

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410065

研究課題名(和文) グリッド型分子の物性変換機能を利用した分子素子の開発

研究課題名(英文) Development of molecular units based on grid type molecules with switching properties

研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA, Takuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00375411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000 円

研究成果の概要(和文)：自己組織化によって構築できるグリッド分子をもちいて、電気化学的な操作やその他の外場によって、多くの安定状態をとりうる分子素子を開発することを目的として研究を進めた。銅イオンと鉄イオンを含む反応溶液をもちい、種々の合成条件を検討することで[3×3]グリッド型構造を持つ銅-鉄錯体[Cu₈Fe]を得、単結晶構造解析によって構造を決定した。この錯体の電気化学的測定の結果、5段の可逆な酸化還元波を示すことがわかった。この錯体の還元体・酸化体も合成し、それぞれの構造・磁性・分光学的測定を行い、スピン状態を決定した。

研究成果の概要(英文)：Development of molecular units, which shows multistable electronic states controlled by electrochemical and magnetic field, is very important for future molecular electronics. In this work, [3x3] type grid molecules including copper and iron ions were synthesized and their magnetic and electrochemical properties were investigated. These complexes showed five-step reversible redox processes. Oxidized and reduced species were isolated and their optical and magnetic properties were studied.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子素子 磁気化学 電気化学 超分子化学 多核錯体 混合原子価錯体 グリッド型分子 双安定性

1. 研究開始当初の背景

外場によって物性が変化する分子をもちいたナノサイズの分子エレクトロニクス技術は次世代エレクトロニクス産業を担う分野として期待されている。これまでに分子の物性変換能を利用したスイッチング分子の研究は様々な化合物系で行われてきた。例えば、スピנקロスオーバー錯体は金属イオンの電子状態が配位子場によって可逆に変化する性質を持っており、温度・圧力・光などの外場によって色・磁性・構造が変化する分子素子である。外場によって物性変化する分子系は近年様々なものが報告されており、Co-カテコール系の原子価揺動やシアン化物イオン架橋鉄-コバルト錯体などでみられる電荷移動に伴うスピン転移現象などが挙げられる。多核錯体系で物性変換機能が発現するものが見出されているが、現状では2つの状態を行き来する物性がほとんどであり、多段階のスイッチング機能発現は実現困難であった。そこで本研究では、自己組織化によって構築できるグリッド分子をもちいて、電気化学的な操作やその他の外場によって、多くの安定状態をとりうる分子素子を開発することを目的とした。

これまでにグリッド型分子やらせん型分子はLehnらやThompsonらが報告しているが、柔軟性が高い配位子や等価な配位環境を提供する配位子をもちいており、すべての金属イオンが六配位八面体構造をもち、等価であるため、外場に誘起された顕著な物性変換能を示す報告はなされていない。本研究では、比較的堅固で2座・3座・2座の配位環境をもつ配位子をもちいて、配位構造の異なる金属イオンを規則的な配列で集積化し、これまでにない多彩な物性変換能をもつ集積型錯体の構築を行うことを目的とする。

2. 研究の目的

本研究では、自己組織化によって構築できるグリッド分子をもちいて、電気化学的な操作やその他の外場によって、多くの安定状態をとりうる分子素子の開発を目的とした。特に[3×3]グリッド型分子に着目し、様々な金属イオンを含む一連のグリッド型錯体を構築し、外部刺激によって数多くの安定状態をもつ分子素子の開発を目指す。

3. 研究の方法

これまでに合成したコバルト9核および銅9核[3×3]グリッド型錯体の知見をもとに、合成段階において各種金属イオンを混合した状態で合成を行い、異種金属イオンを選択的に配列したグリッド型錯体の構築を行い、得られた錯体の電気化学的性質および磁気的性質の評価を行うことで、多彩な電子状態を持つ多核グリッド型分子を構築することとした。

