

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2016～2020

課題番号：16H06523

研究課題名(和文)非対称電子移動ユニットの集積による異方性電子機能の創出

研究課題名(英文)Creation of Anisotropic Electronic Functions Based on Assembling Asymmetric Electron Transfer Unit

研究代表者

二瓶 雅之(Nihei, Masayuki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：00359572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 47,400,000円

研究成果の概要(和文)：等価なレドックスサイト間の対称型電子移動と異なり、ヘテロな環境をもつレドックスサイト間の非対称型電子移動は比較的大きなエントロピー変化を示すとともに、レドックスサイトの特徴を反映した物性変化を伴う。本研究では、熱・光・化学刺激に誘起される指向性電子移動に基づく非対称性を示す電子系アシンメトリーユニットを構築し、水素結合や配位結合を利用した異方性集積化法の確立と、その集積構造に基づく機能の発現を目的とした。その結果、指向性電子移動の精密制御を可能とする一般的設計指針を確立するとともに、集積系における指向性電子・プロトン協奏現象に基づく対称性の破れなどの新たな物性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の動的対称性制御は、幾何構造の精密制御に基づくものがほとんどであった。これに対して、本研究で見出した非対称電子移動に基づく対称性の動的制御は、様々な外部刺激によって引き起こすことが可能であるとともに、極めて論理的に設計が可能である。さらに、本研究における対称性制御は固体状態、溶液中を問わず様々な場において可能と期待される。すなわち、動的対称性制御に基づく動的キラリティーに基づく新たな磁気・光学デバイス開発の基盤として、また基礎学術的な観点からも、その意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In contrast to the symmetric electron transfer between homo-redox sites, asymmetric electron transfer between hetero-redox sites associates large entropy change as well as significant physical property changes. This project aimed at creation of electronic asymmetry units exhibiting directional electron transfers induced by heat, light, and chemical stimuli. In addition, low-dimensional aggregates through hydrogen bonding interactions were synthesized to explore specific physical properties based on the low-dimensional electronic systems. As a result, versatile strategy to obtain directional electron transfer systems has been established. In addition, new physical properties such as symmetry breaking phase transitions have been achieved, which were originating from the directional and cooperative electron/proton transfers.

研究分野：錯体化学

キーワード：非対称 電子移動 多核錯体 磁性 スイッチング

### 1. 研究開始当初の背景

キラリティーと光や磁場との相互作用の解明は、生命のホモキラリティー獲得の起源に関わる極めて重要な研究課題である。また、空間と時間の双方で(反転)対称性が破れた物質は、磁気キラル二色性や非相反的方向二色性、強誘電性などの特異な物性を示すことから、新たな磁気・光学材料への応用の観点からも近年盛んに研究が行われている。このような研究においては、対称性の破れにより生ずる非対称性(アシンメトリー)を如何に制御するかが鍵となる。これまでの研究においては、幾何構造における静的対称性の制御や磁気双極子の磁場による対称性制御が主に行われてきたが、対称性を動的に変換可能な系については超分子的な手法を用いたものなど極めて限られていた。金属多核錯体における分子内電子移動は、わずかな摂動で電子配置を変えることが可能であり、物質の対称性を電子的な観点から変換できると期待できる。しかしながら、電子移動による電子配置変化をトリガーとした対称性制御に関しては未だ例が少ない。これは、電子移動の制御が極めて困難であることに加え、電子の非局在性に基づく電子移動と局在性に基づく対称性が本質的に二律背反の関係にあることによるものと考えられる。

### 2. 研究の目的

等価なレドックスサイト間の電子移動と異なり、ヘテロな環境をもつレドックスサイト間の電子移動は比較的大きなエントロピー変化を示すとともに、レドックスサイトの特徴を反映した物性変化を伴う。したがって、ヘテロサイト間の電子移動を自在に制御することが可能となれば、電子移動をトリガーとした対称性の制御やそれに基づく物性発現に極めて有用である。本研究は、熱・光・化学刺激に誘起される電子配置変化に基づく非対称性を示す電子系アシンメトリーユニットを構築し、水素結合や配位結合を利用した異方性集積化法の確立と、その集積構造に基づく機能の発現を目的とした。

