

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14610

研究課題名(和文) 金属錯体を基盤とするコア-シェルブロックコクリスタルの創製とシナジー機能の開拓

研究課題名(英文) Construction of core-shell block cocrystals composed of different metal complexes

研究代表者

福井 智也 (Fukui, Tomoya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：40808838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、異種金属錯体結晶がヘテロ接合したブロック共結晶の構築と機能を探求した。具体的な分子系として、温度や光といった外部刺激によってスピン状態をスイッチ可能なスピントロニクスオーバー錯体を用いた。4-カルボキシ-2,6-ビスピラゾリルピリジン配位子とするFe(II)錯体結晶を種としてCo(II)錯体を結晶化することでコアシェル型ブロック共結晶の作製に成功した。同様に、鉄錯体結晶をコア、亜鉛錯体結晶をシェルとするブロック共結晶も作製可能である。興味深いことに、コアシェル型ブロック共結晶においては、鉄錯体単独の結晶におけるスピン転移温度よりも、低い温度でスピン転移を示すことを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においては、異種スピントロニクスオーバー錯体結晶がヘテロ接合したブロック共結晶を構築するための方法論を確立し、さらに、ブロック共結晶が単一成分系が示すスピン転移よりも低い温度で転移する現象を見いだした。異種分子からなる結晶を配列制御して集積化する方法論はこれまで報告されておらず、本研究はそれを先立って実現したという点から、分子集積化技術の新たな知見を与えることができた。また、本研究で見いだした精密分子集合化の方法論は、原理的にはナノ～メソ～マクロスケールの広い領域で適応可能であると考えられることから、結晶工学のみならず、超分子化学の広い分野に新知見をもたらすものであると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, the construction of block co-crystals composed of different metal complex and their properties were investigated. Using 4-carboxy-2,6-bispyrazolylpyridine as a ligand, The core-shell type block copolymers were successfully prepared by crystallizing a Co(II) complex from a Fe(II) complex crystal with a 4-carboxy-2,6-bispyrazolylpyridine ligand as a seed. The core-shell type block co-crystals were successfully prepared by crystallizing the Co(II) complex with the Fe(II) complex crystal as the seed. Similarly, block copolymers with an iron complex crystal as the core and a zinc complex crystal as the shell can also be prepared. Interestingly, the core-shell block copolymers exhibit a spin transition at a lower temperature than that of the iron complex alone. javascript: onTransientSave()

研究分野：超分子化学

キーワード：結晶化 自己集合 金属錯体 ブロック構造体 スピントロニクスオーバー

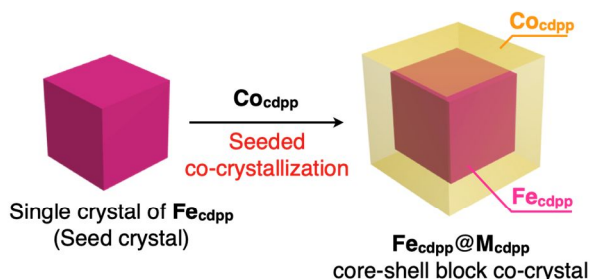
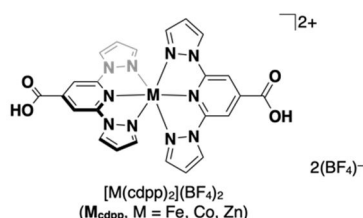
1. 研究開始当初の背景

異種の物質同士が接合したブロック構造体は、単一成分からなる物質には見られない創発的な機能・物性の発現が期待される。ブロックコポリマー (block co-polymers) は異種の高分子鎖が共有結合で連結された高分子であり、高分子鎖の非相溶性に由来した多様なナノ構造体を構築する。近年、分子や結晶性高分子が集合化し形成される超分子集合体やミセルに関しても、異種集合体がヘテロ接合したブロック構造体の構築が可能となってきた (I. Manners *et al.*, *Science* 2015; K. Sugiyasu, M. Takeuchi *et al.*, *Nat. Chem.* 2014)。さらに、異種の集合体がヘテロ接合したブロック構造体において、単一成分からなる分子集合体には見られない光電子的物性の発現が報告されている (T. Fukushima, T. Aida *et al.*, *Science* 2011)。しかしながら、分子の位置や配向が完全に規定された集合体である結晶を用いてブロック構造を構築することは未だ困難である。一般に、異種分子の混合系からブロック構造の結晶が自発的に形成されることはなく、それぞれの分子が別々に結晶化する。これはまさに晶析・再結晶の原理である。結晶をコンパートメントとしてより高次の階層構造へと逐次的に集積化できれば、異種結晶同士がシームレスにヘテロ接合したブロック構造体、いわば block co-crystal の構築へと繋がる。特に、大きなヘテロ接合界面をもつ「core-shell」型のブロック構造体 (core-shell block co-crystal) では、異種結晶間のシナジー機能をバルク状態で発現させようと期待され、機能物質の新たなモチーフを提供すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、機能性錯体分子をもちいた core-shell block co-crystal の作製手法の確立と core-shell block co-crystal のシナジー機能、特に協同的スピン転移現象の発現する系の構築を目的とした (図1)。具体的な機能性錯体分子として、4-carboxy-2,6-bis(pyrazolyl)pyridine (cdpp) を配位子とするスピנקロスオーバー錯体 $[M(cdpp)_2](BF_4)_2$ (M_{cdpp} , $M = Fe, Co, Zn$) を用いた。

