

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月7日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14454

研究課題名(和文)多核金属錯体によるスピントロニクス材料の開発

研究課題名(英文)Development of multinuclear metal complex based spintronic materials

研究代表者

星野 哲久(Hoshino, Norihisa)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30551973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では多核金属錯体をベースに、フラストレートした局在d電子が導電カラムの電子と強く相互作用した導電性分子結晶を作成することで、新しい分子性スピントロニクス分野の開拓を目指して研究を行い、以下の成果を得た。

巨大な平面をもち、酸化還元活性である新規12座架橋配位子H6hptpを合成し、様々な3核錯体の合成を行った。シアン化物配位子を軸位にもつ鉄3個3核錯体は、酸化によりdスピンと強く相互作用したラジカルを生成し、導電性結晶の原料として好適であることが判明した。

白金2個3核錯体(Vezes塩)をユニットにもつ種々の次元性錯体を合成し、その構造と気体吸着特性について研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまで活発に研究されてきた金属多核錯体のユニークな磁気的物性を、分子性導体とカップリングさせることで、新しいスピントロニクス材料として利用することを目的として行った。結果的に電気導を示す結晶は得られなかったものの、その構成素子として好適と目される、磁気構造と電気化学的物性をあわせもつ金属錯体を単離することに成功し、上記の目標達成に目処を付けることができた。将来的には本研究の成果を発展させることで、無機酸化物では不可能なユニークな磁気構造を金属多核錯体の合成技術により実現し、新規分子機能材料のスピントロニクス分野への開拓・発展に貢献したいと考えている。

研究成果の概要(英文)：The aim of this work is the achievement of multinuclear metal complex based conducting crystals toward molecule-based spintronics, in which d-spins in metal ions are structured by organic bridging ligands, and correlated with conducting pi-electrons on the ligands. In this work, following studies were performed. 1) Redox-active triangular novel bridging ligands H6hptp were synthesized, and crystals of trinuclear metal complexes of hptp6- were isolated. Especially, hexacyano triiron(III) complex showed reversible multi-step redox properties, and their magnetic and electronic state for one, two and three oxidized states were studied in detail. 2) A planar triplatinum(II) complex, Vezes' red salt was tried as the components of dimensional complex toward the conducting crystals like the Krogmann class of compounds. The crystals of 1D, 2D and 3D structures were prepared and their structures were studied, in addition of CO2 gas absorptions for the 3D complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子磁性 分子性導体 電気化学 計算科学 ESR分光法 スピントロニクス 気体吸蔵

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多核金属錯体は一次元や環状構造など特徴あるスピン構造が実現可能であり、また巨視的量子効果の観測が比較的容易な系である。例えばスピンプラストレーション系における磁化のステップや、単分子磁石の量子スピントネル効果などが報告されている。

申請者は近年シクロデキストリンをテンプレートに用いて反強磁性的な 6, 7, 8 員環状錯体の合成に成功し、その特異な磁気的性質について報告した (図 1 上, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14205.)。磁化曲線には巨視的量子効果による明確なステップが観測され、また 7 員環は基底状態がスピンキラリティーによって 4 重縮退していることが実験的に示唆された。

これらの多核金属錯体をスピントロニクス材料に応用できれば、特徴的な磁気構造や量子効果を生かした特徴あるデバイスの実現が期待される。しかしながら多核金属錯体において、その量子スピン状態の変化が電气的特性の変化として観測された例は僅少である。

その一方、ポルフィリン鉄の部分酸化塩や $\text{BETS}_2(\text{FeCl}_4)$ など、拡張 π 電子系ドナー/アクセプター分子にシンプルな磁性金属イオンを含む分子性導体は、局在 d スピンと伝導 π 電子の相互作用によって負性磁気抵抗や磁場誘起超伝導など数々の興味深い性質を発現し、豊かな固体物理研究の依代となってきた (図 1 中)。

そこで申請者は錯体配位子に有機導体の設計指針を取り入れ、酸化還元活性で集積可能な拡張 π 平面を持ち、かつ複数の配位サイトをもつ有機配位子を合成することで、スピンプラストレーション構造をもつ d スピンと、伝導 π 電子が強くカップリングした分子性導体を作成し、多核金属錯体をベースとしたスピントロニクスの研究について着想した (図 1 下)。