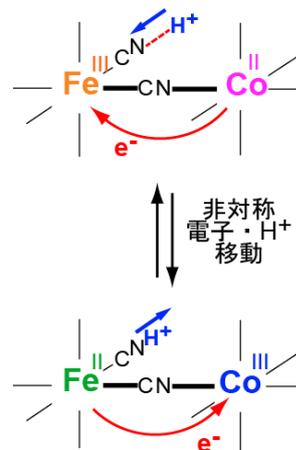


図1 非対称電子移動ユニット

### 3. 研究の方法

本研究では、図1に示すヘテロメタル金属イオンをシアン化物イオンで非対称架橋したユニットに着目した。このユニットは、金属イオン間の電子移動において大きなエントロピー変化を伴うため、可逆なエントロピー駆動電子移動が期待される。さらに、電子移動の方向(Fe→Co および Co→Fe)によって磁性やルイス塩基性などが大きく変化することから、非対称指向性電子移動による物性制御が期待される。本研究では、ユニット内の指向性電子移動の精密制御、およびそれらの異方性集積化の確立、さらにはその集積系における新たな機能の探索を目的とした。以下の2点に特に注力して研究を行った。

- (1) 非対称電子移動ユニットにおける指向性電子移動の精密制御
- (2) 非対称電子移動ユニットの集積化法の確立と機能探索

### 4. 研究成果

- (1) 非対称電子移動ユニットにおける指向性電子移動の精密制御
  - ・非対称電子移動平衡温度と酸化還元電位との相関解明

非対称電子移動の制御には、非対称二極小ポテンシャルのエネルギー差を論理的に設計・制御することが重要である。そこで、様々な周辺置換基を持つ一連の鉄・コバルト環状四核錯体を合成し、それらが示す分子内非対称電子移動を系統的に明らかにすることで、非対称電子移動の制御に資する設計指針の確立を行った。具体的には、異なる置換基を持つ一連の環状四核錯体  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{L}1)_2(\text{L}2)_4]^{2+}$  (L1, L2 = tp\*, tmphen (1), tp\*, dmphen (2), tp\*, dmtbpy (3), tp\*, tmphen (4), tp\* =

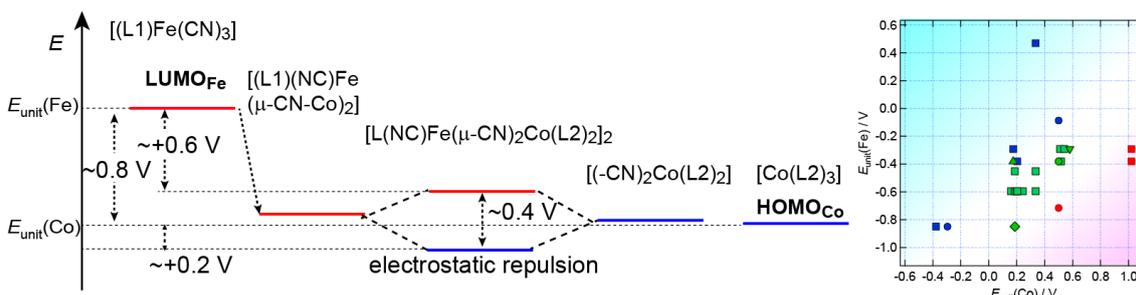


図2 非対称電子移動と各金属イオンの酸化還元電位(左)、および電子状態との相関プロット

hydro-tris(dimethylpyrazolyl)borate,  $tp'$  = hydrotris(methylpyrazolyl)borate,  $tmphen$  = tetramethylphenanthroline,  $dmphen$  = dimethylphenanthroline,  $dmtbpy$  = dimethoxybipyridine)を合成し、それらのエントロピー駆動分子内電子移動について検討した。その結果、溶液中における **1-4** の分子内電子移動温度は **2 (161 K) < 1 (175 K) < 3 (207 K) < 4 (247 K)** と見積もられ、置換基に強く依存した。エントロピー駆動分子内電子移動におけるギブス自由エネルギー差は、エントロピー変化がいずれの錯体においても大きな差がないと仮定すると、各金属イオンの酸化還元電位差に基づくエンタルピー変化と相関するものと考えられる。そこで、鉄およびコバルト錯体部位に対応する単核錯体の酸化還元電位の差を電子移動温度に対してプロットした結果、極めて良い一次の相関が得られた。これは、ユニットに対応する単核錯体の酸化還元電位を考慮することで、指向性電子移動を論理的に設計できることを示すものである。

