

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21202

研究課題名(和文)ヘテロ金属多核錯体のレドックスエントロピー制御と革新的熱電変換システムの創出

研究課題名(英文) Innovative thermoelectric conversion system based on the controlled redox entropy of multi-nuclear heterometal complexes

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高効率熱電変換システムの構築に有用な物質系として、溶液中におけるわずかな電子状態変化で凝集状態が劇的に変化する物質系の開発を目的とした。エントロピー駆動(熱誘起)分子内電子移動を示すヘテロ金属混合原子価多核錯体に着目し、溶液中で脂質アニオンおよび水素結合架橋ドナーと組み合わせた結果、錯体分子内における分子内電子移動をトリガーとした可逆な凝集・離散挙動を示す物質系の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、多核錯体分子のわずかな電子状態変化と会合挙動を溶液中で連動させることが可能なことを示したものである。さらに、構成要素を容易に変えることが可能であることから、会合挙動を精密に設計・制御することが可能である。このような物質系は、極めて大きな酸化還元(レドックス)エントロピー変化を示す物質系の開発に極めて有効であることから、革新的な熱電変換システムの高率に大きく寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：This work aimed at the development of a multi-component system exhibiting electronic state-controlled assembly in solution, which is expected to be a candidate for highly efficient thermoelectric conversion system. We focus heterometallic multi-nuclear complexes exhibiting entropy-driven intramolecular electron transfer. By combining the complex with bridging hydrogen bonding donors, the system exhibiting a reversible assembly triggered by intramolecular electron transfer in solution has been successfully developed.

研究分野：錯体化学

キーワード：ヘテロメタル多核錯体 電子移動 分子集積 水素結合

## 1. 研究開始当初の背景

高効率熱電変換システムの開発は、再生可能エネルギーの有効利用の観点から近年盛んに研究が行われている。一部の固体半導体が高温熱電変換素子として実用化されている一方で、室温付近で高い熱電変換能を示す材料は極めて限られている。熱電池(熱化学電池)は、溶液中における酸化還元(レドックス)電位の温度変化を利用した熱電変換システムであり、室温付近の低級熱エネルギーの有効利用の観点から近年注目を浴びている。熱電池の熱電変換能はゼーベック係数( $S_e = \Delta E / \Delta T = \Delta S_{red} / nF$ ,  $\Delta E$ : 起電力,  $\Delta T$ : 温度差,  $\Delta S_{red}$ : 酸化還元反応(レドックス)エントロピー))に大きく依存し、1電子レドックスでより大きな $\Delta S_{red}$ を示すレドックス対が求められる。しかしながら、従来は単核錯体が熱電池のレドックス対として主に検討されており、 $S_e$  係数の増大が大きな課題となっている。これは、通常分子では1電子レドックスエントロピーが本質的に小さいことに起因する(価数変化:  $\pm 1$ 、スピン変化: Co(II/III)以外は $\pm 1/2$ )。その結果、 $S_e$  の値は研究開始当時では最大で 4 mV/K 程度に留まっていた。より大きな  $S_e$  を与えるレドックス対の開発には、レドックス対における1電子 $\Delta S_{red}$ の制御が鍵となる。

## 2. 研究の目的

報告者は、混合原子価 FeCo 四核錯体がエントロピー駆動分子内電子移動反応を示すことを見出し、化学修飾や化学刺激によって反応エンタルピーを調節することで電子移動を自在に制御できることを明らかにしてきた。さらに、四核錯体の水素結合アクセプター性を利用した集積構造形成や可逆多段階レドックス特性についても明らかにしてきた。FeCo 四核錯体が示す多様な電子状態変換が極めて大きいスピン・溶媒和エントロピー変化( $\Delta S_{spin}$ ,  $\Delta S_{solvent}$ )を伴うことから、熱電変換素子として極めて有望であると考えた。本研究では、ヘテロ金属多核錯体のレドックスエントロピーの精密制御を基盤とした革新的熱電変換システムを創出することを目的とする。具体的には、ヘテロ金属混合原子価多核錯体としてエントロピー駆動(熱誘起)分子内電子移動を示すシアン化物イオン架橋 FeCo 環状四核錯体に着目し、四核錯体の電子状態変化と分子間の会合挙動が連動するシステムの開発を目的とした。このようなシステムでは、レドックスエントロピーに対して会合に伴う反応エントロピー $\Delta S_{会合}$ を組み込むことが可能となる( $\Delta S_{red} = \Delta S_{spin} + \Delta S_{溶媒和} + \Delta S_{会合}$ )。電子状態変化と会合挙動を精密に制御することで、レドックスエントロピーの論理的な制御が可能なシステムを構築することを最終的な目標とする。