4. 研究成果

銅イオンと鉄イオンを含む反応溶液をもちい、種々の合成条件を検討することで[3×3]グリッド型構造を持つ銅-鉄錯体[Cu₃Fe]を得、単結晶構造解析によって構造を決定した。金属イオンの配位構造および磁気測定から金属イオンの配置・電子状態を決定した。Fe(II)イオンはグリッド分子の中心に位置し低スピン状態をとり、グリッドの4つの辺にはCu(II)が位置し、残りの4つの頂点のうち対角にある2つの金属イオンがCu(I)イオン、2つがCu(II)イオンであることがわかった。この錯体の電気化学的測定の結果、5段の可逆な酸化還元波を示すことがわかった。この錯体の2電子還元体、2電子酸化体、3電子酸化体を電解合成によって得、それぞれの構造・磁性・分光学的測定を行い、スピン状態を決定した。磁気測定の結果、金属イオン間には反強磁性的相互作用が働いていることが明らかとなった。また、3電子酸化体はCu(II)₂Fe(III)の状態であり、Fe(III)イオンは低スピン状態をとるが、室温以上で高スピンに転移することがわかった。

これらの錯体の他に、中心の金属イオンをCo(II)やNi(II)に置換したものも合成に成功し、電気化学的性質・磁気的性質について詳細に調べ、類似構造を持つ多核錯体において多彩な電子状態の実現に成功した。これら一連の異種金属多核錯体の電子状態に関する研究は分子素子としての展開を考える上で重要な分子設計指針を与えるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 16 件）

- (1) A. Wachi, Y. Kudo, A. Kanesaka, H. Nishikawa, T. Shiga, H. Oshio, M. Chikamatsu, R. Azumi, "Organic Field-Effect Transistor Based on Paramagnetic Cu(II) Neutral Complexes Coordinated by Schiff Base-Type TTF Ligands", *Polyhedron*, **2017**, *in press*. DOI: 10.1016/j.poly.2017.03.006. 査読有
- (2) K. Mitsumoto, J. M. Cameron, R. J. Wei, H. Nishikawa, T. Shiga, M. Nihei, G. N. Newton, H. Oshio, "A Multi-redox Responsive Cyanometalate-based Metallogel", *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 1502-1506. DOI: 10.1002/chem.201605542. 査読有
- (3) R. J. Wei, T. Shiga, G. N. Newton, D. Robinson, S. Takeda, H. Oshio, "A Cyanide-Bridged Magnetically Switchable Cage with Encapsulated Water Molecules", *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 12114-12117. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02306. 査読有
- (4) R. J. Wei, R. Nakahara, J. M. Cameron, G. N. Newton, T. Shiga, H. Sagayama, R.

Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, "Solvent-induced on/off switching of intramolecular electron transfer in a cyanide-bridged trigonal bipyramidal complex", *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 17104-17107. DOI: 10.1039/C6DT03416K. 査読有

(5) T. Sakurai, R. Saiki, R. J. Wei, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Oxalate-bridged heterometallic chains with monocationic dabco derivatives", *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 16182-16189. **(Back Cover)** DOI: 10.1039/C6DT02955H. 査読有

(6) G. N. Newton, N. Hoshino, T. Matsumoto, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, Y. Furukawa, H. Oshio, "Studies on the Magnetic Ground State of a Spin Mobius Strip", *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14205-14212. **(Very Important Paper, Inside Back Cover)** DOI: 10.1002/chem.201602439. 査読有

(7) T. Matsumoto, Y. Sato, T. Shiga, H. Oshio, "Planar copper and nickel triangles with a guanidine-derived ligand", *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 725-730. DOI: 10.1039/c5qi00085h. 査読有

(8) X. Cheng, Q. Yang, C. Gao, B. -W. Wang, T. Shiga, H. Oshio, Z. -M. Wang, S. Gao, "Thermal and light induced spin crossover behavior of a dinuclear Fe(II) compound", *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 11282-11285. DOI: 10.1039/c5dt01755f. 査読有

(9) H. Ida, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Syntheses, structures and magnetism of mixed-valence Mn₁₉ and Mn₂₁ complexes supported by alkylamine-based alkoxo-bridging ligands", *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 538-543. DOI: 10.1039/C5QI00013K. 査読有