2. 研究の目的

最も単純なスピンプラストレーション系である平面三角形錯体を用いて分子性導体を合成し、その磁気構造に起因する電気磁気効果の観測を目的として、研究を行った。具体的には (1) 分子性導体の作成に適するドナー性平面三角形スピンプラストレーション錯体の合成、(2) スピンプラストレーション錯体を用いた導電性結晶の作成と電気磁気相互作用の評価の 2 点を目的とした。

3. 研究の方法

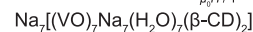
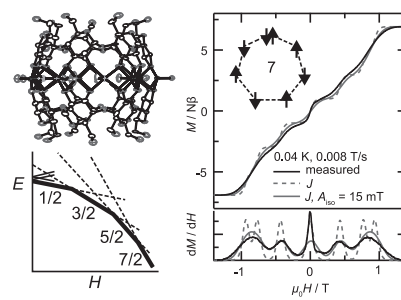
ドナー性の拡張 π 電子系をもち、かつ三角形に 3 つの金属イオンを架橋可能な配位子を用いることで、分子性導体の作成に適する三核錯体を合成し、その酸化還元活性と磁気構造について調べた。また作成した三核錯体を用いて、電解結晶化やアクセプター分子と反応させることで、フラストレートした局在 d スピンをもつ分子性導体の作成を試みた。

4. 研究成果

(1) 酸化還元活性な架橋配位子 hptp^{6-} の合成

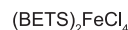
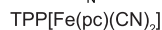
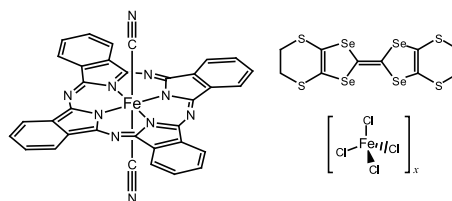
図 2a に示す配位子 bpb^{2-} は酸化還元活性な配位子として知られており、数多くの valence-tautomer の合成例が報告されている。また図 2b に示すトリフェニレン分子は 3 回対称を持つ多環芳香族であり、酸化によりその拡張 π 平面上にラジカルを生成することが報告されている。

本研究ではこの 2 つを組み合わせることにより、配位子自身が酸化還元活性をもち、かつ 3 回対称をもつ架橋配位子として hptp^{6-} (図 2c) の合成を行った。既知法に従ってヘキサアミノトリフェニレン塩酸塩を合成し、これを亜硝酸トリフェニル存在下でピコリン酸と反応させることで H_6hptp を白色粉末として単離した。



