組み上げて磁性体を構築するものが良く知られているが、磁場を引き金とした電子状態の劇的な変換に基づく物性変換(光物性・誘電性)は達成されていない。一方、無機材料ではマルチフェロイック物質が知られている。マルチフェロイック物質でみられる電気磁気効果は特異な非対称磁気構造に起因するものであり、分子系で合理的に発現させるためには磁気・分極構造の精密設計が必要である。強誘電体は電場に応答して分極が反転する。近年、有機分子の電荷移動相互作用や水素結合に起因する新しい水素結合型強誘電体共結晶が報告され、分子の性質を利用した新しいエレクトロニクス材料開発研究が精力的に進められている。

以上のような研究背景を踏まえ、本研究は水素結合型有機強誘電体共結晶の設計概念を参考に、双安定性金属錯体の電子状態をプロトンの動的挙動と関連させた新しい物性変換機構を探索することを目的として、解離性プロトンをもつ双安定性錯体の開発と物性解明および、プロトンドナー/アクセプター複合体の構築に関して研究を進めた。

2. 研究の目的

本研究では、双安定性金属錯体の電子状態をプロトンの動的挙動と関連させた新しい物性変換機構をもつ分子性化合物を開発することを目的として研究を行った。具体的には、水素結合可能なプロトンをもつ双安定性錯体を設計・合成し、水素結合可能な適切な分子と組み合わせることで、プロトンドナー/アクセプター対を形成させることで、結晶状態で顕著な電場応答性をもつ錯体分子システムを構築することを最終目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究課題では、以下の2つの内容について研究を進めた。

- (1) 水素結合部位を持つスピン平衡錯体ユニットの構築・物性測定と分子最適化
- (2) 水素結合ネットワークの構築と各種外場応答性の検討

(1)については、適度な温度領域で明確にスピン転移する水素結合部位を持つスピン平衡錯体を選択する必要があり、これまでの報告例を参考に、ベンズイミダゾール、ピリジン、ピラゾール部位をもつ配位子をもちいた鉄錯体の合成を行い、置換基の導入なども検討し、適切な分子系の探索を行った。合成した鉄錯体に関しては、分子構造を決定し、磁気特性について調べた。

(2)については、 pK_a を考慮したプロトンドナー/アクセプターの組み合わせについて検討し、水素結合可能な解離性プロトンを持つスピン平衡錯体と、様々な水素結合可能な有機分子を複合化させて結晶化を行い、水素結合ネットワークをもつ化合物の構築を行った。

4. 研究成果

本研究では異なる複数の pK_a のブレンステッド酸/塩基部位をもつ4種の新規非対称三座配位子 H_2L^R ($H_2L^H = 2\text{-}[5\text{-}(\text{phenyl})\text{-}1\text{H-pyrazole-}3\text{-yl}] 6\text{-benzimidazole pyridine}$; $H_2L^{Me} = 2\text{-}[5\text{-}(4\text{-methylphenyl-phenyl})\text{-}1\text{H-pyrazole-}3\text{-yl}] 6\text{-benzimidazole pyridine}$; $H_2L^{Me3} = 2\text{-}[5\text{-}(2,4,6\text{-trimethylphenyl-phenyl})\text{-}1\text{H-pyrazole-}3\text{-yl}] 6\text{-benzimidazole pyridine}$; $H_2L^{Me5} = 2\text{-}[5\text{-}(2,3,4,5,6\text{-pentamethylphenyl-phenyl})\text{-}1\text{H-pyrazole-}3\text{-yl}] 6\text{-benzimidazole pyridine}$) を合成し、鉄単核錯体を合成し、鉄イオンの電子状態について調べた。

配位子は元素分析、および NMR より同定した。 H_2L^R と $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ を 1 : 2 の割合で反応させ、貧溶媒を拡散させることで、四種類の錯体 $[Fe^II(H_2L^R)_2](BF_4)_2 \cdot x(\text{solv.})$ (**1** ($R = H$)), **2** ($R = Me$)), **3** ($R = Me_3$)), **4** ($R = Me_5$)) を赤色単結晶として単離した。単結晶構造解析の結果、全て一つの鉄イオンに配位子が二つ配位した単核錯体であることがわかった。四箇所のブレンステッド酸塩基部位は全てプロトン付加していた。これらの錯体の温度依存磁化率測定を行ったところ、錯体 **1** において 250 K 付近で急峻な磁化率の増加が観測された。温度可変単結晶 X 線構造解析およびメスバウアースペクトルの測定結果から、この磁化率変化は鉄二価低スピン ($S = 0$) から高スピン ($S = 2$) への SCO によるものであることが明らかとなった。一方、錯体 **2** および **3** においてはなだらかなスピクロスオーバー挙動が観測され、錯体 **4** は全温度領域で高スピン

