

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K19088

研究課題名(和文)電場誘起高効率物性変換システムの構築

研究課題名(英文)Molecular systems with external field induced state conversions

研究代表者

大塩 寛紀(Oshio, Hiroki)

筑波大学・数理解物質系(名誉教授)・名誉教授

研究者番号：60176865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はスピncrossオーバー(SCO)や電子移動(ET)を示す金属錯体において外場誘起電子状態変換が制御可能な分子システムを構築することを目的とした。

1)二塩基酸配位子をもつSCO錯体を合成し、配位子のプロトン化によりスピン状態が変換可能であることを示した。2)シアニドイオン架橋混合原子価錯体を合成し、分子間相互作用が電子移動に伴う金属イオンの配位構造の変化にストレスを生むことで外場誘起相転移温度が大きく異なることを実証した。3)二次元SCO錯体において、SCOと架橋配位子中のピラゾール基の回転が結合することでSCOと誘電応答が結合した系を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属酸化物は強い電子相関に基づく強磁性・強誘電・電気伝導性を示し、これら物性を光・電場・磁場で制御するマルチフェロイックシステムが実現しつつある。一方、分子性化合物においては柔軟な構造・電子状態をもつにもかかわらず、その酸化状態・スピン状態の組合せに基づく光物性・磁性・電氣的性質が強く結合する系は極めて少なく、高効率で高速な物性変換分子システムの構築が必要である。本研究では、スピncrossオーバー錯体や混合原子価錯体集合体に、配位子のプロトン脱離・付加や分子間相互作用の導入により、将来の分子デバイスの基盤となる高度な物性変換システムシステムを構築することができた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to construct spin crossover (SCO) and mixed valence (ET) complexes showing the external field-induced electronic state conversion.

(1) SCO complexes with di-basic/acid ligands were synthesized, and it was shown that the protonation of the ligands could convert the spin state. (2) Cyanide ion-bridged mixed-valence complexes were synthesized. The complexes exhibited that the intermolecular interactions produce stresses on the coordination structure, resulting in significant differences in the external field-induced phase transition temperature. (3) In two-dimensional SCO complexes, we realized a system in which the SCO and the dielectric response are coupled by the coupling between the SCO and the rotation of the pyrazole group in the bridging ligand.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 分子磁性 外場応答性分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無機化合物では、例えば金属酸化物は強い電子相関に基づく強磁性・強誘電・電気伝導性を示し、これら物性を光・電場・磁場で制御するマルチフェロイックシステムが実現しつつある。しかし、分子性化合物においては、柔軟な構造・電子状態をもつにもかかわらず、その酸化状態・スピン状態の組合せに基づく光物性・磁性・電氣的性質が強く結合する系は極めて少ない。また、既報の光や熱による電子状態変換分子システムは、その量子収率が低く、変換速度が遅いため、これら分子機能を分子デバイスへ応用・展開するには、より高効率で高速な物性変換分子システムの構築が必要である。

2. 研究の目的

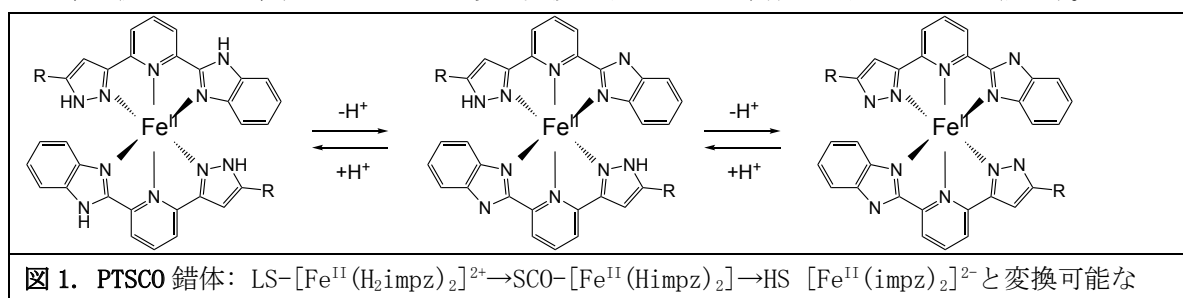
本研究では、スピントロニクス(SCO)錯体や金属間電子移動を示す混合原子価錯体(MV)において、配位子のプロトン脱離・付加や水素結合・ π - π スタックによる分子間相互作用を利用することで、金属錯体の電子状態を制御し高効率に外場誘起電子状態変換可能な分子システムを構築することで、次世代分子デバイスの礎を作ることを目的とした。