## 3. 研究の方法

室温付近でエントロピー駆動分子内電子移動を示す混合原子価 FeCo 四核錯体として  $[Co_2Fe_2(CN)_6(dtbbpy)_4(tp^*)_2]^{2+}$  ( $= [Co_2Fe_2]^{2+}$ ,  $tp^* = \text{hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$ ,  $dtbbpy = 4,4'\text{-di-}tert\text{-butyl-}2,2'\text{-bipyridyl}$ )に着目し、以下の点に注力して研究を進めた。

### (1) 柔軟な集積構造を持つ $[Co_2Fe_2]^{2+}$ からなる水素結合凝集体の構築

混合原子価 FeCo 四核錯体 $[Co_2Fe_2]^{2+}$ は、分子内に二つ存在する末端シアノ基の塩基性に起因し、水素結合アクセプターとして働くことがわかっている。本研究では、適切な水素結合ドナーとの水素結合形成を利用した低次元ネットワーク構造の構築を行った。ここで、溶液中での凝集挙動を視野に入れると、柔軟な集積構造を持つことが望ましいと考えた。そこで、架橋性水素結合ドナーとしてメタ置換架橋性水素結合ドナー *m*-PA(図1)を用いた集積構造の構築を検討した。

### (2) 両親媒性アニオンを対アニオンに持つ混合原子価 FeCo 四核錯体

両親媒性アニオン( $BE_{16}$ )(図2)は、カチオン性の凝集構造を低極性溶媒中で安定化することが知られている。本研究では、(1)で結晶として得られた低次元水素結合集積体を溶液中で安定化させることを目的とし、 $[Co_2Fe_2]^{2+}$ の対アニオンとして両親媒性アニオン( $BE_{16}$ )をもつ新規四核錯体 $[Co_2Fe_2](BE_{16})_2$ の合成を行った。また、得られた錯体の低極性溶媒中における構造について明らかにした。

### (3) 溶液中における電子状態変化と分子間会合挙動の連動

$[Co_2Fe_2]^{2+}$ は、溶液中でエントロピー駆動分子内電子移動を示す。本研究では、 $[Co_2Fe_2](BE_{16})_2$ のエントロピー駆動分子内電子移動挙動について明らかにした。さらに、架橋性水素結合ドナー *m*-PA の共存下、低極性溶媒中におけるエントロピー駆動分子内電子移動と集積構造変化との相関について検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 柔軟な集積構造を持つ $[Co_2Fe_2]^{2+}$ からなる水素結合凝集体の構築

$[Co_2Fe_2]^{2+}$ と  $BE_{16}$ の共結晶化を行うことで、単結晶 $[Co_2Fe_2](OTf)(PF_6) \cdot m\text{-PA} \cdot 6\text{MeCN} \cdot 3^t\text{BuOMe}$ を得た。X線構造解析の結果、晶系および空間群は Monoclinic  $P2_1/C$ であった。また、 $[Co_2Fe_2]^{2+}$ が直線架橋型水素結合アクセプターとして、*m*-PA が屈曲型水素結合アクセプターと

してそれぞれ働くことで、一次元水素結合集積体が形成されていた(図 1)。ここで、それぞれの一次元集積構造は  $2_1$  軸をもつらせん一次元鎖を形成しており、鎖間には鏡面が存在する。温度依存磁化率測定を行った結果、室温付近でエントロピー駆動分子内電子移動に基づく二段階の相転移を示した。これは、一次元鎖内に存在する結晶学的に独立な二種類の  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  が段階的に分子内電子移動を示すことによる。以上より、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  は結晶中でらせん構造を持つ水素結合一次元集積構造を形成することを明らかにし、溶液中における柔軟な集積構造の構築に有用であることを見出した。

