

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05402

研究課題名(和文) 機能性金属錯体における分子間相互作用の役割とその応用

研究課題名(英文) The role and application of intermolecular interactions in functional metal complexes

研究代表者

高橋 一志 (Takahashi, Kazuyuki)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60342953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体結晶の磁性スイッチング現象であるスピントロクロスオーバーのマクロな熱力学パラメータとミクロな分子間相互作用エネルギーとの関わりを明らかにするための解析方法を検討した。転移エンタルピーと分子間相互作用エネルギーとの相関を見出し、分子間相互作用の温度依存性から転移メカニズム解明につながる知見が得られることを明らかにした。また、鉄(III)スピントロクロスオーバー錯体を与えるアゾ配位子の新たな機能性を開拓した。アゾ配位子の比較的高い電子供与能を明らかにし、アゾ配位子のペダル様回転が中心鉄(III)イオンのスピン状態でスイッチするスピントロクロスオーバー誘起結合異性現象を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体結晶の磁性スイッチングというマクロな現象に与えるミクロな分子間相互作用の効果を定量的に取り扱う方法を開拓した。分子間相互作用エネルギーという分子配列から計算されるパラメータに分子性物質の示す様々な機能性スイッチングの要因を内包していることが示された。今後幅広い機能性物質のスイッチングメカニズム解明への展開が期待される。さらに、アゾ配位子の新たな機能性も開拓した。このような多機能な配位子の特徴を利用することで、これまででない機能性を示す金属錯体の開発への展開が期待される。

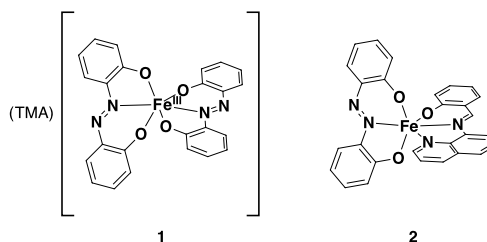
研究成果の概要(英文)：The analytical methods to clarify the relationship between the macroscopic thermodynamic parameters of a spin-crossover phenomenon and microscopic intermolecular interaction energy in metal complex crystals were investigated. The correlation between the transition enthalpy and the intermolecular interaction energy was revealed. The temperature dependence of intermolecular interactions provides insight into the transition mechanism. We also developed new functionalities of azo ligands that give iron(III) spin-crossover complexes. The relatively high electron-donating ability of azo ligands and the spin-crossover-induced linkage isomerization, in which the spin state of the central iron(III) ion controls the pedal-like rotation of the azo ligand, were revealed.

研究分野：機能性分子化学

キーワード：スピントロクロスオーバー 分子間相互作用 スwitching現象 アゾ配位子 金属錯体 相転移

1. 研究開始当初の背景

分子性物質の電子物性のスイッチング温度や挙動を自在に制御することは、スイッチングメカニズム解明という基礎的な学理からもそれらの応用の観点からも非常に重要な課題である。スイッチング温度や挙動を支配する要因として分子間相互作用の存在や強弱が指摘されることがほとんどであるが、その分子レベルでの微視的な理解はなされていない。研究代表者は遷移金属錯体の金属イオンのスピン状態が低スピンと高スピンとの間でスイッチングするスピントスオーバー(SCO)現象に着目し、分子間相互作用を導入することで、電気伝導性や磁性をスイッチングする機能性 SCO 錯体の開発を行ってきた。その中で、強い分子間相互作用の存在にもかかわらずなだらかな SCO を示す錯体や SCO を示さない錯体もあり、SCO 転移に対する分子間相互作用の役割を明らかにすることの重要性を認識した。本研究開始当初、溶媒和水脱離に伴う結晶構造変化に伴い、SCO 転移挙動が大きく変化するイオン性鉄(II)SCO 錯体において粗い見積りではあるが、鉄(II)錯カチオンと対アニオンとの静電相互作用に基づく格子エンタルピー変化(結晶格子エネルギー)が SCO 転移エンタルピーとほぼ一致することを見出していた。そこで、SCO 転移挙動と格子エンタルピーの相関を調べることで SCO 転移挙動に対する分子間相互作用の役割を明らかにできるのではないかと考えた。一方、アゾ三座配位子によるアニオン性ホモレプティック鉄(III)錯体 **1** が SCO を示すこと、さらにアゾ三座配位子とシッフ塩基三座配位子との中性ヘテロレプティック鉄(III)錯体 **2** が温度履歴を伴う協同的 SCO 転移も見出していた。以上の背景のもと、アゾ三座配位子からなる中性ヘテロレプティック鉄(III)錯体を利用した SCO 転移への分子間相互作用の役割の解明とアゾ三座配位子の新たな機能性の開拓を試みることにした。