3. 研究の方法

物質の物理機能・化学機能には「電子を活性化し、それらが演じる舞台」が必要である。本研究では温度・光でスピン状態が変わるスピントロニクス(SCO)錯体と分子内(あるいは分子間)で電子移動する混合原子価金属錯体(MV)を、水素結合で集積化し、配位子間のプロトン移動により物質の磁氣的性質・電氣的性が変換可能な舞台を創る。

1-1. プロトン共役スピントロニクス(SCO)錯体

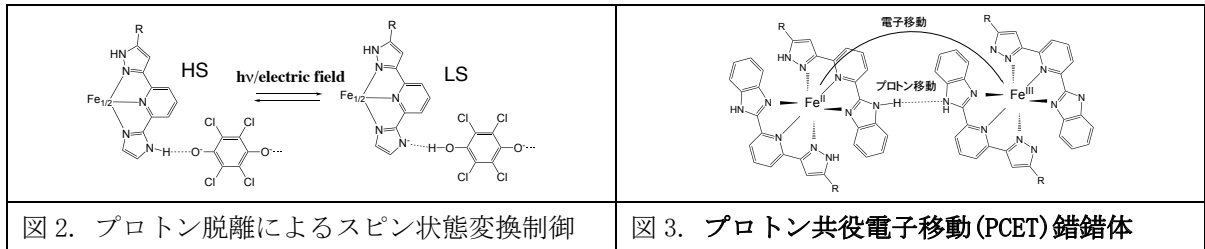
適当な配位子場をもつFeやCo錯体は、温度により低スピン(LS)から高スピン状態(HS)へと変化するスピントロニクス(SCO)錯体となり、その磁気挙動は配位子の僅かな電子状態変化に敏感である。そこで、pKaが異なる二塩基酸配位子($H_2impzR = R$ -substituted 2-imidazole-6-pyrazol-pyridine)をもつSCO錯体($[Fe^{II}(H_2impzR)_2]^{2+}$)を合成する。本錯体は、配位子のプロトン化(脱プロトン化)によりスピン状態変換可能なPTSCO錯体ユニットである(図1)。



さらに、SCO錯体ユニットと有機酸([HL])あるいは塩基([L⁻])を水素結合で集積($[Fe^{II}(Himpz)] [L] \rightleftharpoons [Fe^{II}(impz)] [HL]$)することで、プロトン移動とスピン状態変換が結合した系の構築を目指す(図2)。

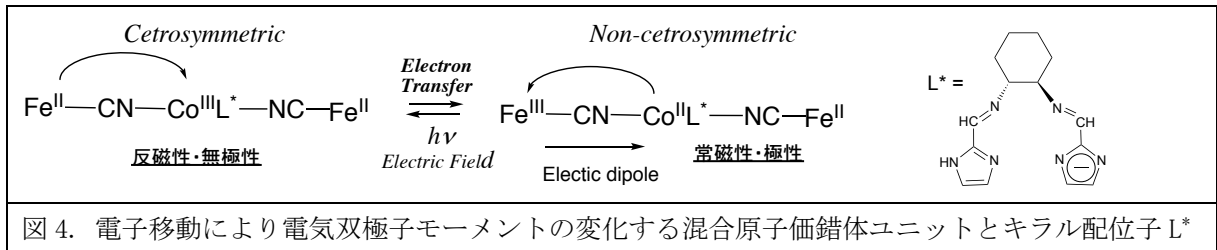
1-2. プロトン共役電子移動(PCET)錯体

PTSCO錯体ユニット $[Fe^{II}(H_2impzR)_2]^{2+}$ および脱プロトン体を、酸化体 $[Fe^{III}(H_2impzR)_2]^+$ やその脱プロトン体と組み合わせたプロトン共役電子移動(PCET)錯体($[Fe^{II}(H_2impzR)_2][Fe^{III}(impzR)_2]$ や $[Fe^{II}(HimpzR)_2][Fe^{III}(HimpzR)_2]$)を合成する(図3)。ここでは、プロトン移動と電子移動が結合することで、電場や光で駆動する電子状態変換システムを構築する。



