

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655043

研究課題名(和文) 錯体化学的手法によるフォトクロミック分子の厳密直交化と多重分子メモリー素子の開発

研究課題名(英文) Orthogonal arrangement of photochromic moieties by coordination chemistry and their application as molecular memory devices

研究代表者

二瓶 雅之(Nihei, Masayuki)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00359572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フォトクロミック分子の厳密直交化を錯体化学的手法により達成することで、偏光多重分子メモリー素子へ応用することを最終目的とした。そこで、光照射により二種類の状態(開環体と閉環体)を可逆に示すフォトクロミック分子として、ジアリールエテン(DAE)に着目した。DAE部位をもつ二座配位子を合成し、鉄(II)イオンとの反応によりDAE部位をもつ新規鉄(II)錯体の合成に成功した。本錯体は、鉄(II)イオンのスピン転移と光照射によるDAE部位のフォトクロミズムを共に示した。さらに、鉄イオンを常磁性状態から反磁性状態に光照射により変化させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：This research project aimed at the construction of metal complexes with orthogonal arrangements of photochromic moieties and their applications as molecular memory devices with dual response to the polarized light. Diarylethene (DAE) derivatives were employed as the photochromic moiety, which exhibits reversible photo-cyclization between open- and closed-forms. A bidentate ligand with the DAE moiety was prepared and a novel iron(II) complex with DAE was synthesized by a reaction of the bidentate ligand and with iron(II) ions. The iron(II) complex showed both thermal iron(II) spin transition and photo-cyclization reaction. In addition, the light irradiation to the complex altered the magnetism of the complex between paramagnetic and diamagnetic states.

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：光スイッチ フォトクロミック分子 磁性 スピン転移

1. 研究開始当初の背景

分子性化合物は、幾何構造と分子軌道に起因する物性の異方性を本質的にもつ。したがって、分子の配向を精密に制御することができれば、物性の異方性に基づく新たな機能の発現が可能となる。例えば、分子を意図的に“直交”させることができれば、分子の異方性に基づく潜在的な複数の電子状態を異方的な外部刺激で自在に引き出すことで、1分子に複数の情報を書き込むことが可能となる。

光双安定性を示す代表的なフォトクロミック分子であるジアリールエテン(DAE)誘導体は、基礎・応用の両面から盛んに研究が行われてきた(M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685)。DAE 誘導体の大きな特徴の一つは、結晶中のような高密度状態におけるフォトクロミック反応(開環体(o) ⇌ 閉環体(c))の進行が比較的容易な点にある。その為、光メモリー材料への応用の観点から極めて精力的に研究されてきた。しかしながら、DAE のフォトクロミック反応の異方性を活用した研究は比較的少ない。DAE 閉環体(c-DAE)の光遷移双極子モーメントは分子の長軸方向を向いており、異方性が大きい。したがって、固体中において分子を直交配列することができれば、偏光多重メモリー素子の実現が可能である。機能性有機分子の配向制御に関しては、クリスタルエンジニアリング、液晶、高分子マトリクス、LB 膜法など、多様な方法によって高いレベルで確立されている。しかしながら、これらの方法は、分子を“揃える”ことに主眼が置かれてきた。従来のクリスタルエンジニアリングを利用して機能性有機分子を直交化させるには、分子間の CH- π 相互作用によるヘリングボーン構造の形成等が必要であるが、その制御は難しく偶然性によるところが大きい。以上のように、フォトクロミック分子の厳密直交化による偏光応答性多重メモリーの開発はこれまで極めて困難とされてきた。

2. 研究の目的

本研究では、機能性有機分子の厳密直交化を達成する新たなアイデアとして、金属イオンへの配位を利用する方法を提案した。金属イオンと配位子の間の配位結合は、5つのd軌道の形状とd電子配置を適切に選択することで精密に制御することが可能である。例えば、Cu(I)イオンと剛直な二座配位子からなる正四面体型錯体においては、Cu(I)イオンに配位した2つの二座配位子平面が、厳密直交する。正六面体配位構造においても、同様に二座配位子平面は互いに直交する。そこで本研究では、DAE 部位をもつ多座配位子の開発と錯形成挙動の検討を行い、複数の DAE 部位をもつ錯体における選択的フォトクロミック反応の達成を最終目的とした。また、光応答性多重分子メモリーの開発の異なるアプローチとして、DAE 部位のフォトクロミック反応による金属イオンの電子状態変換を

利用した光による多重磁性スイッチング分子の開発も目的とした。DAE は、閉環体と開環体とではその電子状態が大きく変化する。すなわち、閉環体では拡張 π 系に起因する強い電子アクセプター性をもつが、開環体では π 系が縮小することでアクセプター性が大きく低下する。この電子状態の変化を利用することで、金属イオンの電子状態(磁性、酸化還元電位)を光によってコントロールすることが可能となる。DAE 誘導体の光メモリーへの応用で常に問題となるのは、情報の書き込み、消去、読み出しを全て光によって行う点にある。本研究における複合錯体においては、書き込みと消去を光で、読み出しを磁性や誘電性の変化により行えると期待される。