(10) H. Sato, M. Yamaguchi, T. Onuki, M. Noguchi, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Pentanuclear and Octanuclear Manganese Helices", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, *2015*, 2193-2198. **(Cover Picture)** DOI: 10.1002/ejic.201500096. 査読有

(11) S. Kuramochi, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Structure and Magnetic Properties of a Sulfate-bridged Tetracosanuclear Manganese Cluster", *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 746-748. DOI: 10.1246/cl.150132. 査読有

(12) S. Terashima, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Planar trinuclear complexes with linear arrays of metal ions", *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 125-128. DOI: 10.1039/C4QI00172A. 査読有

(13) T. Shiga, T. Tetsuka, K. Sakai, Y. Sekine, M. Nihei, G. N. Newton, H. Oshio, "Cyanide-bridged decanuclear cobalt-iron

cage", *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5899-5901. DOI: 10.1021/ic500964m. 査読有

(14) T. Matsumoto, G. N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, "Programmable spin-state switching in a mixed valence spin-crossover iron grid", *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3865/1-3865/8. DOI: 10.1038/ncomms4865. 査読有

(15) S. Kuramochi, G. N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Complex with a Flexible Bridging Ligand", *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1222-1223. DOI: 10.1246/cl.140261. 査読有

(16) T. Shiga, M. Kazuya, G. N. Newton, R. Inglis, E. Brechin, H. Oshio, "Chiral Single Chain Magnet: Helically Stacked [Mn^{III}₂Cu^{II}] Triangles", *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 4272-4274. DOI: 10.1021/ic5002418. 査読有

〔学会発表〕(計 42 件)

(1) 石川 大介、志賀 拓也、大塩 寛紀、「スピ平衡を示す鉄四核グリッド型錯体の置換基効果の研究」、第97日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県、日本)、2017年3月16日(木)~19日(日)

(2) 福田 くるみ、志賀 拓也、二瓶 雅之、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「トリフェニルアミン誘導体部位をもつルテニウム錯体のプロトン応答による電子状態変化の研究」、第97日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県、日本)、2017年3月17日(金)~19日(日)

(3) 倉持 達司、志賀 拓也、大塩 寛紀、「Development of composite materials incorporating functional complexes and polyoxometalates」、第97日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県、日本)、2017年3月17日(金)~19日(日)

(4) 佐藤 悠貴、志賀 拓也、大塩 寛紀、「Study on the [2 x 2] Ruthenium Grid-type Complex」、錯体化学会第66回討論会、福岡大学 七隈キャンパス (福岡県、日本)、2016年9月10日(土)~12日(月)

(5) 佐伯 亮、秋山 リサ、志賀 拓也、大塩 寛紀、「水素結合部位をもつスピ平衡鉄(II)錯体の双安定性」、錯体化学会第66回討論会、福岡大学 (福岡、日本) 2016年9月9日10日(土)~12日(月)

(6) 志賀 拓也、Graham N. Newton、二瓶 雅之、大塩 寛紀、「Electron-Transfer-Coupled Spin Transition of Cyanide-bridged Cage Complexes」、Post-ICMM Symposium: State of the Art in Bistable Magnetic Molecules、Fukuoka University, Fukuoka (日本)、2016年9月10日(土)

(7) Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N.

Newton, Sadamu Takeda, Hiroki Oshio, "Cyanide-Bridged Heterometallic Cage with Encapsulated Water Molecules", The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), Sendai International Center, Sendai (日本), 2016年9月4日(日)~8日(木)

(8) Ryohei Nakahara, Takuya Shiga, Rong-Jia Wei, Hiroki Oshio, "Cyanide-Bridged Heterometallic Trigonal Bipyramidal Complex", The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), Sendai International Center, Sendai (日本), 2016年9月4日(日)~8日(木)

(9) Takuya Shiga, Momoyo Yamaguchi, Norihumi Yoshida, Hiroki Oshio, "Hexa- and Tetranuclear 3d-4f Clusters with a Diketone Ligand", The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), Sendai International Center, Sendai (日本), 2016年9月4日(日)~8日(木)

