

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01197

研究課題名(和文)電子・プロトンのダイナミック操作に基づく分子機能材料の開発

研究課題名(英文) Development of molecular functional compounds through electron-proton manipulation

研究代表者

佐藤 治 (Sato, Osamu)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：80270693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,500,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン移動結合スピン転移(proton-transfer coupled spin transition = PCST)を示す鉄錯体を開発する事に成功した。また、プロトン移動結合スピン転移のメカニズムを利用して、光誘起プロトン移動と光誘起プロトン移動状態のトラッピングを実現した。これまで、プロトン移動結合電子移動を示す物質はいくつか報告されていたが、プロトン移動結合スピン転移を示す物質は報告されていない。本研究で開発した Fe(II) 錯体は、熱および光誘起PCST挙動を示す最初の例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プロトン移動を温度、及び光により制御できる物質を開発した。プロトニクスデバイスにおけるプロトン制御分子としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We aim to attain the photo-control of the proton transfer in molecular compounds. We achieved the light-induced proton transfer and the trapping of the light-induced excited proton transfer state using the proton-transfer coupled spin transition (PCST) mechanism for Fe(II) compounds through a precise molecular design. It should be noted that several molecular compounds, in which proton-transfer coupled electron transfer (PCET) is induced, have recently been synthesized. However, although spin and charge are two important aspects of electrons, no previous study has succeeded in demonstrating proton-transfer coupled spin transition (PCST) behavior in crystalline materials. The Fe(II) complexes are the first examples to display thermal and photoinduced PCST behavior.

研究分野：光化学

キーワード：プロトン

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題・環境問題の解決や、高度情報化社会の構築に向けて様々な機能性分子の開発が試みられている。これまでに、合成化学の飛躍的な発展により複雑な構造を有する天然物をはじめ様々な機能性分子が合成されてきた。一方、分子集合体に関しては、分子の配向・配列や分子間の相互作用を自在に設計、制御するための科学的基盤が十分に開拓されているとは言えない。光合成を司る分子集合システム中では、電子移動、長寿命電荷分離、プロトン移動、分子配向・配座変化、分子回転などのダイナミックプロセスが誘起され、それらが光-物質変換において重要な役割を果たしている。現在、こうした動的（ダイナミック）機能を有する分子集合体をボトムアップのアプローチで開発することは困難であり、今後の重要な研究課題であると言える。

2. 研究の目的

電子移動、プロトン移動などのダイナミックプロセスを適切に導入した分子集合体を開発することができれば、従来の性能を超えた分子デバイス、分子システムを開発できると考えられる。本研究では、分子性結晶の構造・電子状態を精密に設計し、結晶内でのダイナミックプロセスに基づき、外場に応答して巨大な物性変換を示す革新的分子性機能物質を開発することを目指した。特にプロトン移動とスピン転移が共役する新物質の開発と新規物性の開拓を目指した。

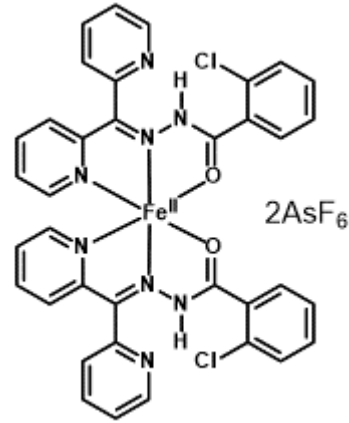


図 1. プロトン共役スピン転移錯体の構造

3. 研究の方法

プロトン共役スピン転移を実現するため、ピリジン環とヒドラゾン部位との間で分子内水素結合を形成する NNO 型のヒドラゾン配位子 (HL) を設計し、鉄二価錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2]$ を合成した (図 1)。ヒドラゾン部位の窒素は配位部位と隣接し、かつ π 共役で結ばれている。このため、スピン転移に伴う金属-配位子間の電荷の移動は、 π 共役を通じてヒドラゾン部位の酸性度に影響を及ぼす。また、逆にヒドラゾン部位のプロトン化-脱プロトン化は、 π 共役を通じて中心金属の配位子場に影響を与えると考えられる。得られた物質を各種分析法で同定し、物性を評価した。

4. 研究成果

a) プロトン結合スピン転移錯体

合成した物質はスピン転移とプロトン移動が共役した現象—プロトン共役スピン転移—を示すことが分かった (図 2)。スピン転移挙動はメスバウアースペクトルによっても確かめられた。高温相、低温相における $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2]$ 錯体の単結晶構造解析を行い、プロトンドナー/アクセプター部位の結合角 (図 3)、及び差フーリエ図から、高スピンから低スピンへの変化に伴い、配位子中でプロトンがヒドラゾン部位からピリジン環側に移動することを明らかにした。プロトン共役スピン転移挙動は赤外吸収スペクトルと量子化学計算の比較によっても確認できた。