2. 研究の目的

本研究では、SCO をはじめとしたスイッチング機能を制御するための指針を得ること、さらに新規スイッチング現象の創出を目標としている。このため、以下の二つの目的を設定した。
 (1) SCO 転移の熱力学パラメータに対して分子間相互作用エネルギーが与える効果の評価法を確立し、SCO 転移挙動に対する分子間相互作用の役割を明らかにする。
 (2) アゾ三座配位子からなる鉄(III)SCO 錯体の機能性の開拓、さらにはアゾ三座配位子からなる金属錯体の新たな機能性を開拓する。

3. 研究の方法

(1) SCO 転移における熱力学パラメータと分子間相互作用エネルギーから格子エンタルピーの導出

① SCO 錯体結晶の転移エンタルピー ΔH_{cry} と転移エントロピー ΔS_{cry} を示差走査熱量分析より求めた。これらの値を元に磁化率の温度依存性を式 1 でフィッティングし、 ΔH_{cry} と ΔS_{cry} 、協同性相互作用エネルギー Γ_{cry} を求めた。ただし、 γ_{HS} : 高スピン分率、 R : 気体定数、 T : 温度である。

$$\ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \dots \text{式 1}$$

さらに、エバンス法により SCO 錯体溶液の磁化率の温度依存性を測定し、式 1 において $\Gamma=0$ としてフィッティングを行い、SCO 錯体分子溶液の ΔH_{solu} と ΔS_{solu} を求めた。

② 結晶学的に独立な鉄錯体分子と対称操作により生成された鉄錯体分子、対アニオン、もしくは溶媒分子との二分子間の相互作用エネルギー E_{tot} を CrystalExplorer 17.5 を用いて計算した。 E_{tot} の結晶全体での総和を取ることで格子エンタルピーを求め、低スピン状態と高スピン状態との格子エンタルピー差 ΔH_{lat} を求めた。

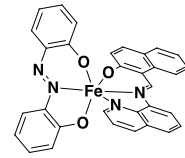
(2) アゾ三座配位子の新たな機能性の創出

アゾ三座配位子の新たな機能として、アゾ三座配位子の酸化還元能を明らかにするため、アルミニウム錯体の合成と電気化学測定から酸化還元能評価を行った。また、アゾ三座配位子からなる鉄(III)SCO 錯体の活用と評価から新規なスイッチング現象を見出したので、そのメカニズムを結晶構造解析と磁化緩和測定、分子軌道計算から明らかにした。