状態をとることが明らかとなった。

プロトン数の異なる錯体の単離を目指し、塩基や金属塩を変えて合成を試みた。まず錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_2](\text{BF}_4)_2$ 錯体 (錯体 **1A**) をエタノールと 1,2-ジクロロメタン混合溶媒中に溶解させ、アンモニア蒸気をゆっくりと拡散させることで、鉄二価の二脱プロトン化中性錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2]$ (**1B**) を暗紫色針状結晶として単離した。また H_2L と $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をメタノール中で攪拌することによって一脱プロトン化錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})](\text{BF}_4)\text{Cl}$ (**1C**) を、トリエチルアミン存在下で攪拌することにより三脱プロトン化中性錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{L}^{\text{H}})]$ (**1D**) を、 NaOH 存在下で攪拌することにより四脱プロトン化アニオン性錯体 $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}\}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{H}})_2]$ (**1E**) をそれぞれオレンジ色ブロック状結晶、緑色板状結晶、青色板状結晶として単離した。単結晶構造解析および元素分析の結果、全て鉄イオン一つと配位子二つからなる単核錯体であり、ブレンステッド酸/塩基部位に付加しているプロトン数が異なっていることが明らかとなった。

錯体 **1B**, **1C**, **1D** および **1E** に関して、SQUID による温度依存磁化率測定を行った。**1B** は 350 K 以下ではほぼ反磁性であり、350 K 以上で緩やかな $\chi_{\text{m}}T$ 値の上昇が見られ、スピン平衡挙動を示していると考えられる。これは脱プロトン化に伴って $\text{Fe}(\text{II})$ イオンの配位子場エネルギーが変化し、LS 状態が安定化されていることが示唆される。また **1C** に関して、 $\chi_{\text{m}}T$ 値はすべての温度範囲で $4.4 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ を示した。この値は、 $\text{Fe}(\text{II})\text{HS}$ のスピンオンリー値 $4.2 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ と良い一致を示す。一方、**1D** および **1E** はすべての測定温度領域で $\chi_{\text{m}}T = 0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ および $0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ をとり、これらの値は $\text{Fe}(\text{II})\text{LS}$ のスピンオンリー値に近い。これらの電子状態は単結晶 X 線構造解析、および ^{57}Fe メスバウアースペクトルでも確認した。ブレンステッド酸/塩基部位の脱プロトン化に伴い、低スピン状態が安定化されていることが示唆された。以上の結果から、錯体のブレンステッド酸/塩基部位を利用して、プロトン化状態が異なる錯体が単離でき、様々な電子状態をもつ鉄錯体を構築可能であることが明らかとなった。

また、錯体 **1A** とプロトンドナー/アクセプター分子の複合化についても検討を行った。プロトンドナー/アクセプターとして働く架橋性有機分子 H_2tmbpz (3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl) で連結した水素結合ネットワーク錯体 $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{H}})_2][\text{Fe}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})](\text{PF}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{tmbpz}$ を得、構造解析によって分子構造を決定した。構造解析の結果、1つの鉄錯体に対して2つの H_2tmbpz が水素結合しており H_2tmbpz は隣接錯体間のベンズイミダゾール部位とピラゾール部位を連結していた。2では2つの鉄錯体に対して1つの H_2tmbpz が水分子を介して水素結合しており、ピラゾール部位間を連結していた。鉄イオンの電子状態は、両錯体とも 100 K で二価 LS と帰属された。