・非対称電子移動系の一般的設計指針の確立

さらに、上記の知見を基に、我々が合成した一連の錯体のみならず、様々な幾何構造と核数をもつシアン化物イオン架橋鉄-コバルト多核錯体について各ユニットの酸化還元電位と電子状態との相関をプロットした結果、各酸化還元電位と電子状態には明確な相関が得られた(図 2 右)。ここで、環状四核錯体に限って検討すると、単核錯体ユニットの酸化還元電位差が約 0.8V の場合において、エントロピー駆動電子移動を示す錯体を得られることが分かった(図 2 左)。これは、架橋構造形成に伴う電子シフトとシアン化物イオンを介した静電反発の寄与によるものと考えられる。以上より、ユニットとなる単核錯体の酸化還元電位を基にした一般性の高い電子状態マップを作成することに成功し、指向性電子移動の制御・設計指針を提案した。

(2) 非対称電子移動ユニットの集積化法の確立と機能探索

・対称性の破れを伴う多重安定性の発現

非対称電子移動ユニットを異方性集積することで、電子配置の変化に基づく対称性制御と異方性電子機能の発現を目的とした。シアン化物イオン架橋混合原子価多核錯体は、熱や光などの外部刺激によって電子移動共役スピン転移(Electron Transfer Coupled Spin Transition = ETCST)を示す。我々はこれまで、シアン化物イオン架橋環状錯体 $[Co_2Fe_2]$ が溶液中でプロトン共役 ETCST 挙動を示すことを見出している。そこで、鉄コバルト環状四核錯体を水素結合アクセプター(HBA)として用い、各種水素結合ドナー(HBD)との DA 集積系の構築を行った。ピピリジンおよびトリスピラズリルポロハイドライドを補助配位子にもつ鉄コバルト環状四核錯体 $[Co_2Fe_2]$ は、環状四核コア平面の垂直方向に末端シアノ基を有することから、架橋性 HBA として機能することが期待される。 $[Co_2Fe_2]$ に対して HBD としてシアノフェノール(CP)を反応させた結果、1 : 2 DA 複合系 $[Co_2Fe_2] \cdot 2CP$ を得た。 $[Co_2Fe_2] \cdot 2CP$ の結晶中には結晶学的に独立な 2 種類の四核錯体カチオンが存在し、DA 間の水素結合と  $\pi$ スタックによる二次元シート構造を形成していた。磁化率測定の結果、 $[Co_2Fe_2] \cdot 2CP$ は特異な 3 段階相転移を示し、HT (2 HS) / IM1 (1LS and 1 HS) / IM2 (3 LS and 1 HS) / LT (2LS)で表される電子状態変化に基づくことが分かった。これは、四核錯体の電子状態変化に伴い DA 間の水素結合強度が変化することで、対称性の破れを伴う特異な中間相の安定化に起因する(図 3 左)。Fe(III)-Co(II)からなる HS 状態においては末端シアノ基のブレンステッド塩基性は弱い、指向性電子移動によって生じる Fe(II)-Co(III)においては塩基性が高まる。その結果、指向性のプロトン・電子の協奏的変位によって結晶中における対称性の破れが引き起こされたものと考えられる。

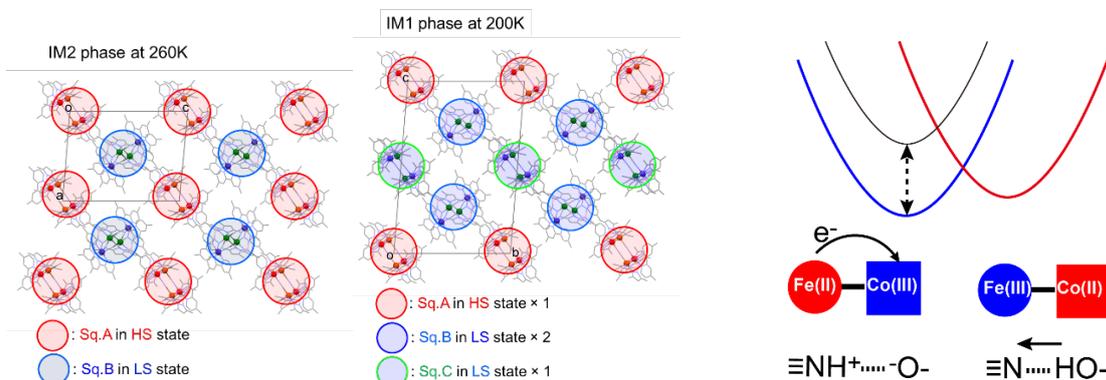


図 3 対称性の破れを伴う中間相の安定化(左)、および指向性プロトン・電子移動の模式図(右)