4. 研究成果

(1) 分子間相互作用エネルギー計算に基づく SCO 転移のメカニズム解明

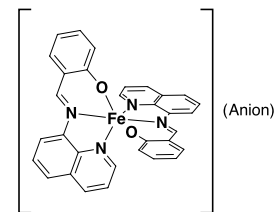
①研究背景で説明したイオン性鉄(II)SCO 錯体は、鉄錯カチオン-対アニオン間の静電相互作用が長距離相互作用であるため、格子エンタルピーを正確に求めることは困難である。そこで、中性 SCO 錯体に着目することにした。中性ヘテロレプティック鉄(III)SCO 錯体 **2** が温度ヒステリシスを伴う協同的スピン転移を示すことを以前報告した。本研究では、その π 共役系拡張誘導体 **3** を合成し、結晶構造と磁性を検討したところ、室温で急激な SCO 転移を示すことを見出した。錯体 **2** と **3** の SCO 転移のメカニズムを明らかにすることを考え、それぞれの錯体の結晶状態と溶液状態での SCO 転移の熱力学的な解析を行い、結晶構造を基にした分子間相互作用エネルギー計算から格子エンタルピー変化 ΔH_{lat} を求めることを検討した。結晶状態と溶液状態の SCO 転移エンタルピーを比較すると、結晶の SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ は錯体 **2** が大きい、溶液の転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{solu}}$ は錯体 **3** が大きい。溶液状態の SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{solu}}$ は錯体分子の転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{mol}}$ と溶媒和エンタルピー変化 ΔH_{solv} の和であるが、二つの錯体分子はよく似ており溶媒も同一であるため、溶媒和エンタルピー変化は定数と考えることができる。従って、溶液と結晶での二つの錯体の転移エンタルピーの逆転は、結晶の SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ に対して、錯体分子の転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{mol}}$ に加え、結晶の格子エンタルピー変化 ΔH_{lat} の寄与があることを強く示唆する結果である。そこで、それぞれの錯体の格子エンタルピーを求めるため、結晶学的に独立な錯体分子から対称操作により生成する錯体分子との二分子間の分子間相互作用エネルギー E_{tot} を計算した。錯体分子の重心間距離の短いものから並べると、20 Å 以上離れると分子間相互作用エネルギー E_{tot} はほぼ 0 に収束する。そこで、分子間相互作用エネルギーの総和が収束したものを格子エンタルピーとする。このようにして低スピン状態と高スピン状態のそれぞれの格子エンタルピーが得られ、その差から格子エンタルピー変化 ΔH_{lat} を求めることができる。 ΔH_{lat} と ΔH_{solu} の和を錯体 **2** と **3** で差を取ると、結晶の SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ の錯体 **2** と **3** の差とほぼ等しくなった。この結果は、結晶の SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ が、分子の転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{mol}}$ と格子エンタルピー変化 ΔH_{lat} の和と考えられ、ミクロな分子間相互作用エネルギー E_{tot} をマクロな SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ とつなぐことができたことを意味する。



3

続いて、個々の分子間相互作用の役割を明らかにするため、分子間相互作用エネルギー E_{tot} の SCO 転移前後の変化を絶対値として総和を取り、どの分子間相互作用が大きく変化しているかを検討した。その結果、一般に強い分子間相互作用と考えられている原子間の短距離接触を持つ最近接相互作用の変化に加え、原子間接触のない次近接分子間に働く分子間相互作用が比較的大きな変化をしていることが明らかとなった。さらに、その相互作用エネルギーの内訳をみると、分散エネルギー変化の大きな寄与が判明した。SCO 転移温度 T_{SCO} は、転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ を転移エントロピー $-\Delta S_{\text{cry}}$ で割ったものであるため、SCO 転移温度 T_{SCO} を制御するためには強い分子間相互作用である最近接相互作用のみばかりでなく原子間接触のない次近接相互作用も考慮する必要があることが明らかになった。

②①では、長距離相互作用である静電相互作用の寄与を排除するため、中性 SCO 錯体を検討した。続いて、長距離相互作用である静電相互作用も含めた分子間相互作用の SCO 転移エンタルピーに与える効果を明らかにするため、大きさの異なる三種の八面体型アニオン ($X = \text{PF}_6$, AsF_6 , SbF_6) との π 拡張系三座配位子からなる新規イオン性鉄(III)SCO 錯体 **4-X** を合成し、結晶構造と SCO 転移の熱力学パラメータと分子間相互作用エネルギー変化をそれぞれ実験と計算から求めた。三つの錯体はすべての温度で同一の結晶構造を持つことが分かった。三つの