1-3. 混合原子価錯体集合体の合成と電場・光による磁氣的性質と電氣的性質の変換

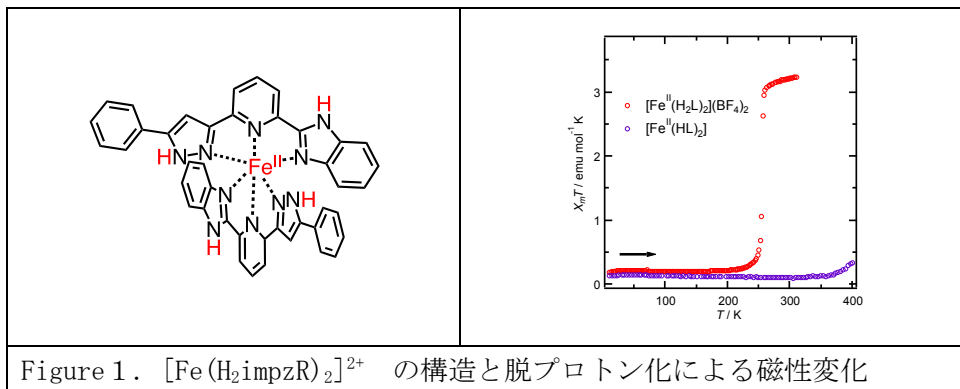
シアン化物イオン架橋混合原子価錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}]$ は、熱・光により電子移動を伴うスピン状態変換 (ETCST = Electron Transfer coupled spin transition) を示す。本研究では、ETCST により分子の電気双極子が変化するような(磁氣的性質と電氣的性質が結合したユニット)を構築する。具体的には、シアン化物イオン架橋混合原子価錯体ユニット $[\text{Fe}(\text{II})\text{Co}(\text{III})\text{L}^*\text{Fe}(\text{II})]$ (L^* :キラル配位子)を用い、分子内電子移動 ($\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$) によるスピン状態と電気双極子変化が結合した物質系の構築を目指した。さらに、磁性と電氣的性質が強く結合した系において、外場誘起電子移動による[反磁性:無極性] \rightleftharpoons [常磁性:強誘電] 変換可能なフェロエレクトリック分子システムを構築する。



4. 研究成果

スピントスオーバー (SCO) や電子移動 (ET) を示す金属錯体において、分子内および分子間相互作用を導入することで外場誘起電子状態変換が制御可能な分子システムを構築することを目的とした。

1) プロトン共役 SCO 錯体の合成: 二塩基酸配位子をもつ SCO 錯体 ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{impzR})_2]^{2+}$) を合成し、金属イオンの酸化数の違いによる磁気挙動を調べることで、配位子のプロトン化(脱プロトン化)によりスピン状態が変換可能であることを確認した (Figure 1)。さらに、プロトン共役で結合した混合原子価 SCO 錯体集合体を合成を試みたが結晶化に至らず、今後の課題として残った (Angew Chem. 2019 年発表済)。



2) 混合原子価錯体における外場応答性機能制御: シアン化物イオン架橋混合原子価錯体

$\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PzTp})(\text{CN})_3]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpq})_2]\}_2(\text{X}_2)$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{OTf}$ $\text{PzTp}=\text{tetrakis}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$, $\text{dpq}=\text{dipyrido}[3,2-d':2',3'-f']\text{quinoxaline}$) を合成した。本錯体における分子間 $\pi\pi$ 相互作用は電子移動に伴う金属イオンの配位構造の変化にストレスを生じ、外場誘起相転移温度が大きく異なることを実証した (Figure 2) (Angew. Chem. 2019 年発表)。