多核金属錯体による多様なスピン構造

+



シンプルな磁性イオンをもつ分子導体

巨大負性磁気抵抗・磁場誘起超伝導

↓

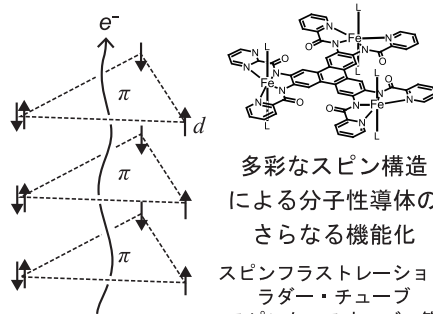


図 1 研究の背景と目的

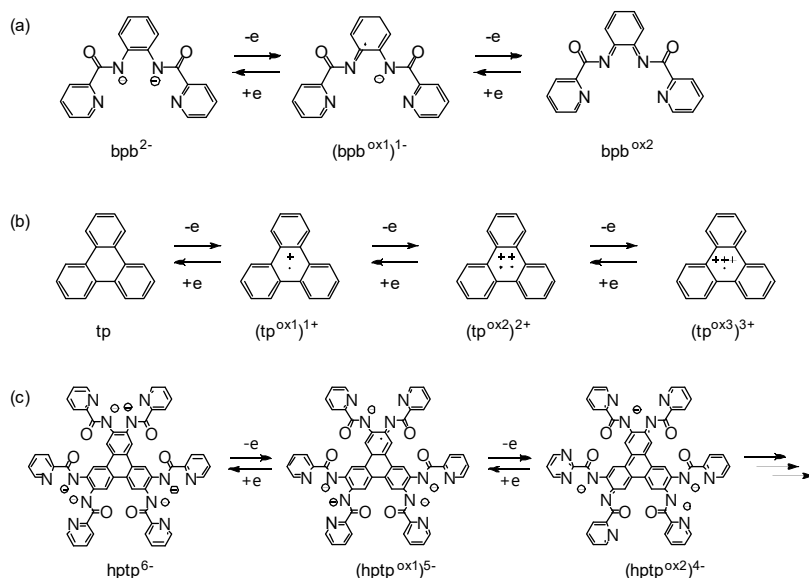


図 2 酸化還元活性な架橋配位子 htp^{6-} の設計

(2) $[\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{htp})(\text{py})_3] \cdot n(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})$ (1) の合成と磁性

$(n\text{-Et}_3\text{N})_2\text{CuCl}_4$ を H_6htp とピリジン中で反応させることにより、銅 2 価 3 核錯体 **1** を黄色板状結晶として得た。単結晶 X 線構造解析による ORTEP 図を図 3 に示す。3 つの銅 2 価イオンはいずれも四角錐型 5 配位構造で、アキシアル位にはピリジンが配位している。極めて風解性が高く、褐色で各種溶媒に不溶の粉末を生じる。この粉末の $\chi_m T$ 値は温度に対してほぼ一定であり、 htp^{6-} を介した磁氣的相互作用は極めて弱いことが示唆された。

(3) $(n\text{-Et}_3\text{N})_3[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{htp})\text{X}_6]$ (2 ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, 3 ; CN^- , 4 ; NCS^-) の合成と磁性

$(n\text{-Et}_3\text{N})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ を H_6htp とピリジン中で反応させることにより、錯体 **2** を合成した。これに $n\text{-Et}_3\text{N}(\text{CN})$ もしくは $n\text{-Et}_3\text{N}(\text{NCS})$ を反応させることで錯体 **3** および **4** を得た。

磁化率測定と結晶構造解析により、**2** は全ての鉄イオンが 3 価高スピン、**3** は全ての鉄イオンが 3 価低スピン状態であった。 $\chi_m T$ 値は温度に対してほぼ一定であり、磁氣的相互作用は極めて弱いことが示唆された。

4 は 200–300 K の間で、3 つの鉄 3 価イオンのスピン状態が [HS, HS, LS] から [HS, HS, HS] に転移することが磁化率および単結晶構造解析より示唆された。しかしながらサンプルの潮解性が激しいために十分な検証には至っていない。

(4) **3** の酸化還元特性とスピン状態

3 のサイクリックボルタンメトリーを図 4 に示す。 $E_{1/2} = -1.34$ V の可逆な酸化還元波は 3 つの鉄イオンの 3 電子過程 $3\text{Fe}^{2+}/3\text{Fe}^{3+}$ 、 -0.03 , $+0.18$, $+0.38$ V の 3 つの波は π ラジカルの生成を伴う 3 段階の 1 電子過程 $\text{htp}^{6+}/(\text{htp}^{\text{ox1}})^{5+}/(\text{htp}^{\text{ox2}})^{4+}/(\text{htp}^{\text{ox3}})^{3+}$ に対応する。

電解 UV-Vis-NIR スペクトルでは 1,100 nm 付近にラジカル配位子由来の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収が観測された。そこでバルク電解液の EPR スペクトルを測定してフィッティングするとともに、DFT 計算によって各スピン状態のエネルギーを算出することで、酸化状態に対する π ラジカルの状態をそれぞれ図 5 のように決定した。

htp 配位子上に生成した π ラジカルと鉄イオンの d スピンは非常に大きな相互作用 (例えば 1 電子酸化状態では $J = -387$ cm^{-1}) を持つことが DFT 計算と break symmetry 法によって示唆された。さらに 3 電子酸化状態では、2 重項 π スピンが 3 回対称性に対してフラストレーションした、いわゆる open-shell doublet 状態にあることが示された。