4

錯体の SCO 転移エントロピー $-\Delta S_{\text{cry}}$ はほぼ同じ値であり、アニオンが大きくなるに従い、SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ は小さくなり、転移温度は低下した。分子間相互作用エネルギー E_{tot} の変化を検討したところ、SCO 転移前後で、鉄(III)錯カチオンと原子間接触のない次近接鉄(III)錯カチオンとの分子間相互作用エネルギーと、鉄(III)錯カチオンと 10 Å 以内の対アニオンとの分子間相互作用エネルギーが大きく変化することがわかった。一方、鉄(III)錯カチオン間の原子間接触のある最近接相互作用エネルギーはほとんど変化しなかった。この知見は①で得られた知見と一致している。また、分散エネルギーがゼロになるところまでの分子間相互作用エネルギー E_{tot} の総和とエバルト法により見積もった静電相互作用による格子エンタルピーの SCO 転移前後の差を求めると、結晶の転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ と三つの錯体の大小関係が一致するようになった。この結果は、①で得られた結果と同様、ミクロな分子間相互作用エネルギー E_{tot} がマクロな SCO 転移エンタルピー $-\Delta H_{\text{cry}}$ と相関することを再度示したものである。

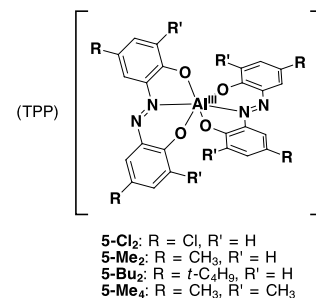
③これまでは SCO 前後の二つの温度でのエネルギー差に着目してきたが、結晶構造と分子間相互作用エネルギーの温度変化から SCO のメカニズムを明らかにすることを検討した。②で報告したイオン性鉄(III)SCO 錯体 **4** の多形 β -**4**- PF_6 について、磁性と結晶構造の温度変化を測定し、分子間相互作用エネルギーの温度変化を計算した。この鉄(III)SCO 錯体は二段階で SCO を示し、高温側では温度履歴を伴う協同的 SCO 転移を示した。結晶構造の温度変化から、低スピン低温相、中間相、高スピン高温相と結晶の対称性が変化する二段階構造転移を示すことが分かった。相互作用エネルギーの温度変化を見ると、高温側の協同的 SCO 転移温度以下では、鉄錯カチオ

ンと対アニオンはすべて等価な環境にあったが、転移温度以上では鉄錯カチオンと対アニオンのいずれも2分子が結晶学的に独立となり、一方の対アニオンとの相互作用エネルギーが他の相互作用エネルギーと比較して大きく変化することがわかった。高温相の結晶構造では、この対アニオンは熱振動が大きく、結晶中で締める体積も大きかった。つまり、対アニオンの熱運動が高温側の協同的SCO転移の要因であることが明らかになった。このことは、分子間相互作用エネルギーの温度変化が分子性物質のスイッチング現象の要因を明らかにする有用な手段となりうることを示す結果である。

これまでSCO錯体の分子間相互作用エネルギーの解析例はあったが、ミクロな分子間相互作用エネルギー E_{tot} とマクロなSCO転移エンタルピー ΔH_{cry} をつなぐ解析方法を実証した例はなく、それらの相関を示すことができた。定量的には、より高精度な分子間相互作用エネルギーの見積りが必要であるが、他の分子性相転移物質にも本解析法を展開していくことでメカニズムの解明が期待される。また、今回扱うことのない協同性相互作用エネルギー Γ_{cry} と分子間相互作用エネルギーとの相関を明らかにしていくことが転移挙動を解明していくための今後の課題である。

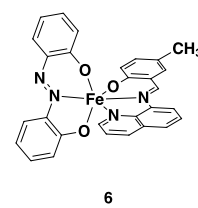
(2) アゾ三座配位子の新たな機能性の創出

①アゾ三座配位子は分子構造上ビスオルトキノンの2電子還元体である。つまり、アゾ三座配位子はアニオンラジカルであるセミキノノンラジカルを経て、ビスオルトキノンへと酸化される酸化還元活性配位子と考えることができる。これまでアゾ三座配位子の還元能に関しては報告があるが、アゾ三座配位子の酸化によるアニオンラジカル生成の証拠はなかった。酸化条件下で不活性と考えられるアルミニウム(III)錯体を用いることで、アゾ三座配位子の酸化挙動を明らかにすることを検討した。電子求引性であるクロロ基、電子供与性基であるメチル基、さらに嵩高い*t*-ブチル基を導入したアゾ配位子を合成し、それらのアルミニウム(III)錯体**5**の合成を行った。