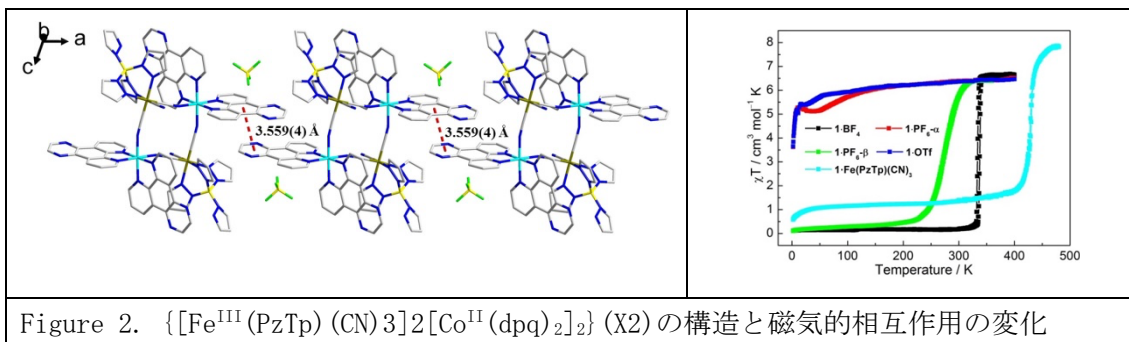


Figure 2. $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PzTp})(\text{CN})_3]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpq})_2]\}_2(\text{X}_2)$ の構造と磁気的相互作用の変化

3) 分子内回転する架橋配位子で二次元に集合化した SCO 錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpa})][(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_2$ において、SCO と 架橋配位子中のピラゾール基の配位子内回転が結合することで SCO と誘電応答が結合した系を実現した。(Angew. Chem. 2021 年発表)

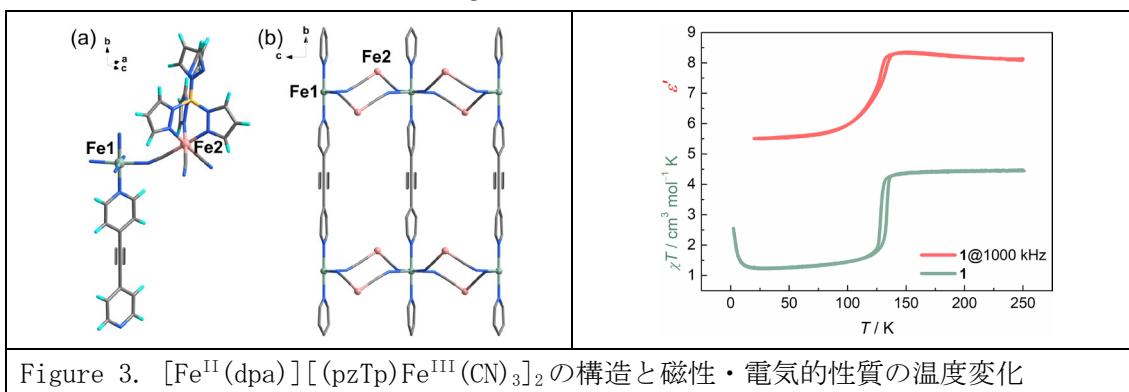


Figure 3. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpa})][(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_2$ の構造と磁性・電気的性質の温度変化

4) 機能性分子をデバイスとして利用するには、できるだけ高い温度で機能発現することが重要になる。本研究では基底状態と準安定状態の Gibbs 自由エネルギー変化を分子間相互作用により大きくすることを目的として、分子間 $\pi\pi$ 相互作用を積極的に導入したパイ系配位子をもつシアン化物イオン架橋混合原子価 1 次元錯体 ($\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]\}$ ($\text{L} = 4\text{-}[(1E)\text{-}2\text{-phenyldiazenyl}]\text{pyridine}$ および $4\text{-}(2\text{-phenylethynyl})$) を合成した。本錯体では、分子間の強い $\pi\pi$ 相互作用により光誘起により生じた準安定状態が 130K まで安定化することを実証した (Figure 4)。(投稿準備中)。