・非対称電子移動に伴う  $pK_a$  モジュレーション

一方、環状四核錯体 $[Co_2Fe_2]$ を直線架橋性 HBA として用い、非対称架橋型 HBD であるアミノ安息香酸(ABD)との反応を行った結果、ABD の水素結合二量体と $[Co_2Fe_2]$ からなる一次元集積系 $[Co_2Fe_2] \cdot 2ABD \cdot 4(BN) \cdot 2(i-PrOH)$  (BN: benzonitryl)が得られた(図 4 左)。本結晶は結晶溶媒として 4 つの BN および 2 つの  $i-PrOH$  分子を含み、脱溶媒に伴い Single-crystal-to-single-crystal 相転移を示すことが明らかになった。脱溶媒前後の結晶について構造解析を行った結果、DA 間の水素結

合様式に大きな変化が見られた。脱溶媒前(図4赤)においては、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ の末端シアノ基は ABD 二量体のアミノ基と弱い水素結合を形成することで、一次元集積構造をもつ。一方、脱溶媒後(図4青)においては、ABD 二量体中のカルボニル酸間の水素結合が消失し、それぞれ隣接する  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ の末端シアノ基とカルボン酸部位で新たに水素結合を形成していた。その結果、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ と ABD の DA 相互作用は、 $-\text{Fe}-\text{CN}\dots\text{H}_2\text{N}$ -からなる弱い水素結合から  $-\text{Fe}-\text{CN}\dots\text{HO}_2\text{C}$ -からなる比較的強い水素結合へと変化した。磁化率測定の結果、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]\cdot 2\text{ABD}$  の ETCST 挙動は溶媒脱離前後で大きく変化した。溶媒脱離前においては  $T_{1/2} = 180 \text{ K}$  で比較的緩やかな ETCST 挙動を示すのに対し、脱溶媒後は  $T_{1/2} = 240 \text{ K}$  で急激な ETCST 挙動を示した。これは、脱溶媒以後に  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ がカルボン酸と強い水素結合を形成することで、低スピン状態が安定化されたためと考えられる。脱溶媒後の結晶について温度可変 IR スペクトルを測定した結果、ETCST 挙動に伴う CN 伸縮振動ピークのシフトに伴い、カルボニル伸縮振動ピークが大きく低エネルギーシフトした(図4右)。これは、ETCST による  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ から  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}]$ への変化に伴い、カルボン酸との水素結合強度が増加することを示している。すなわち、分子内電子移動に伴い水素結合強度は顕著に変化し、HS ( $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ )と LS( $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}]$ )の  $\text{pK}_a$ 変化は約 1 と見積もられた。すなわち、鉄コバルト環状四核錯体は非対称ポテンシャルを動的に変化させることが可能な  $\text{pK}_a$  モジュレーターとして機能することを明らかにした。

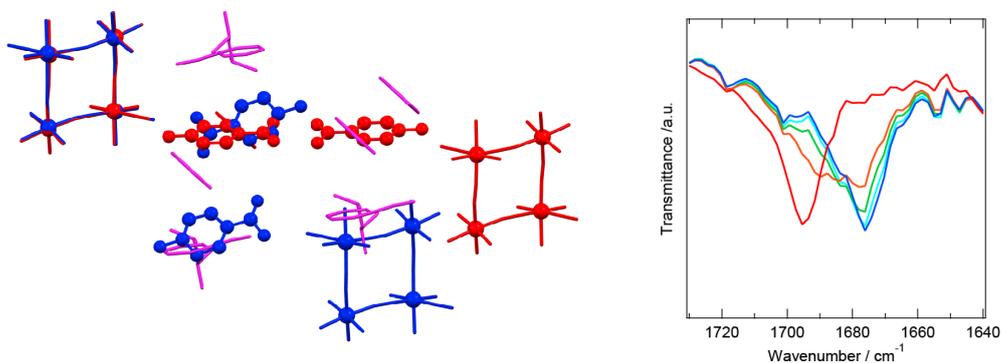


図4 単結晶単結晶相転移における構造変化(左)、および電子移動に伴う CO 伸縮振動変化(右)