本検討に用いた金属錯体



- 課題 (1) : 異種スピנקロスオーバー錯体のシード結晶化による core-shell block cocrystal の構築
- 課題 (2) : 分子構造の異なる錯体分子が接合した core-shell block co-crystal の創製
- 課題 (3) : Core-shell block co-crystal のスピנקロスオーバー挙動

図1. 本研究の概要。

3. 研究の方法

本研究では、ナノスケールの精密制御手法であるリビング超分子重合法を応用することで、(1) 異種金属イオンをもつ錯体分子結晶が接合した core-shell block co-crystal の精密合成手法の検討、(2) 分子構造の異なる錯体分子が接合した core-shell block co-crystal の創製、および (3) core-shell block co-crystal のシナジー機能、特に協同的スピン転移現象を探索した。

各種金属錯体の単結晶サンプルについては、単結晶 X 線構造解析により評価した。Core-shell block co-crystal の作製は、鉄錯体結晶をシードとして、異種金属錯体をシード結晶化させるアプローチを検討した。このシード結晶化過程は、デジタルマイクロコピーを用いて追跡した。得られた core-shell block co-crystal のキャラクタリゼーションとして、単結晶 X 線構造解析、分光学的測定、SEM-EDX を用いた元素マッピングを行った。

4. 研究成果

本研究において、以下の成果が得られた。

1. 異種スピנקロスオーバー錯体のシード結晶化による core-shell block cocrystal の構築

種結晶として利用するスピנקロスオーバー錯体 Fe_{cdpp} の単結晶を作製した。単結晶 X 線構造解析の結果、スピנקロスオーバー錯体 Fe_{cdpp} は、 -180°C において低スピン状態であるこ

とが示された。また、種結晶からのシード結晶化に用いる、中心金属イオンがコバルト(II)イオンである Co_{cdpp} の単結晶化した。その結果、カルボキシ基間の水素結合様式の異なる2種類の結晶多形が得られた。これらの結晶構造において、 Co_{cdpp} は -180°C において高スピン状態であり、どちらも Fe_{cdpp} とは異なる集合様式であった。

次に、 Fe_{cdpp} の単結晶をシードとして、 Co_{cdpp} の結晶化を試みた。結晶化条件を最適化することで、 Fe_{cdpp} の結晶をコア、 Co_{cdpp} の結晶をシェルとする $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶の作製に成功した(図2)。この時、結晶化に用いたシード結晶全てがブロック共結晶を形成していたことから、シード結晶を基準とした収率は100%であった。 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶において、コアである Fe_{cdpp} の結晶は、結晶全面がシェルである Co_{cdpp} の結晶に覆われていた。興味深いことに、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶のシェルについて単結晶X線構造解析を行ったところ、 Co_{cdpp} の集合構造はシード結晶である Fe_{cdpp} と同形であり、 Co_{cdpp} 単独の結晶化により得られた2種類の結晶構造とは異なることが明らかになった。すなわち、シードの結晶構造の三次元的な情報が、界面と通じて Co_{cdpp} の集合構造へと反映される Topotactic な結晶化が進行したことが示唆された。

また、シード結晶化により、 Co_{cdpp} だけではなく、中心金属イオンが亜鉛イオンである Zn_{cdpp} の結晶化によって $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Zn}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶の構築も可能であることが明らかになった。以上の検討を通じ、シード結晶を用いた core-shell ブロック共結晶の構築法を確立した。

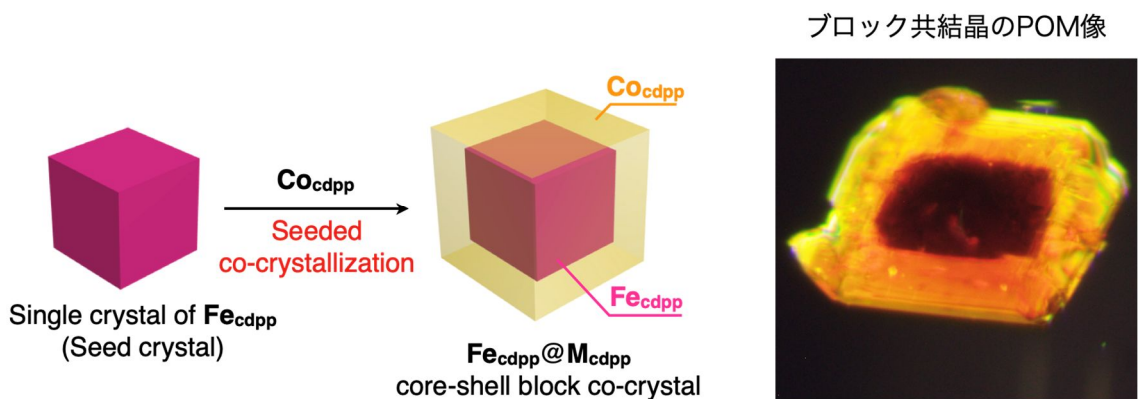


図2. シード結晶を用いた core-shell block co-crystallization の模式図と $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶の偏光顕微鏡 (POM) 像。