すべてのアルミニウム(III)錯体は、二つのアゾ三座配位子が直交するように八面体配位したホモレプティック錯体であった。アルミニウム(III)錯体の配位構造は溶液中でも保持されていることが¹H NMR測定から示唆された。サイクリックボルタンメトリーを測定したところ、クロロ置換体では二つの準可逆酸化波と二つの可逆還元波が観測され、それ以外の錯体では二つの準可逆酸化波と一つの準可逆還元波が観測された。5-位の置換基のサイズと5-位に加え3-位に置換基を導入することで第一酸化波の可逆性が向上した。DFT法により溶媒存在下で錯体アニオンの構造最適化を行ったところ、錯体分子のHOMOとLUMOのエネルギーはそれぞれ第一酸化波と第一還元波のピーク電位と直線的な関係が成り立っていた。また、アルミニウム錯体のフロンティア軌道の係数はアルミニウムイオン上に全くなく、観測された酸化還元波はアゾ配位子の酸化還元反応に基づくことが明らかとなった。このように、アゾ配位子が比較的安定なアニオンラジカルを生成可能であることが明らかとなった。今後、金属-配位子間電子移動によるスイッチング現象を起こす金属錯体の開発が期待される。

②アゾ三座配位子からなる中性ヘテロレプティック鉄(III)SCO錯体誘導体を合成し、その構造と磁性を検討していたところ、メチル置換体**6**において奇妙な現象を観測した。この鉄(III)錯体は室温でほぼ低スピンであるが、昇温すると340 Kで高スピンへと急激なSCO転移を示す。一方、温度を下げる過程では、なだらかなSCOを示し200 Kでほぼ低スピンとなった。以降の昇温降温過程はなだらかなSCOと同一の過程を辿った。一方、室温で1か月置いたサンプルを再度磁化率測定すると、最初の昇温過程で観測された



340 Kでの急激なSCO転移が再現した。この現象を明らかにするために温度可変結晶構造解析を行った。得られた鉄(III)錯体の単結晶を90 Kで構造解析したところ、配向の決まったアゾ配位子とシッフ塩基配位子がほぼ直交した分子構造であった(図, **6-pr**)。昇温し423 Kで解析したところ、アゾ基部分に配向ディスオーダーが観測され、アゾ配位子に2種類の配向があることが明らかとなった(図, **6-ex**)。この結果は配位結合の切り替え現象、結合異性化現象が起こったことを示唆している。さらに温度を下げ90 Kで再度解析すると、423 Kの配向ディスオーダーした分子構造が保持されていることが分かった(図, **6-qu**)。一方、室温で1か月置いた結晶を再度90 Kで構造解析すると、一番初めに構造解析されたように配向ディスオーダーのない分子構造へと戻っていることが明らかとなった(図, **6-ag**)。