・非対称電子移動をトリガーとした溶液中における凝集挙動

鉄コバルト環状四核錯体が  $\text{pK}_a$  モジュレーターとして機能することに着目し、溶液中における低次元集積構造の可逆変換について検討した。具体的には環状四核錯体の対アニオンとして脂質アニオンを導入することで低極性溶媒に可溶化し、架橋性 HBD の有無による溶液内構造の変化について検討した。その結果、架橋性 HBD が存在しない条件では四核錯体と脂質アニオンからなる特異な逆ベシクル構造を形成し、集積構造の形成に基づく電子移動温度の顕著な変化が見られた。一方、架橋性 HBD 存在下において検討した結果、指向性分子内電子移動に基づく  $\text{pK}_a$  変化をトリガーとした可逆な凝集挙動を示すことが示唆された。すなわち、環状四核錯体は溶液中において極めて大きな凝集構造の変換を示す分子内電子移動の指向性によって引き起こすことを見出した。

・非対称電子移動に基づく非対称レドックスエントロピー

鉄コバルト環状四核錯体は、可逆な二段階酸化および二段階還元挙動を示す。これらの酸化還元挙動におけるレドックスエントロピーが指向性電子移動によってどのように変化するかについて検討した。具体的には、酸化還元電位の温度依存性について電気化学測定によって検討した結果、指向性電子移動による電子状態の変化を境として、レドックスエントロピーの符号が変化することを見出した。これは、電子状態の変化に伴い酸化還元によるスピンエントロピー変化の符号が反転することに起因すると考えられる。すなわち、鉄コバルト環状四核錯体における指向性電子移動における非対称性が、レドックスエントロピーというマクロスコピックな物性にも非対称性を付与するといった結果を得た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 25件 / うち国際共著 20件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nihei Masayuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Molecular Prussian Blue Analogues: From Bulk to Molecules and Low-dimensional Aggregates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1206 ~ 1215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200428	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, Tachibana Minami, Oshio Hiroki, Nihei Masayuki	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 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9040024	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 Nihei Masayuki, Shiroyanagi Karin, Kato Marina, Takayama Ryo, Murakami Haruki, Kera Yosuke, Sekine Yoshihiro, Oshio Hiroki	4. 巻 58
2. 論文標題 Intramolecular Electron Transfers in a Series of [Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ] Tetranuclear Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11912 ~ 11919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00776	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 Nihei Masayuki, Yanai Yuta, Natke Dominik, Takayama Ryo, Kato Marina, Sekine Yoshihiro, Renz Franz, Oshio Hiroki	4. 巻 25
2. 論文標題 Solid State Hydrogen Bond Alterations in a [Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ] Complex with Bifunctional Hydrogen Bonding Donors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 7449 ~ 7452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901383	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, Yanai Yuta, Natke Dominik, Takayama Ryo, Kato Marina, Sekine Yoshihiro, Renz Franz, Oshio Hiroki	4. 巻 25
2. 論文標題 Solid State Hydrogen Bond Alterations in a [Co2Fe2] Complex with Bifunctional Hydrogen Bonding Donors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901383	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, 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 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, 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 Sekine Yoshihiro, Nihei Masayuki, Oshio Hiroki	4. 巻 23
2. 論文標題 Dimensionally Controlled Assembly of an External Stimuli-Responsive [Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ] Complex into Supramolecular Hydrogen-Bonded Networks	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 5193 ~ 5197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201605817	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 Cameron Jamie M., Fujimoto Satomi, Kastner Katharina, Wei Rong-Jia, Robinson David, Sans Victor, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 23
2. 論文標題 Orbital Engineering: Photoactivation of an Organofunctionalized Polyoxotungstate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 47 ~ 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201605021	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 Fujimoto Satomi, Cameron Jamie M., Wei Rong-Jia, Kastner Katharina, Robinson David, Sans Victor, Newton Graham N., Oshio Hiroki	4. 巻 56
2. 論文標題 A Simple Approach to the Visible-Light Photoactivation of Molecular Metal Oxides	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 12169 ~ 12177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b01499	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 Yang-Hui Luo, Masayuki Nihei, Gao-Ju Wen, Bai-Wang Sun, Hiroki Oshio	4. 巻 55
2. 論文標題 Ambient-Temperature Spin-State Switching Achieved by Protonation of the Amino Group in [Fe(H2Bpz2)2(bipy-NH2)]	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 8147-8152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b01193	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 Kiyotaka Mitsumoto, Jamie M. Cameron, Rong-Jia Wei, Hiroyuki Nishikawa, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, Graham N. Newton, Hiroki Oshio	4. 巻 23
2. 論文標題 A Multi-Redox Responsive Cyanometalate-Based Metallogel	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1502-1506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201605542	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 Masayuki Nihei, Yuta Yanai, I-Jui Hsu, Yoshihiro Sekine, Hiroki Oshio	4. 巻 56
2. 論文標題 Hydrogen-Bonded Cyanide-Bridged [Co2Fe2] Square Exhibiting Three-Step Spin Transition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 591-594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201610268	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 Graham N. Newton, Norihisa Hoshino, Takuto Matsumoto, Takuya Shiga, Motohiro Nakano, Hiroyuki Nojiri, Wolfgang Wernsdorfer, Yuji Furukawa, Hiroki Oshio	4. 巻 22
2. 論文標題 Studies on the Magnetic Ground State of a Spin Moebius Strip	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 14205-14212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201602439	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 Rong-Jia Wei, Ryohei Nakahara, Jamie M. Cameron, Graham. N. Newotn, Takuya Shiga, Hajime Sagayama, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Hiroki Oshio	4. 巻 45
2. 論文標題 Solvent-induced on/off switching of intramolecular electron transfer in a cyanide-bridged trigonal bipyramidal complex	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 16182-16189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c6dt03416k	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 Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, David Robinson, Sadamu Takeda, Hiroki Oshio	4. 巻 55
2. 論文標題 A Cyanide-Bridged Magnetically Switchable Cage with Encapsulated Water Molecules	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 12114-12117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b02306	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 Takahiro Sakurai, Ryo Saiki, Rong-Jia Wei, Graham N. Newton, Takuya Shiga, Hiroki Oshio	4. 巻 45
2. 論文標題 Oxalate-bridged heterometallic chains with monocationic dabco derivatives	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 16182-16189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6DT02955H	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63件(うち招待講演 20件/うち国際学会 23件)