2. 分子構造の異なる錯体分子が接合した core-shell block co-crystal の創製

スピントスオーバー現象におけるスピン転移温度は、配位子の配位子場の強さに依存する。したがって、分子構造の異なる錯体分子が接合したブロック共結晶においては、結晶ドメインごとに異なるスピン転移挙動を示す構造体となり得る、もしくは、コアとシェルのスピン転移が協同して発現する二つの可能性が考えられる。そこで、上記の検討課題1で用いた配位子の分子構造をわずかに改変した配位子 4-amide-2,6-bis(pyrazolyl)pyridine (adpp) を合成し、それらの金属錯体 $[\text{M}(\text{adpp})_2](\text{BF}_4)_2$ (M_{adpp} , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) を Fe_{cdpp} シード結晶共存化で結晶化させた。



図3. Fe_{cdpp} シード結晶から面選択的に Co_{adpp} が結晶成長した結果得られた構造体のPOM像。

検討の結果、シード結晶である Fe_{cdpp} から、結晶面選択的に Co_{adpp} が結晶成長した構造体を得られた(図3)。この結晶について、単結晶X線構造解析を行ったところ、 Fe_{cdpp} と Co_{adpp} の結晶学パラメータは異なっており、格子ミスマッチの小さな面からエピタキシャル成長することで図2の構造体が形成されていることが明らかになった。

3. Core-shell block co-crystal のスピントスオーバー挙動

検討1において得られたシード結晶として用いた Fe_{cdpp} 、ならびに、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Zn}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶のスピントスオーバー挙動について、MPMS と DSC 測定から評価した。その結果、全ての場合において、加熱により、コアである Fe_{cdpp} の低スピン状態から高スピン状態へのスピン転移現象が観測された。興味深いことに、 Fe_{cdpp} の単結晶サンプルと比較し、ブロック共結晶の方が低い温度でスピン転移挙動を発現した。スピン転移温度が低く観測された順番に並べると次のようになる： $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Zn}_{\text{cdpp}}} < \text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}} < \text{Fe}_{\text{cdpp}}$

ブロック共結晶において、コアである Fe_{cdpp} のスピン転移温度が低くなったことについて、単結晶X線構造解析の結果から考察した。 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Zn}_{\text{cdpp}}}$ および $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@_{\text{Co}_{\text{cdpp}}}$ ブロック共結晶において、コアとシェルはそれぞれ同じ空間群に属している。しかし、コアとシェルの結晶学パラメータをそれぞれ比較すると、 a, b, c 軸に1~2%程度の格子ミスマッチが存在することが明らかに

なった。さらに、それぞれの系において観測されたコアとシェルにおける格子ミスマッチに対してスピン転移温度をプロットしたところ、コアとシェル間の格子ミスマッチが大きいほど、スピン転移温度が低下する傾向が見られた。このことから、コアとシェル間の格子ミスマッチがヘテロ接合界面において歪みをもたらし、それがコアである Fe_{cdpp} のスピン転移温度を低下させていることが考えられる。以上の検討から、本研究により、ブロック共結晶におけるスピントロニクス現象の発現と、コア-シェル間の格子ミスマッチに基づくスピン転移温度の変調を明らかにした。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kato Mikiya, Fukui Tomoya, Sato Hiroyasu, Shoji Yoshiaki, Fukushima Takanori	4. 巻 61
2. 論文標題 Capturing the Trajectory of Metal-Ion-Cluster Formation: Stepwise Accumulation of Zn(II) Ions in a Robust Coordination Space Formed by a Rigid Tridentate Carboxylate Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3649 ~ 3654
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c03758	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福井 智也・土屋 雅弘・福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントロクロソオーバー錯体からなるコアシェル型ブロック共結晶の構築
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 Tomoya Fukui, Masahiro Tsuchiya, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Core-Shell Block Co-Crystals Composed of Different Spin-Crossover Metal Complexes Prepared by Seeded Co-Crystallization Approach
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 土屋 雅弘・福井 智也・福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントロクロソオーバー錯体を用いた面選択的結晶化によるブロック型共結晶の構築
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福井 智也・土屋 雅弘・福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントロニクスオーバー 錯体の逐次的結晶化によるブロック共結晶の構築
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福井 智也・土屋 雅弘・福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントロニクスオーバー 錯体を用いた面選択的シード結晶化によるブロック共結晶の構築
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023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
---------	---------