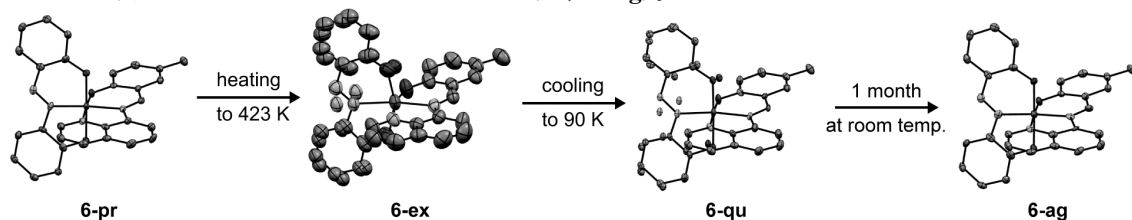


図. 温度変化ならびに時間変化後の鉄(III)錯体の分子構造

室温より高温領域で磁化の緩和挙動が観測されたため、アレニウスプロットより活性化エネルギーを求めたところ、類似構造を持つスチルベン誘導体のペダル回転運動の活性化エネルギーに近いものであった。そこで、ペダル回転運動の遷移状態を低スピンと高スピン状態それぞれについて理論計算により求めた。298 Kにおける高スピン状態でのギブスエネルギー変化がアイリング式から求められた活性化ギブスエネルギー 89.1 kJ mol^{-1} と良い一致を示した。一方、低スピン状態では 200 kJ mol^{-1} 程度であり、ペダル回転運動は高スピン状態でのみ起こりうる。この結果は、金属錯体のスピン状態が配位子の回転運動の ON-OFF を制御していることを明らかにしたものであり、分子マシンなどの分子運動を制御するスイッチとして金属錯体のスピン状態変化の利用の可能性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyawaki Atsuhiko, Eda Kazuo, Mochida Tomoyuki, Sakurai Takahiro, Ohta Hitoshi, Nakajima Takahito, Takahashi Kazuyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Spin-Crossover-Triggered Linkage Isomerization by the Pedal-like Motion of the Azobenzene Ligand in a Neutral Heteroleptic Iron(III) Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12735 ~ 12739
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02358	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 Miyawaki Atsuhiko, Mochida Tomoyuki, Sakurai Takahiro, Ohta Hitoshi, Takahashi Kazuyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 The Impact of the Next-Nearest Neighbor Dispersion Interactions on Spin Crossover Transition Enthalpy Evidenced by Experimental and Computational Analyses of Neutral -Extended Heteroleptic Fe(III) Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12295 ~ 12303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01378	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 Dale Sarah, Bonanno Nico M., Pelaccia Mark, Lough Alan J., Miyawaki Atsuhiko, Takahashi Kazuyuki, Lemaire Martin T.	4. 巻 48
2. 論文標題 Ligand mixed-valence and electrical conductivity in coordination complexes containing a redox-active phenalenol-substituted ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8053 ~ 8056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT01788G	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37件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 石野 圭一郎, 澤田 真緒, 高橋 一志
2. 発表標題 電子受容性を有する架橋配位子を用いた金属錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野口 拓海, 上田 啓示, 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 大久保 晋, 太田 仁
2. 発表標題 酸化還元活性なアゾビスフェノレート配位子を有するNi(II)錯体の構造と性質
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 一樹, 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 分子間相互作用エネルギー計算によるFe(III)スピントロニクスオーバー錯体多形のスピントロニクス転移のメカニズム解明
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 一志, 東 亮介, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 エネルギー計算に基づく同形鉄(III)錯体のスピントロニクスオーバー転移に与える分子間相互作用相互作用の効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川忠彦, 中野真之介, 高橋良弥, 田久保耕, 沖本洋一, 腰原伸也, 宮脇敦大, 松本一樹, 高橋一志, 横山利彦, 一柳光平, 深谷亮, 佐藤文菜
2. 発表標題 放射光 X 線を用いた構造解析によるスピントロニクスオーバー複合体試料における X 線誘起スピントロニクスオーバー現象の発見
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 一志
2. 発表標題 スピントロニクス誘起結合異性
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Ishikawa, S. Nakano, T. Okazaki, D. Nishida, K. Takubo, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Hada, A. Miyawaki and K. Takahashi
2. 発表標題 Photoinduced structural change in the spin-crossover hybrid system
3. 学会等名 PIPT 7
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 一志, 宮脇 敦大, 東 亮介, 持田 智行, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 スピントロニクスオーバー転移に与える分子間相互作用の効果
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 アルキル鎖を導入した鉄(III)スピントロニクスオーバー錯体からなる薄膜の作製と性質
3. 学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuyuki Takahashi
2. 発表標題 Fundamentals and applications of molecular switches in metal coordination complexes from π -extended tridentate ligands
3. 学会等名 The 1st Bordeaux - Bayreuth symposium on switchable materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 長鎖アルキル鎖を導入した鉄(III)スピנקロスオーバー錯体からなる薄膜の作製と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田 啓示, 宮脇 敦大, 櫻井 敬博, 太田 仁, 高橋 一志