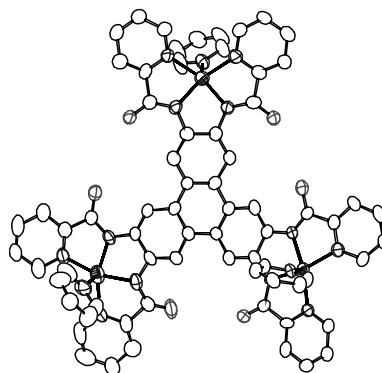


図 3 **1** の ORTEP 図

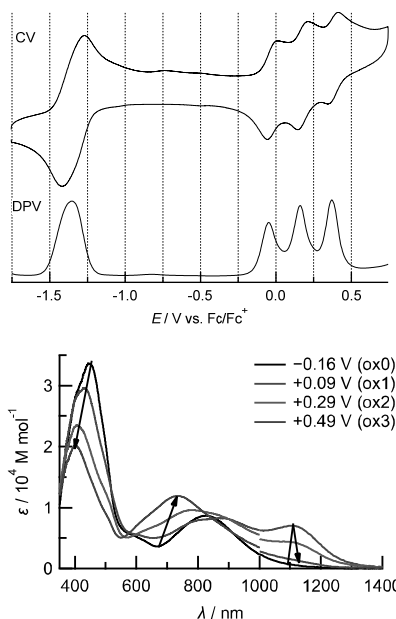


図 4 **3** の CV、DPV および電解 UV-Vis-NIR スペクトル

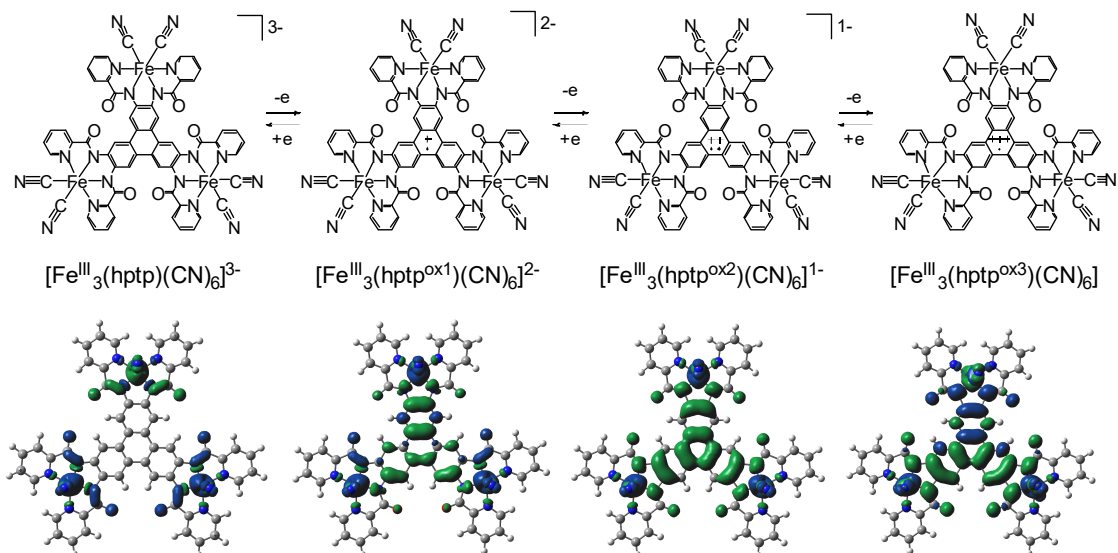


図5 3の酸化還元過程とスピン密度の計算結果

酸化によって大きなπ平面上にラジカルを生じ、3つのdスピンと強い反強磁性的相互作用をもつこの錯体は、本研究が目的とする導電性分子結晶の原料として好適であると思われたが、本研究期間中に電解結晶化や各種アクセプター分子との反応によって導電性固体を得ることはできなかった。今後さらなる検討を続けていく予定である。