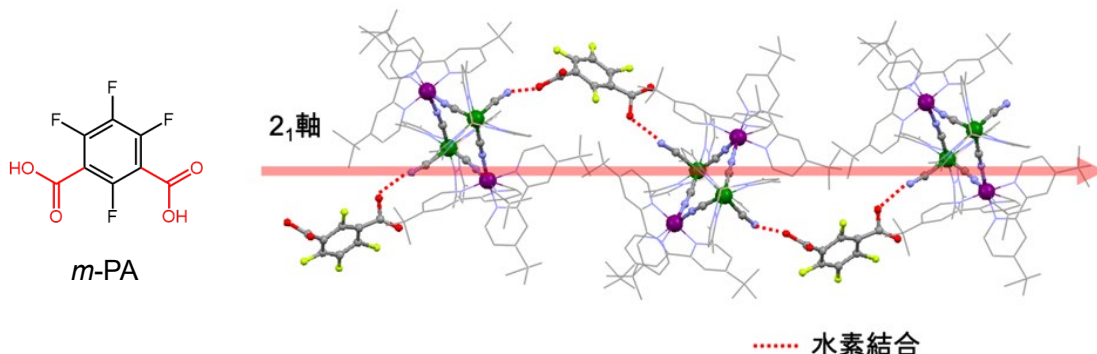


図 1  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  と *m*-PA からなる水素結合一次元集積型錯体  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{OTf})(\text{PF}_6) \cdot m\text{-PA} \cdot 6\text{MeCN} \cdot 3t\text{BuOMe}$  の単結晶構造解析結果

(2) 両親媒性アニオンを対アニオンに持つ混合原子価 FeCo 四核錯体

$[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  の対アニオンを塩化物イオンから両親媒性アニオン ( $\text{BE}_{16}$ ) へと変換することで、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  を緑色粉末として得た。ブチロニトリルおよびジエチルエーテル中における  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  のエントロピー駆動分子内電子移動挙動について、温度依存吸収スペクトル測定により明らかにした。その結果、ブチロニトリル中では他の対アニオンをもつ  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  と同様の挙動を示すのに対して、ジエチルエーテル中では電子移動温度が顕著に変化した。そこで、透過型電子顕微鏡 (TEM) によりジエチルエーテル中における  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  の構造を観察した結果、図 2 に示す中空構造体が生成していることがわかった。これは、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  カチオンと両親媒性  $\text{BE}_{16}$  がジエチルエーテル中で逆ベシクル構造を形成することによると考えられる。以上より、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  がジエチルエーテル中で特異な凝集体を形成することを見出すとともに、エントロピー駆動分子内電子移動の温度に大きく影響を与えることを明らかにした。

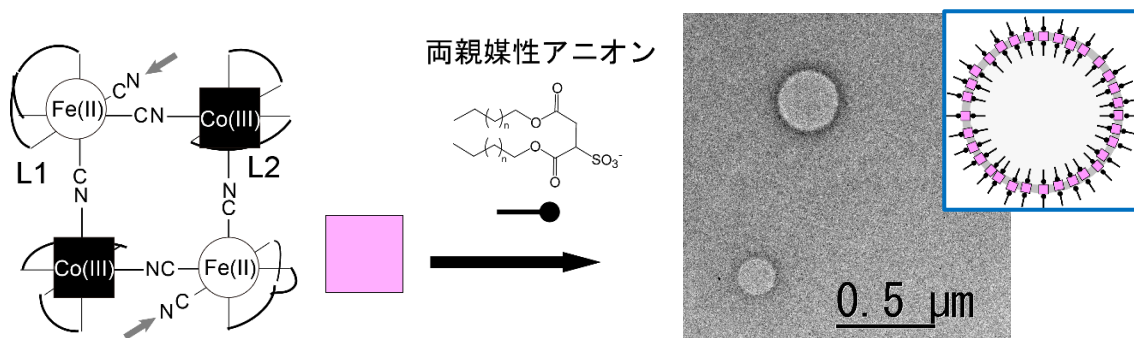


図 2  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  がジエチルエーテル中で形成する逆ベシクル構造