プロトン駆動による電子状態変換を行うためには、より適切な pKa をもつ分子同士のネットワーク構造構築が必要不可欠である。本研究で得られた知見をもとに、分子設計を行うことで、新規な外場応答性を示す機能性分子材料の開発が可能となると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 17件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kojima Takahiko, Ogishima Fumiya, Nishibu Takahisa, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Okajima Toshihiro, Nozawa Shunsuke, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 57
2. 論文標題 Intermediate-Spin Iron(III) Complexes Having a Redox-Noninnocent Macrocyclic Tetraamido Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9683 ~ 9695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 47
2. 論文標題 Pre-programmed self-assembly of polynuclear clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7384 ~ 7394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00822A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Kumamaru Rina, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 47
2. 論文標題 Cobalt complexes with redox-active anthraquinone-type ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7804 ~ 7811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00586A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Miyamoto Haruka, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 47
2. 論文標題 Two-electron redox-active tricyano iron(ii) complex with 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine as a building block for coordination polymers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13402 ~ 13407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT02315H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Sato Yamato, Tachibana Minami, Sato Hiroki, Matsumoto Takuto, Sagayama Hajime, Kumai Reiji, Murakami Youichi, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 57
2. 論文標題 Carboxylic Acid Functionalized Spin-Crossover Iron(II) Grids for Tunable Switching and Hybrid Electrode Fabrication	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14013 ~ 14017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nihei Masayuki, Ida Hiromichi, Nibe Takayuki, Moeljadi Adhitya Mangala Putra, Trinh Quang Thang, Hirao Hajime, Ishizaki Manabu, Kurihara Masato, Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 140
2. 論文標題 Ferrihydrite Particle Encapsulated within a Molecular Organic Cage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17753 ~ 17759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b10957	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Li Zhao-Yang, Dai Jing-Wei, Damjanovic Marko, Shiga Takuya, Wang Jin-Hua, Zhao Jia, Oshio Hiroki, Yamashita Masahiro, Bu Xian-He	4. 巻 58
2. 論文標題 Structure Switching and Modulation of the Magnetic Properties in Diarylethene-Bridged Metallosupramolecular Compounds by Controlled Coordination-Driven Self-Assembly	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 4339 ~ 4344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201900789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Saiki Ryo, Miyamoto Haruka, Sagayama Hajime, Kumai Reiji, Newton Graham N., Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 48
2. 論文標題 Substituent dependence on the spin crossover behaviour of mononuclear Fe(II) complexes with asymmetric tridentate ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3231 ~ 3236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00204A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Saiki Ryo, Akiyama Lisa, Kumai Reiji, Natke Dominik, Renz Franz, Cameron Jamie M., Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 58
2. 論文標題 A Bronsted-Ligand-Based Iron Complex as a Molecular Switch with Five Accessible States	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5658 ~ 5662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201900909	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Saiki Ryo, Yoshida Norifumi, Hoshino Norihisa, Newton Graham N., Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 46
2. 論文標題 An Antiferromagnetically Coupled Heterometal Cu6Fe Wheel	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1197 ~ 1199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kuramochi Satoshi, Shiga Takuya, Cameron Jamie, Newton Graham, Oshio Hiroki	4. 巻 5
2. 論文標題 Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Composites Incorporating an Fe(II) Spin Crossover Complex and Polyoxometalates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 48 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics5030048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Maria Jose Heras Ojea, Moya A. Hay, Giacomo Cioncoloni, Gavin A. Craig, Claire Wilson, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, Mark D. Symes, Mark Murrie	4. 巻 46
2. 論文標題 Ligand-directed synthesis of {MnIII5} twisted bow-ties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 11201 ~ 11207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT02430D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kojima Takahiko, Ogishima Fumiya, Nishibu Takahisa, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Okajima Toshihiro, Nozawa Shunsuke, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 57
2. 論文標題 Intermediate-Spin Iron(III) Complexes Having a Redox-Noninnocent Macrocyclic Tetraamido Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 ASAP
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Ishikawa Daisuke, Tachibana Minami, Saiki Ryo, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 485