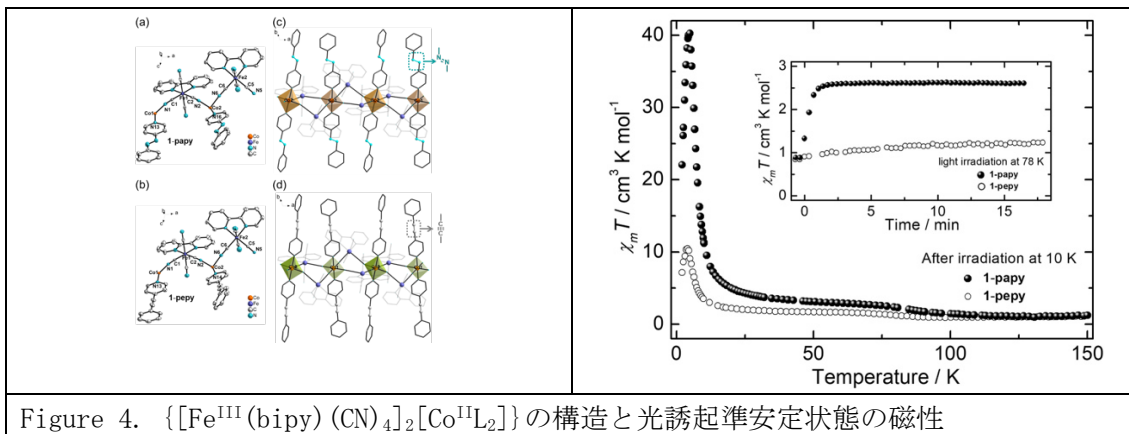


Figure 4. $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]\}$ の構造と光誘起準安定状態の磁性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 13件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nian-Tao Yao, Dr. Liang Zhao, Cheng Yi, Qiang Liu, Prof. Ya-Ming Li, Dr. Yin-Shan Meng, Hiroki Oshio, Tao Liu	4. 巻 61
2. 論文標題 Manipulating Selective Metal-to-Metal Electron Transfer to Achieve Multi-Phase Transitions in an Asymmetric [Fe ₂ Co]-Assembled Mixed-Valence Chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.hem.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202115367	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 Takuya Shiga, Minami Tachibana, Hiroki Oshio and Masayuki Nihei	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of a Ru(II) Complex with a Naphthoquinone-Annulated Imidazole Ligand Exhibiting Proton-Responsive Redox and Luminescent Behavior	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 24-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Cheng-Qi Jiao, Yin-Shan Meng, Yang Yu, Wen-Jing Jiang, Wen Wen, Hiroki Oshio, Yi Luo, Chun-Ying Duan, Tao Liu	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of Intermolecular Interactions on Metal-to-Metal Charge Transfer: A Combined Experimental and Theoretical Investigation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 17009-17015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Takuya Shiga, Rina Kumamaru, Graham N. Newton, Hiroki Oshio	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 Trans.	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) なし	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 Takuya Shiga, Natsumi Okawa, Hiroki Oshio	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 Trans	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) なし	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 Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Hiroki Oshio	4. 巻 59
2. 論文標題 A Ferromagnetically Coupled Octanuclear Manganese(III) Cluster: A Single-Molecule Magnet with a Spin Ground State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	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) なし	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 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 Brensted-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, 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 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 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 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 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, 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 Cameron Jamie M., Fujimoto Satomi, Wei Rong-Jia, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 47
2. 論文標題 Post-functionalization of a photoactive hybrid polyoxotungstate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 10590 ~ 10594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01253A	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

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Charge transfer interactions in molecular magnetism
3. 学会等名 12th European School on Molecular Nanoscience and 7th Workshop on 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Metal complexes with multi accessible electronic states
3. 学会等名 The fourth Chinese Conference of Molecular Magnetism Symposium on the Frontiers of Molecular Magnetism in China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

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 M. Nihei, Y. Yanai, M. Kato, H. Oshio
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (国際学会)
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 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (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 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (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 Brensted acid and base
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (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 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 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 D. Natke, M. Nihei, H. Oshio, F. Renz
2. 発表標題 Control of Electron Transition in a Cyanide-Bridged [Co ₂ Fe ₂] Square Complex by a Bifunctional Hydrogen Donor
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Takayama, M. Kato, M. Nihei, H. Oshio
2. 発表標題 Hydrogen Bond Networks Constructed by a Cyanide-Bridged Tetranuclear Complex
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大塩寛紀	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 170
3. 書名 分子磁性	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	大谷 亮 (Ryo Ohtani) (30733729)	九州大学・理学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------