1. 発表者名 Takuya Shiga, Haruka Miyamoto, Hiroki Oshio, Masayuki Nihei
2. 発表標題 Study on Rational Syntheses of Planar 3d-4f Mixed-Metal Complexes and Their Magnetic Relaxation Behavior and Magnetocaloric Effect
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (QSCC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 多核クラスター分子の創出：固体から分子機能を切り出す
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 IWMS2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018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 Ryo Takayama, Marina Kato, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Hydrogen bond networks constructed by a cyanide-bridged tetranuclear complex
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Dominik Natke, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, Franz Renz
2. 発表標題 Control of electron transfer in a cyanide-bridged [Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ] square complex by a bifunctional hydrogen donor
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高山怜、加藤万里奈、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 シアニ化物イオン架橋鉄-コバルト四核錯体からなる水素結合集積体の構築
3. 学会等名 第4回TIA光・量子計測シンポジウム
4. 発表年 2019年

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

1. 発表者名 Takuya Shiga, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Spin Crossover Iron(II) Gird Complexes
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 多核クラスター分子の創出：固体からアシンメトリー分子機能を切り出す
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 二瓶雅之
2. 発表標題 有機ケージナノ空間の精密制御による超微小金属酸化物粒子の創製と革新的機能開拓
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 仁部孝行、井田博道、二瓶雅之、志賀卓也、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 荒木聡輔、仁部孝行、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 有機ナノケージをもちいた金属酸化物クラスター合成
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 武田祐子、仁部孝行、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 有機ケージ分子をもちいた無機ナノ粒子の合成
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 加藤万里奈、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 外部刺激応答性多核錯体の水素結合による集積化
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 武田祐子、仁部孝行、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 有機ケージ分子をもちいた無機ナノ粒子の合成
3. 学会等名 第3回TIA光・量子計測シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木聡輔、仁部孝行、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 有機ナノケージをもちいた金属酸化物クラスター合成
3. 学会等名 第3回TIA光・量子計測シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大塩寛紀
2. 発表標題 双安定性金属錯体の化学
3. 学会等名 第61回放射科学討論会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大川夏実、志賀卓也、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 第61回放射科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐伯亮、秋山リサ、志賀卓也、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 第61回放射科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐伯亮、秋山リサ、志賀卓也、大塩寛紀
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、志賀卓也、大塩寛紀
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、志賀卓也、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、Rong-Jia Wei、志賀卓也、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 立花美奈水、添田皓輝、志賀卓也、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、志賀卓也、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、志賀卓也、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
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 立花美奈水、添田皓輝、志賀卓也、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
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐伯亮、宮本晴佳、志賀卓也、大塩寛紀
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 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 大塩寛紀
2. 発表標題 Charge transfer interactions for molecular magnetism
3. 学会等名 The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry(ACCC6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大塩寛紀
2. 発表標題 Metal Complexes with Bistability
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry(ICPAC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-stability based on intramolecular electron transfers
3. 学会等名 Molecular Technology for Functionalities (Satellite meeting of ICMM2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Karin Shiroyanagi, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Multi-Step Phase Transition in Cyanide-Bridged Multi-Nuclear Complexes