これまで、プロトン移動と電子移動が共役した物質は報告されているが、プロトン移動とスピン転移が共役した分子結晶の報告例はなく、本物質が最初の例である。

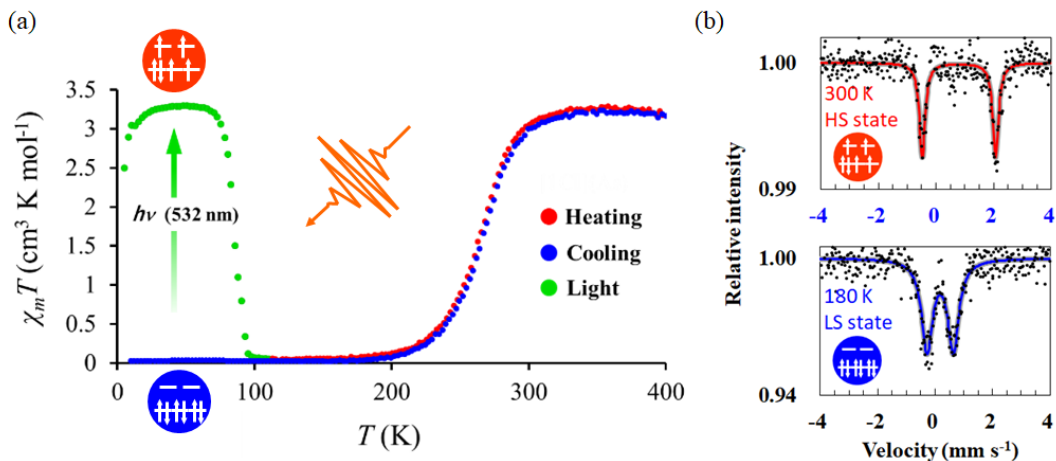


図 2. (a) プロトン共役スピン転移錯体の磁気特性と光磁気特性。(b)メスバウアースペクトル

b) プロトン結合スピン転移の光制御

スピン転移とプロトン移動が共役した分子の特徴は、スピンへの摂動がプロトンに影響を与え、プロトンへの摂動がスピンに影響を与えることである。このため通常の分子とは異なる外場応答を示すことが期待できる。本研究では光誘起スピン転移現象を介して、プロトン移動を光で制御することを目指し実験を行った。

プロトン結合スピン転移錯体の金属-配位子間の電荷移動吸収バンドを光励起し（波長 532 nm）、光照射前後の磁気特性を測定した。その結果、図 2 に示すように光照射により $\chi_m T$ 値が増大することが分かった。

これは、低スピン錯体が高スピン錯体に変化し、光誘起高スピン状態が低温で準安定相としてトラップされたことを示している。また、光照射後の $\chi_m T$ 値からほぼ 100% の錯体が高スピン状態に変化することを確認した。光照射後、温度を上げると約 90 K 付近で $\chi_m T$ 値が光照射前の値に戻った。これは、光で誘起された準安定高スピン状態が、基底状態である低スピン相に緩和したことを示している。

また、光照射前後の IR を測定したところ、光照射後の準安定相のスペクトルが高温相のスペクトルと一致していることが分かった。このことは、光照射後の構造が高温相の構造と同一であり、光誘起スピン転移に伴って、ピリジン環からヒドラゾン部位へのプロトン移動が誘起されたことを示している。

さらに、光誘起準安定相が低温で極めて長い緩和寿命を有すること（準安定相としてトラップされること）を利用して、光照射前後の単結晶構造解析を行った。その結果、プロトンドナー/アクセプター部位の結合角の変化（図 4）から、スピン転移に伴ってプロトンがピリジン環からヒドラゾン部位へ移動していることが確認できた。

以上の実験結果から、今回開発したプロトン共役スピン転移を示す鉄二価錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2]$ は、プロトン-スピン結合により光誘起スピン転移現象（LIESST = Light Induced Excited Spin State Trapping 現象）に伴ってプロトン移動が誘起され、準安定のプロトン移動状態が低温でトラップされることが分かった。すなわち、プロトン移動とスピン転移の共役を利用して、プロトン移動を光で制御することに成功したと言える。今回開発したプロトン共役スピン転移特性は、プロトン移動を利用した様々なデバイスの機能を光で制御する機構として利用できる。