(3) 溶液中における電子状態変化と分子間会合挙動の連動

(1) および (2) の知見を基に、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  に架橋性水素結合ドナー *m*-PA を添加することにより、ジエチルエーテル中における水素結合の形成による集積構造の形成について検討した。*m*-PA を添加した室温のジエチルエーテル溶液について TEM 測定を行った結果、添加前と同様の逆ベシクル構造が観測された。この溶液について温度可変吸収スペクトル測定を行った結果、エントロピー駆動分子内電子移動に対応する温度で固体の析出に伴う光散乱の増大が観測された(図 3)。析出した固体について TEM 観察を行った結果、分子内電子移動とは全く異なる球状凝集体が観測された。これは、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  と *m*-PA がジエチルエーテル中で水素結合を形成することで、単結晶構造解析で明らかにした一次元らせん構造と同様の低次元集積構造を形成したことによると考えられる。室温では、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$  は  $\text{Fe}(\text{III})$  と  $\text{Co}(\text{II})$  からなる高スピン状態を示し、末端シアノ基は比較的弱い塩基性を示す。一方、冷却によるエントロピー駆動分子内電子移動により生

成する Fe(II)-Co(III)低スピン状態は比較的強い塩基性を示す。その結果、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$ は冷却による分子内電子移動に伴う比較的大きな pKa 変化に起因して、*m*-PA と水素結合を介した凝集構造を形成したものと考えられる。すなわち、エントロピー駆動分子内電子移動をトリガーとした集積構造の劇的な変換に成功した。

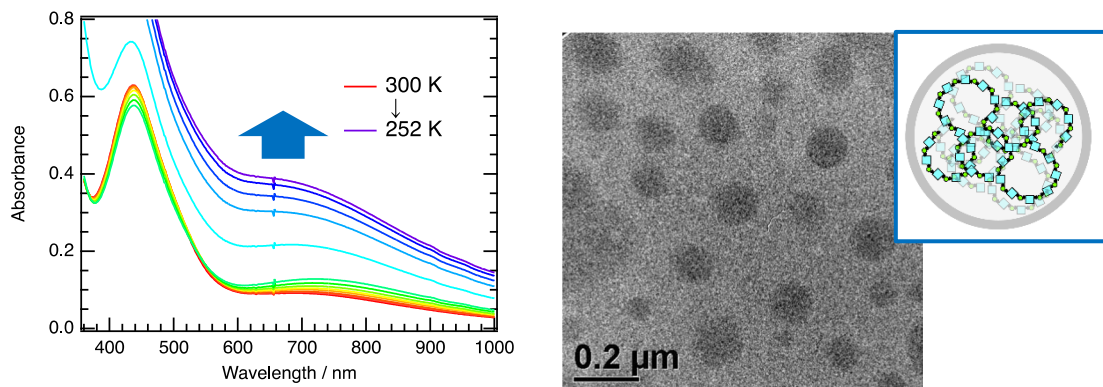


図3 *m*-PA 共存下における  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2](\text{BE}_{16})_2$  のジエチルエーテル溶液の温度依存吸収スペクトル、および分子内電子移動をトリガーとして生成する水素結合凝集体の構造

以上の成果は、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$ の電子状態の変化を利用することで、*m*-PA のような架橋性水素結合ドナーとの会合挙動を引き起こすことを明らかにしたものである(図4)。これまでの研究から、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$ の末端シアノ基の塩基性度の変化はレドックスによっても引き起こすことができることがわかっている。すなわち、本研究で見出した会合挙動をレドックス反応と組み合わせることで、極めて大きなレドックスエントロピー( $\Delta S_{\text{red}} = \Delta S_{\text{spin}} + \Delta S_{\text{溶媒和}} + \Delta S_{\text{会合}}$ )を示すレドックス対が得られると期待される。さらに、本システムの特徴として、様々な架橋水素結合ドナーや両親媒性アニオンを組み合わせることで集積構造の次元性や電子移動温度などを容易に制御できる点にある。この高い設計性を最大限に利用することで、これまで困難であったレドックスエントロピーの精密制御が可能となると期待される。今後、溶媒系や電解質などを最適化することで、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$ をレドックス対とした革新的な熱電変換システムへと研究を展開する。