2. 発表標題 アゾビスフェノレート配位子を有するNi(III)錯体の構造と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuyuki Takahashi, Atsuhiko Miyawaki, Kazuo Eda, Tomoyuki Mochida, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takahito Nakajima
2. 発表標題 Spin crossover induced Linkage Isomerism in a Neutral Heteroleptic Iron(III) Complex
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 八面体型アニオンを持つ鉄(II)錯体におけるスピントスオーバー誘起構造転移
3. 学会等名 第10回CSJフェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 八面体型アニオンを持つ鉄(II)錯体におけるスピントスオーバーに伴う構造転移
3. 学会等名 分子科学会 オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野真之介, 石川忠彦, 田久保耕, 沖本洋一, 腰原伸也, 東亮介, 宮脇敦大, 高橋一志, 佐藤文菜, 一柳光平, 深谷亮
2. 発表標題 スピントスオーバー相転移を示す複合磁性材料における、励起波長依存性をもった2つの光誘起状態
3. 学会等名 第76回日本物理学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志
2. 発表標題 鉄(III)錯体のスピン転移に伴う結合異性化
3. 学会等名 第10回サイエンスフロンティア研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志
2. 発表標題 アニオンのサイズ形状による鉄(II)スピントスオーバー錯体の磁気挙動の変化
3. 学会等名 第10回サイエンスフロンティア研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 鉄(II)錯体におけるスピントスオーバー誘起構造転移
3. 学会等名 若手フロンティア研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉谷 真歩, 高橋 一志
2. 発表標題 二種類の配位部位を持つ多座配位子錯体の配位構造制御
3. 学会等名 若手フロンティア研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 スピン転移が誘起する新奇な結合異性
3. 学会等名 若手フロンティア研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 知念 拓己, 渡邊 臨及, 金川 慎治, 塩田 淑仁, 吉澤 一成, 高橋 一志, 佐藤 治, 山本 薫
2. 発表標題 原子価互変異性金属錯体における電気分極の分光観測
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishikawa, T. Okazaki, D. Nishida, Y. Sudo, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Hada, A. Miyawaki, K. Takahashi
2. 発表標題 The structure of the photoinduced state of the spin-crossover hybrid system
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Nishida, T. Ishikawa, T. Okazaki, Y. Sudo, Y. Okimoto, S. Koshihara, A. Miyawaki, K. Takahashi
2. 発表標題 Optical study of the photo-induced state of the spin-crossover hybrid system
3. 学会等名 7th Asain conference on coordination chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川忠彦, 西田大介, 沖本洋一, 腰原伸也, 佐藤文菜, 一柳光平, 深谷亮, 宮脇敦大, 高橋一志
2. 発表標題 スピントロニクス相転移を起こす複合磁性材料における光誘起状態の構造解析
3. 学会等名 2019年日本物理学会2019年秋季大会 (物性)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田大介, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也, 佐藤文菜, 一柳光平, 深谷亮, 宮脇敦大, 高橋一志
2. 発表標題 赤外領域光学スペクトルからみたスピントスオーバー相転移を起こす複合磁性材料における光誘起状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会(物性)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田 大介, 石川 忠彦, 沖本 洋一, 岡崎 俊樹, 数土 雄也, 腰原 伸也, 宮脇 敦大, 高橋 一志
2. 発表標題 赤外領域光学スペクトルからみたスピントスオーバー相転移を起こす複合磁性材料における光誘起状態
3. 学会等名 MRS-J第29回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三宅 倅輔, 高橋 一志, 菅原 健二, 小川 涉
2. 発表標題 メトホルミンからなる金属錯体の構造と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 アゾビスフェノレート誘導体を有する遷移金属錯体の構造と酸化還元特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁]
2. 発表標題 アゾビスフェノレート鉄(III)錯体のスピン転移が誘起する結合異性現象
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 スピנקロスオーバー(SCO)によって誘起される鉄(II)錯体の構造転移
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉谷 真歩, 高橋 一志
2. 発表標題 ピリジン環を有する多座配位子を用いた配位高分子錯体の合成および構造評価
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 ヘテロレプティック鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー転移と配位子の結合異性
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮脇 敦大, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁]
2. 発表標題 アゾ配位子を有する鉄(III)錯体のスピン転移誘起結合異性
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 亮介, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁
2. 発表標題 鉄(II)スピנקロスオーバー錯体における対アニオンのサイズ形状効果
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019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		
カナダ	Brock University		