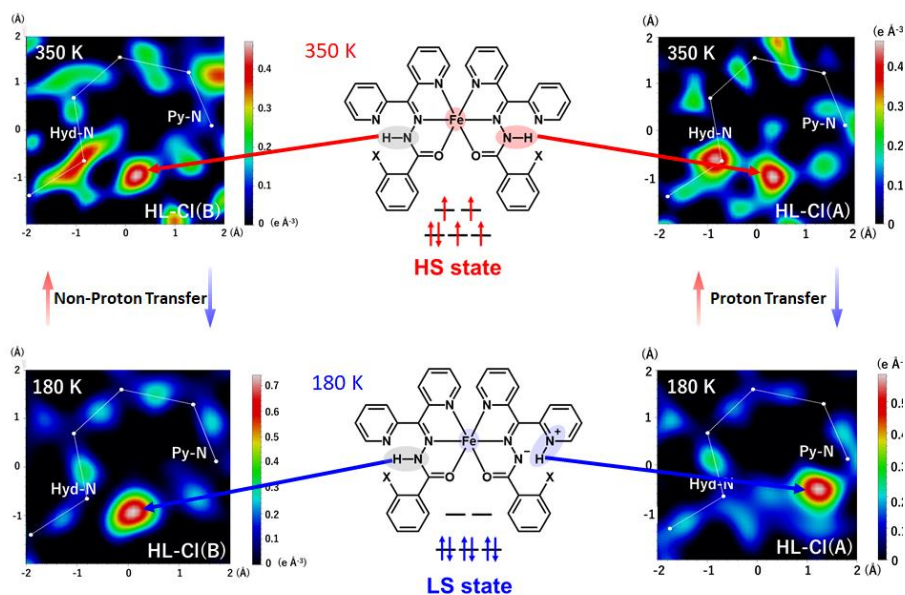


図 3. 温度変化に伴うプロトン移動。ピリジン部位(CN_{Py}C)とヒドラゾン部位(NN_{Hyd}C)の結合角の変化、差フーリエマップ、及び赤外分光によりプロトン移動を確認した。

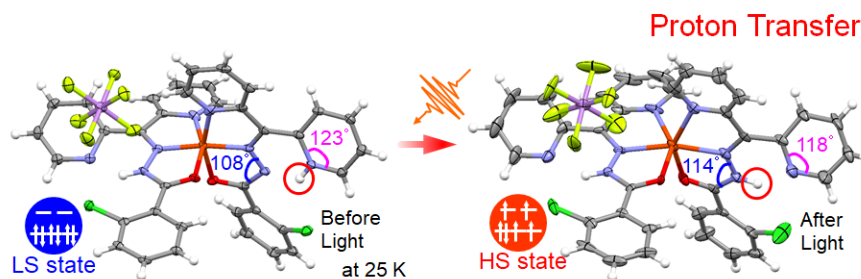


図 4. 光照射に伴うピリジン部位(CN_{Py}C)とヒドラゾン部位(NN_{Hyd}C)の結合角の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakanishi T, Hori Y, Sato H, Wu SQ, Okazawa A, Kojima N, Yamamoto T, Einaga Y, Hayami S, Horie Y, Okajima H, Sakamoto A, Shiota Y, Yoshizawa K, Sato O	4. 巻 141
2. 論文標題 Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition and Trapping of Photoinduced Metastable Proton Transfer State in an Fe(II) Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J Am Chem Soc.	6. 最初と最後の頁 14384-14393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b07204	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 Yao ZS, Guan H, Shiota Y, He CT, Wang XL, Wu SQ, Zheng X, Su SQ, Yoshizawa K, Kong X, Sato O, Tao J	4. 巻 10
2. 論文標題 Giant Anisotropic Thermal Expansion Actuated by Thermodynamically Assisted Reorientation of Imidazoliums in a Single Crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nat Commun.	6. 最初と最後の頁 4805
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-019-12833-y	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 Guo-Ling Li, Shu-Qi Wu, Li-Fang Zhang, Zhenxing Wang, Zhong-Wen Ouyang, Zhong-Hai Ni, Sheng-Qun Su, Zi-Shuo Yao, Jun-Qiu Li, and Osamu Sato	4. 巻 14
2. 論文標題 Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in an Octacoordinated Fe(II) Complex with Pseudo-D2d Symmetry: Magnetic, HF-EPR, and Theoretical Investigations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 8018-8025
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.7b00765	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中西 匠, 佐藤 治
2. 発表標題 脱プロトン化された配位子を有する鉄二価ヒドラゾン錯体におけるスピン転移及びプロトン移動挙動
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shengqun Su, Osamu Sato
2. 発表標題 Understanding the magnetic change in an Iron(II) complex without spin transition
3. 学会等名 統合物質創製化学研究推進機構第3回国際シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shengqun Su, Osamu Sato
2. 発表標題 Magnetic switching without spin transition in an Iron() complex
3. 学会等名 統合物質創製化学研究推進機構第5回国内シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西 匠、佐藤 治
2. 発表標題 分子内プロトン移動を発現する鉄二価スピントロソオーバー錯体の置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第99春期年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西 匠、佐藤 治
2. 発表標題 Halogen-substituent effect of new spin crossover Fe(III) complexes containing dicarboxylic acid
3. 学会等名 日本化学会第98春期年会
4. 発表年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------