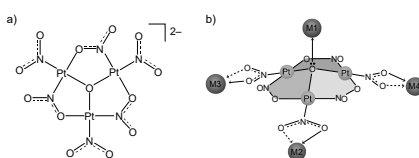


図6 アニオン部の構造と架橋様式

(5) Vezev's 塩を用いた白金3核錯体の集積化

多核錯体ベースの導電性結晶作成の検討として、平面構造をもつ3核錯体として知られている Vezev's 塩 ($K_2[Pt_3(NO_3)_6O]$, 図6a)を用いた次元性錯体の合成について検討した。部分酸化塩の単離には至らなかったが、各種金属イオンに $[Pt_3]$ ユニットを配位させることで(図6b)様々な構造をもつ次元性錯体を合成した(図7a-c)。3次元錯体は一次元の細孔をもち、 CO_2 に対してIVa型の2段階吸着を示すことが判明した。XRDパターンの CO_2 圧力依存測定により、この2段階吸着は構造変化によらないキャピラリー充填メカニズムに基づくものであることを明らかにした。意外にも、分子性結晶において構造変化を伴わない多段階気体吸着の報告例は僅少である。これにより銀イオンと Vezev's 塩が配位結合でつくるネットワーク構造が非常に強固であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計16件)

- Hoshino, N.; Akutagawa, T., A Trinuclear Iron(III) Complex of a Triple Noninnocent Ligand for Spin-Structured Molecular Conductors. *Chemistry—a European Journal* **2018**, *24* (72), 19323–19331. 査読有 doi:10.1002/CHEM.201804280
- Hoshino, N.; Fujita, S.; Akutagawa, T., The trinuclear platinum(II) complex in Vezev's red salt as a building block of coordination polymers. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (1), 176–181. 査読有 doi:10.1039/C8DT04121K
- Nishihara, H.; Hirota, T.; Matsuura, K.; Ohwada, M.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Higuchi, T.; Jinnai, H.; Koseki, Y.; Kasai, H.; Matsuo, Y.; Maruyama, J.; Hayasaka, Y.; Konaka, H.; Yamada, Y.; Yamaguchi, S.; Kamiya, K.; Kamimura, T.; Nobukuni, H.; Tani, F., Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals. *Nature Communications* **2017**, *8*. 査読有 doi: 10.1038/s41467-017-00152-z

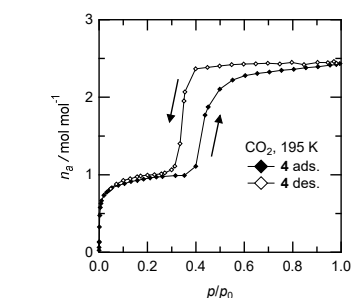
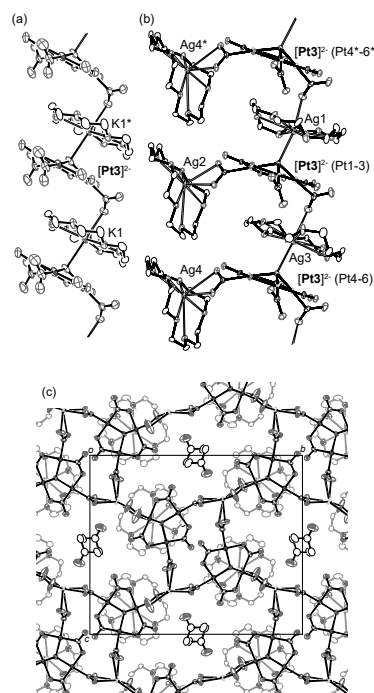