2. 論文標題 Spin crossover behavior of a tetranuclear iron(II) grid complex with a hydroxyl-group functionalized multidentate ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 16 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2019.03.101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Titi Abderrahim, Shiga Takuya, Oshio Hiroki, Touzani Rachid, Hammouti Belkheir, Mouslim Messali, Warad Ismail	4. 巻 1199
2. 論文標題 Synthesis of novel Cl ₂ Co ₄ L ₆ cluster using 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole (LH) ligand: Crystal structure, spectral, thermal, Hirschfeld surface analysis and catalytic oxidation evaluation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 126995 ~ 126995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2019.126995	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Okawa Natsumi, Oshio Hiroki	4. 巻 48
2. 論文標題 A triple-triangle cluster derived from a simple tridentate ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 17437 ~ 17440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT03232K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Titi Abderrahim, Messali Mouslim, Alqurashy Bakhet A., Touzani Rachid, Shiga Takuya, Oshio Hiroki, Fettouhi Mohammed, Rajabi Mehdi, Almalki Faisal A., Ben Hadda Taibi	4. 巻 1205
2. 論文標題 Synthesis, characterization, X-Ray crystal study and bioactivities of pyrazole derivatives: Identification of antitumor, antifungal and antibacterial pharmacophore sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 127625 ~ 127625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2019.127625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Kumamaru Rina, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 49
2. 論文標題 Heteroleptic iron(ii) complexes with naphthoquinone-type ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1485 ~ 1491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03946e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shiga Takuya, Nojiri Hiroyuki, Oshio Hiroki	4. 巻 59
2. 論文標題 A Ferromagnetically Coupled Octanuclear Manganese(III) Cluster: A Single-Molecule Magnet with a Spin Ground State of S = 16	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4163 ~ 4166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 立花 美奈水、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 グリッド型スピン平衡錯体の集積化を目指した新規鉄錯体の合成と物性
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya SHIGA, Hiroki OSHIO
2. 発表標題 Spin Crossover Iron(II) Grid Complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Multi-Response Bistability in Chiral Metal Complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo SAIKI, Lisa AKIYAMA, Takuya SHIGA, Franz RENZ, Hiroki OSHIO
2. 発表標題 Electronic state conversions of iron complexes with Bronsted acid and base
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Haruka MIYAMOTO, Takuya SHIGA, Graham N. NEWTON, Hiroki OSHIO
2. 発表標題 A redox-active tricyano iron(II) complex with 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine as a building block for coordination polymers
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大川 夏実、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 酸性プロトンをもつスピン平衡鉄(II)錯体の電子状態に関する研究
3. 学会等名 2017日本放射化学会年会 第61回放射化学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐伯 亮、秋山 リサ、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 ブレンステッド酸配位子を持つ鉄錯体の脱プロトンによる電子状態制御
3. 学会等名 2017日本放射化学会年会 第61回放射化学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 仁部 孝行、井田 博道、二瓶 雅之、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 有機ナノケージ分子に包接されたフェリハイドライト粒子の合成
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo Saiki, Lisa Akiyama, Takuya Shiga, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Electronic state conversions of iron complexes with Bronsted acid and base
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Xiaoli Lin, Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Self-assembly of heterometallic coordination cages based on a tripodic metalloligand
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮本 晴佳、佐伯 亮、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 メリディオナルな配位様式をもつトリシアノ錯体の合成と集積化
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中原 涼平、WEI Rong-Jia、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 プロトン応答性を持つシアン化物イオン架橋多核錯体に関する研究
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Hiroki Oshio
2. 発表標題 A Cyanide-bridged Hexagonal Prism [FeCo] Cage with an Encapsulated DABCO Molecule
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 立花 美奈水、添田 皓輝、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 オキソ架橋鉄二核錯体の磁氣的相互作用に関する研究
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大川 夏実、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 二塩基酸三座配位子をもつスピン平衡鉄(II)錯体の電子状態に関する研究
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮本 晴佳、佐伯 亮、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 メリディオナルな配位様式をもつトリシアノ錯体の合成と集積化
3. 学会等名 「第3回TIA光・量子計測シンポジウム」光・量子が繋ぐTIA計測連携 ~新しい科学と産業の創成をめざして~
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 立花 美奈水、添田 皓輝、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 オキソ架橋鉄二核錯体の磁氣的相互作用に関する研究
3. 学会等名 「第3回TIA光・量子計測シンポジウム」光・量子が繋ぐTIA計測連携 ~新しい科学と産業の創成をめざして~
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo SAIKI, Haruka MIYAMOTO, Takuya SHIGA, Hiroki OSHIO
2. 発表標題 Spin crossover iron complexes with Bronsted acid/base
3. 学会等名 第98日本化学会春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Shiga, Graham N. Newton, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Self-assembly of polynuclear clusters with rigid multidentate bridging ligands
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学大学院数理物質科学研究科 無機合成研究室 http://www.chem.tsukuba.ac.jp/~nihei_lab/index.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考