(10) Takuya Shiga, Momoyo Yamaguchi, Norihumi Yoshida, Hiroki Oshio, "Hexa- and Tetranuclear 3d-4f Clusters with a Diketone Ligand", Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)), IMR Lecture Hall, Tohoku University, Sendai (日本), 2016年9月3日(土)

(11) Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Sadamu Takeda, Hiroki Oshio, "Cyanide-Bridged Heterometallic Cage with Encapsulated Water Molecules", Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)), IMR Lecture Hall, Tohoku University, Sendai (日本), 2016年9月3日(土)~4日(日)

(12) Ryohei Nakahara, Takuya Shiga, Rong-Jia Wei, Hiroki Oshio, "Cyanide-Bridged Heterometallic Trigonal Bipyramidal Complex", Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)), IMR Lecture Hall, Tohoku University, Sendai (日本), 2016年9月3日(土)~4日(日)

(13) 佐伯 亮、秋山 リサ、志賀 拓也、大塩 寛紀、「水素結合部位をもつスピン平衡鉄(II)錯体の双安定性」、錯体化学若手の会夏の学校2016、火の国ハイツ(熊本県、日本)、2016年8月6日(木)

(14) 大手 優人、志賀 拓也、大塩 寛紀、「シアン化物イオン架橋コバルト-鉄10核かご状錯体における電子移動共役スピン転移

挙動の研究」、第96日本化学会春季年会、2016年3月24日(木)~27日(日)

(15) Rong-jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, "Dynamics of a Motional Water Dimer Trapped inside a Magnetic Bistable Cobalt-Iron Cage", 第96日本化学会春季年会、2016年3月24日(木)~27日(日)

(16) Takuya Shiga, Hiroki Sato, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, "Self-assembly of coordination complexes with regular array of metal ions: Rings, helices, and grids", Pacificchem2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 2015年12月15日(火)~20日(日)

(17) Rong Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, "Synthesis and physical properties of a cyanide-bridged Fe-Co cage complex", Pacificchem2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 2015年12月15日(火)~20日(日)

(18) 佐伯 亮、Graham N. Newton、志賀 拓也、大塩 寛紀、「カチオン導入による新規MOFの合成とPost-Synthesis法による金属内包MOF構築の研究」、第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月13日(火)~15日(木)

(19) 白石 凌、北河 康隆、Graham N. Newton、志賀 拓也、大塩 寛紀、「ジチオオキサミド部位を有するNi多核錯体を用いた二酸化炭素還元の研究」、錯体化学会第65回討論会、2015年9月21日(月)~23日(水)

(20) 秋山 リサ、志賀 拓也、大塩 寛紀、「電場駆動スピン転移の発現を目指した新規鉄(II)錯体のスピン転移挙動の研究」、錯体化学会第65回討論会、2015年9月21日(月)~23日(水)

(21) Rong Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, "Synthesis and physical properties of a cyanide-bridged Fe-Co cage complex", 錯体化学会第65回討論会、2015年9月21日(月)~23日(水)

(22) 熊丸 莉奈、志賀 拓也、大塩 寛紀、「ナフトキノン骨格を有する多座配位子を用いた金属錯体の合成と性質」、錯体化学会第65回討論会、2015年9月21日(月)~23日(水)

(23) 佐藤 悠貴、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「ポリピリジン系多座配位子をもちいた鉄多核錯体の構造多様性」、錯体化学会第65回討論会、2015年9月21日(月)~23日(水)

(24) 倉持 達司、日下 心平、福井 智也、松崎 弘幸、古部 昭広、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「ハイブリッドPOMの光誘起電子移動による電荷分離状態に関する研究」、錯体化学会第65回討論会、2015

年 9 月 21 日 (月) ~ 23 日 (水)

(25) 佐藤 大和、志賀 拓也、大塩 寛紀、「機能拡張基を導入した鉄四核グリッド型錯体の合成と物性」、錯体化学会第 6 5 回討論会、2015 年 9 月 21 日 (月) ~ 23 日 (水)

(26) 大手 優人、志賀 拓也、大塩 寛紀、「双安定性発現を目指したキラルトリシアノ鉄錯体の合成と集積化」、錯体化学会第 6 5 回討論会、2015 年 9 月 21 日 (月) ~ 23 日 (水)