図7 合成した次元性錯体の構造と3次元錯体の CO_2 吸着等温線

4. Cai, Z.-S.; Hoshino, N.; Bao, S.-S.; Jia, J.; Akutagawa, T.; Zheng, L.-M., Dynamic Motion of Organic Ligands in Polar Layered Cobalt Phosphonates. *Chemistry—a European Journal* **2018**, *24* (51), 13495–13503. 査読有 doi:10.1002/CHEM.201801301
5. Muraoka, T.; Shima, T.; Kajitani, T.; Hoshino, N.; Morvan, E.; Grelard, A.; Dufourc, E. J.; Fukushima, T.; Akutagawa, T.; Nabeya, K.; Kinbara, K., Heat-Triggered Crystallization of Liquid Crystalline Macrocycles Allowing for Conductance Switching through Hysteretic Thermal Phase Transitions. *Chemistry—an Asian Journal* **2019**, *14* (1), 141–148. 査読有 doi: 10.1002/asia.201801372
6. Nabeya, K.; Muraoka, T.; Hoshino, N.; Aizawa, M.; Kajitani, T.; Akutagawa, T.; Shishido, A.; Fukushima, T.; Kinbara, K., Thermal and optical properties of multiblock macrocycles with hysteretic polymorphic transition. *Materials Chemistry Frontiers* **2018**, *2* (5), 969–974. 査読有 doi:10.1039/C7QM00621G
7. Nishi, M.; Ishii, R.; Ikeda, M.; Hanasaki, N.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Sumimoto, M.; Matsuda, M., An electrically conducting crystal composed of an octahedrally ligated porphyrin complex with high-spin iron(III). *Dalton Transactions* **2018**, *47* (12), 4070–4075. 査読有 doi: 10.1039/c7dt04649a
8. Saiki, R.; Yoshida, N.; Hoshino, N.; Newton, G. N.; Shiga, T.; Oshio, H., An Antiferromagnetically Coupled Heterometal Cu_6Fe Wheel. *Chemistry Letters* **2017**, *46* (8), 1197–1199. 査読有 doi:10.1246/cl.170365
9. Lv, C.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Akutagawa, T., Tubular and lamellar hydrogen-bonding molecular assemblies of isophthalic acid derivatives bearing a $-CONHC_nH_{2n+1}$ chain. *Rsc Advances* **2018**, *8* (39), 22250–22258. 査読有 doi: 10.1039/C8RA04077J
10. Nakane, Y.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Sakai, K.; Akutagawa, T., ES IPT Fluorescent Chromism and Conformational Change of 3-(2-Benzothiazolyl)-4-hydroxy-benzenesulfonic acid by Amine Sorption. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (28), 16249–16255. 査読有 doi: 10.1021/ACS.JPCC.8B03248
11. Anetai, H.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Arak, Y.; Wada, T.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Tsuchida, H.; Ogoshi, T.; Akutagawa, T., Circular Polarized Luminescence of Hydrogen-Bonded Molecular Assemblies of Chiral Pyrene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (11), 6323–6331. 査読有 doi:10.1021/acs.jpcc.7b12747
12. Nishiyama, H.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Takahashi, K.; Noro, S.; Nakamura, T.; Akutagawa, T., Host-Guest Molecular Crystals of Diamino-4,4-bithiazole and Dynamic Molecular Motions via Guest Sorption. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (1), 286–296. doi:10.1021/acs.cgd.7b01236
13. Nakane, Y.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Sakai, K.; Akutagawa, T., Dual fluorescent zwitterionic organogels of a quinoxalinone derivative using cation-anion detection keys. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (25), 6234–6242. 査読有 doi:10.1039/c7tc01242j
14. Sato, M.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Akutagawa, T., Electronic and crystal structures of 1,2,3-triazolefused p-benzoquinone derivatives. *Crystengcomm* **2017**, *19* (6), 910–917. 査読有 doi:10.1039/c6ce02167k
15. Matumoto, A.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Matsuda, M., N-Type Semiconducting Behavior of Copper Octafluorophthalocyanine in an Organic Field-Effect Transistor. *Applied Sciences—Basel* **2017**, *7* (11). 査読有 doi:10.3390/app7111111
16. Kanetou, T.; Tsunashima, R.; Hoshino, N.; Akutagawa, T., Solid-state structure and electronic states of hydrogen-bonded dimer of pyridyl-substituted tetrathiafulvalene salted with PF_6^- . *Rsc Advances* **2017**, *7* (11), 6236–6241. 査読有 doi:10.1039/c6ra27814k

[学会発表] (計 2 件)

1. N. Hoshino and T. Akutagawa, Intramolecular electron transfer of a trinuclear iron(III) complex with a triangular radical cation conjugate bridge, 錯体化学会 第 67 回討論会, 北海道大学, 2017 年
2. N. Hoshino and T. Akutagawa, Magnetism and redox properties of the trinuclear iron(III) complex with the redox-active triangular conjugated bridge, International Conference on Coordination Chemistry (ICMM2018), Sendai, Japan, 2018

6. 研究組織

- (1)研究分担者 なし
- (2)研究協力者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。