3. 学会等名 The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-stability based on intramolecular electron transfers
3. 学会等名 Inorganic Chemistry Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takuya Shiga, Graham N. Newton, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Electron-Transfer-Coupled Spin Transition of Cyanide-bridged Cage Complexes
3. 学会等名 Post-ICMM Symposium: State of the Art in Bistable Magnetic Molecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 加藤万里奈、白柳花梨、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 鉄-コバルト環状四核錯体の水素結合による集積化
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 福田くるみ、志賀卓也、二瓶雅之、Graham N. Newton、大塩寛紀
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第97日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Selective State Conversion in Metal Complexes
3. 学会等名 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Mixed-Valence Metal Complexes
3. 学会等名 The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Phase transitions in multinuclear metal complexes
3. 学会等名 Phrase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials(PDSTM2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hiroki Oshio
2. 発表標題 Metal complexes with bistability
3. 学会等名 2nd Inorganic Chemistry Frontiers International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Shiga, Momoyo Yamaguchi, Norihumi Yoshida, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Hexa- and Tetranuclear 3d-4f Clusters with a Diketone Ligand
3. 学会等名 Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Sadamu Takeda, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Cyanide-Bridged Heterometallic Cage with Encapsulated Water Molecules
3. 学会等名 Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ryohei Nakahara, Takuya Shiga, Rong-Jia Wei, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Cyanide-Bridged Heterometallic Trigonal Bipyramidal Complex
3. 学会等名 Rising Star Pre-conference of ICMM (Satellite: The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016)) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takuya Shiga, Momoyo Yamaguchi, Norihumi Yoshida, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Hexa- and Tetranuclear 3d-4f Clusters with a Diketone Ligand
3. 学会等名 The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Rong-Jia Wei, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Sadamu Takeda, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Cyanide-Bridged Heterometallic Cage with Encapsulated Water Molecules
3. 学会等名 The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ryohei Nakahara, Takuya Shiga, Rong-Jia Wei, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Cyanide-Bridged Heterometallic Trigonal Bipyramidal Complex
3. 学会等名 The 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大塩寛紀
2. 発表標題 金属多核錯体の固体物性化学に関する先駆的研究
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Satomi Fujimoto, Jami M. Cameron, Katharina Kastner, David Robinson, Graham N. Newton, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Controlling polyoxometalate photocatalysis through organic functionalization
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016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 水素結合部位をもつスピン平衡鉄( )錯体の双安定性
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤 悠貴、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 Study on the [2 x 2] Ruthenium Grid-type Complex
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 藤本 怜美、Jamie M. Cameron、 David Robinson、 Graham N. Newton、 大塩 寛紀
2. 発表標題 ハイブリッドPOMにおける光触媒能の置換基効果
3. 学会等名 第97日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川 大介、志賀 拓也、大塩 寛紀
2. 発表標題 スピン平衡を示す鉄四核グリッド型錯体の置換基効果の研究
3. 学会等名 第97日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 倉持 達司・志賀 拓也・大塩 寛紀
2. 発表標題 Development of composite materials incorporating functional complexes and polyoxometalates
3. 学会等名 第97日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔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	大塩 寛紀  (OSHIO HIROKI)  (60176865)	筑波大学・数理物質系・教授    (12102)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	志賀 拓也  (SHIGA TAKUYA)	筑波大学・数理物質系・准教授  (12102)	

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