(27) 秋山 リサ、志賀 拓也、大塩 寛紀、「電場駆動スピン転移の発現を目指した鉄(II)錯体の研究」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(28) 石川 大介、志賀 拓也、大塩 寛紀、「巨大グリッド型錯体構築を目的とした多座配位子の合成と錯形成能の検討」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(29) 大手 優人、志賀 拓也、大塩 寛紀、「強い光・電場・磁気相関をもつ一次元鎖錯体開発の試み」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(30) 倉持 達司、日下 心平、福井 智也、松崎 弘幸、古部 昭広、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「一分子で複数の触媒活性をもつ新奇ハイブリッド POM の合成と触媒機能の研究」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(31) 佐藤 悠貴、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「多彩な電子状態をもつ異核金属[3×3]グリッド型錯体の構造と物性」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(32) 佐藤 大和、志賀 拓也、大塩 寛紀、「配位子に機能拡張基を導入した鉄四核グリッド型錯体の合成と物性」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(33) 白石 凌、Graham N. Newton、志賀 拓也、大塩 寛紀、「ジチオオキサミド部位を有する Ru-Ni-Ru 多核錯体を用いた二酸化炭素還元の研究」、錯体化学若手の会夏の学校 2015、2015 年 8 月 6 日 (木) ~ 8 月 8 日 (土)

(34) 佐藤 悠貴、山口 桃世、大貫 達也、野口 真央、Graham N. Newton、志賀 拓也、大塩 寛紀、“Syntheses, Structures and Physical Properties of Mn Helices”, 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5)、2015 年 7 月 12 日 (日) ~ 16 日 (木)

(35) 井田 博道、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、“Syntheses, structures and magnetism of high-nuclearity mixed-valence Mn₁₉ and Mn₂₁ complexes”, 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5)、2015 年 7 月 12 日 (日) ~ 16 日 (木)

(36) Rong Jia Wei、飯島 史周、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、“Synthesis

and Physical Properties of a Cyanide Bridged Fe-Co Chain Complex”, 第 95 日本化学会春季年会、2015 年 3 月 26 日 (木) ~ 29 日 (日)

(37) 佐藤 大和、松本 卓士、志賀 拓也、坂本 雅典、寺西 利治、熊井 玲児、大塩 寛紀、「カルボキシ基を導入した鉄四核グリッド型錯体の合成と物性」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 18 日 (木) ~ 20 日 (土)

(38) 白柳 花梨、関根 良博、二瓶 雅之、志賀 拓也、大塩 寛紀、「シアン化物イオン架橋鉄-コバルト環状四核錯体の一次元集積化」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 18 日 (木) ~ 20 日 (土)

(39) 佐藤 悠貴、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、「Co イオンを含む[2×2]、および[3×3]グリッド型錯体の構造と物性」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 18 日 (木) ~ 20 日 (土)

(40) 飯島 史周、志賀 拓也、熊井 玲児、大塩 寛紀、「単糖類をもちいた混合原子価[CoFe]一次元錯体の合成と物性」、錯体化学会第 6 4 回討論会、2014 年 9 月 18 日 (木) ~ 20 日 (土)

(41) 佐藤 悠貴、志賀 拓也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、“Redox Controlled Structures and Magnetic Properties of [3x3] Copper Grid-type Complexes”, 41st International Conference on Coordination Chemistry、2014 年 7 月 21 日 (月) ~ 25 日 (金)

(42) 志賀 拓也、高橋 智美、吉田 典史、星野 哲久、野尻 浩之、大塩 寛紀、“The stepped magnetization of assemblies of triangular copper units”, The 14th International Conference on Molecule-based Magnets、2014 年 7 月 5 日 (土) ~ 10 日 (木)

〔図書〕(計 2 件)

① 志賀 拓也 (分担)、「スピンが拓く分子磁性の新展開—設計から機能化まで」、CSJ カレントレビュー、2014

〔その他〕

ホームページ等

<http://nao.chem.tsukuba.ac.jp/oshio/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA, Takuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00375411