### 逆ベシクル (初期構造)

### 水素結合凝集体

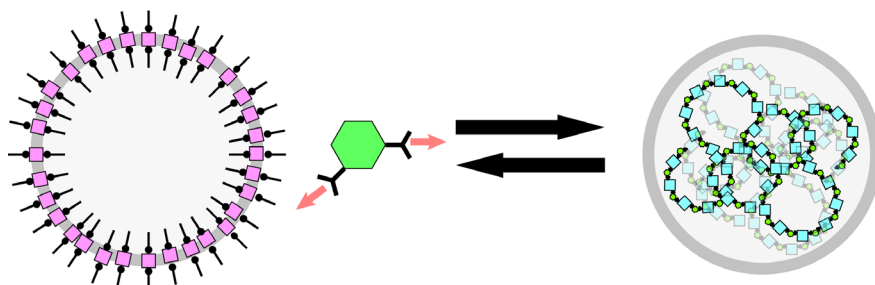


図4  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]^{2+}$ の電子状態変換をトリガーとした会合挙動

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Shiga Takuya, Tachibana Minami, Sagayama Hajime, Kumai Reiji, Newton Graham N., Oshio Hiroki, Nihei Masayuki	4. 巻 57
2. 論文標題 A ring of grids: a giant spin-crossover cluster	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10162 ~ 10165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC04346C	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, Ito Honami, Mihara Nozomi, Nihei Masayuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Syntheses, structures, and magnetic properties of a series of Mn-M-Mn trinuclear complexes with different spin configurations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 562 ~ 569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt03030b	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	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-Annelated 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 Shiga Takuya, Miyamoto Haruka, Okamoto Yukiko, Oshio Hiroki, Mihara Nozomi, Nihei Masayuki	4. 巻 52
2. 論文標題 Tetranuclear [Cu <sub>3</sub> Ln] complexes derived from a tetraketone-type ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3947 ~ 3953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03892g	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 Mihara Nozomi, Shimamura Tomonari, Takayama Ryo, Shiga Takuya, Nihei Masayuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Structural Conversion of Supramolecular Assembly in Solution via Thermally Induced Intramolecular Electron Transfer of [Co <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ] Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202300954	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 土岐 恵莉佳、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之
2. 発表標題 アルキル基をもつ鉄(II)錯体のスピントロニクス挙動における圧力効果
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 相良 圭吾、荒木 聡輔、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化亜鉛粒子の合成
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 伊藤 大輝、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 新規有機ケージ分子による酸化鉄クラスターのサイズ制御合成
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 伊藤 帆奈美、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之
2. 発表標題 Mn(II)-M-Mn(II) (M = Mn, Y, Gd) 直線型三核錯体の合成と磁気熱量効果
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 町田 彩香、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ケージ分子を用いた金属ナノ粒子のサイズ制御合成
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 島村 知成、高山 怜、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 鉄 - コバルト環状四核錯体の溶液中における集積構造制御
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 島村 知成、高山 怜、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 溶液中における鉄-コバルト環状四核錯体のスピン転移に伴う集積構造変化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相良 圭吾、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化亜鉛粒子の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 大成、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之
2. 発表標題 3段階の結晶溶媒脱離によるFe(II)スピנקロスオーバー挙動の多重変換
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 大輝、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 六配位サイトを有する新規四面体有機ケージ分子の合成と錯形成挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 伊藤 帆奈美、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之
2. 発表標題 Gdイオンを含む3d-4f金属多核錯体の合成と磁気エントロピーに関する研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 飯塚 そよか、三原 のぞみ、志賀 拓也、二瓶 雅之
2. 発表標題 鉄-コバルト環状4核錯体における化学的・機械的刺激によるスピン転移挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

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 錯体化学討論会第70回討論会
4. 発表年 2020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
---------	---------