以上、本研究では DAE 部位を持つ金属錯体の開発により、選択的光スイッチング分子および光磁気スイッチング分子の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) DAE 部位を持つ多座配位子の開発と錯形成挙動の検討

DAE 部位と金属イオンとの間の強い電子的相互作用が期待される多座配位子の開発を行い、その錯形成挙動について検討を行った。具体的には、DAE 部位が金属配位部位と π 共役系で連結された配位子系を設計し、鉄(II)イオンとの錯形成挙動について検討した。

(2) 固体状態における光誘起スピン転移とフォトクロミック挙動の解明

DAE 部位をもつ鉄(II)錯体結晶について、低温における光照射による鉄(II)イオンのスピン転移、および室温における光照射によるフォトクロミック反応について検討を行った。

(3) 溶液中におけるフォトクロミック挙動とスピン転移挙動の相乗性の解明

DAE 部位をもつ鉄(II)錯体の溶液について、温度可変吸収スペクトル測定と光照射実験により、鉄イオンのスピン転移挙動と DAE 部位のフォトクロミック反応の相関について検討した。

(4) DAE 部位を複数もつ金属多核錯体の合成検討

DAE 部位を複数もつ金属多核錯体の合成について検討した。

4. 研究成果

(1) DAE 部位を持つ多座配位子の開発と錯形成挙動の検討

DAE 部位と金属イオンとの比較的強い電子的相互作用を媒介するには、DAE 部位と金属配位部位が π 共役系で連結されている必要がある。本研究においては、代表的な二座配位子であるフェナントロリンに DAE 部位が π 共役した構造をもつ 2 座配位子 btphen (= 5,6-bis(2,5-dimethylthien-3-yl)-1,10-phenanthroline)に着目した。btphen は、紫外光および可視光照射により開環体(o-btphen)と開環体

(c-btphen)の光環化・開環反応を示すフォトクロミック配位子として報告されていたが、鉄イオンとの錯形成挙動については全く知られていなかった。そこで、btphenと鉄(II)イオンとの錯形成挙動について検討した。その結果、適切な補助配位子の共存下でbtphenと鉄(II)イオンとの反応を行うことで、安定に鉄(II)錯体を得られることが分かった。スピン転移挙動に最適な配位子場強度となるように分子設計を最適化した結果、配位子 o-btphenと硫酸鉄(II)、および Kbpz (= potassium dihydrobis(1-pyrazolyl)borate)を反応させることで、開環型 DAE 部位をもつ新規鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{o-btphen})] \cdot \text{MeCN}$ (**1-o**)を得ることに成功した。

(2) 固体状態における光誘起スピン転移とフォトクロミック挙動の解明

1-oの固体状態における光誘起スピン転移挙動およびフォトクロミック挙動について検討を行った。X線構造解析の結果、鉄(II)イオンは六配位八面体構造をもち、2つのbpzと1つのo-btphenが配位していた。**1-o**の配位構造は温度変化に対して顕著に変化し、熱誘起スピン転移の存在が示唆された。そこで、温度依存磁化率測定を行った結果、磁化率の顕著な変化を伴う熱誘起スピン転移挙動が観測された。具体的には、転移温度($T_{1/2} = 140$ K)において常磁性高スピン状態から反磁性低スピン状態へと変化することがわかった。一方、5 Kにおいて637 nmの光を**1-o**に照射したところ、磁化率の急激な増加が観測された。これは、光誘起スピン転移による反磁性から常磁性への変化に起因する。また、光誘起常磁性状態に近赤外光を照射した結果、約40%が反磁性状態へと変換された。以上より、固体状態において**1-o**は、低温において可視と近赤外光の照射を繰り返すことで、常磁性と反磁性の可逆な双方向変換が可能な光磁気スイッチング分子であることが明らかとなった。一方、室温における光照射によりフォトクロミック反応を検討した結果、**1-o**のDAE部位は固体中で光応答を示さないことがわかった。結晶構造解析結果を検討した結果、これはチオフェン環の立体配座に起因するものであることが分かった。この点については、結晶化条件の検討や立体障害の導入などにより改善可能と考えられる。

(3) 溶液中におけるフォトクロミック挙動とスピン転移挙動の相乗性の解明

溶液中における**1-o**のフォトクロミック挙動について、光照射紫外可視吸収スペクトルにより検討した。開環型 DAE 部位を持つ**1-o**の溶液に室温で紫外光を照射した結果、開環型 DAE から閉環型 DAE への光環化反応に伴う**1-o**から $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{c-btphen})]$ (**1-c**)へ変換が観測された。一方、**1-c**に対して可視光照射することで、**1-o**への光開環反応が観測された。以上より、**1-o**は溶液中で可逆なフォトクロミック反応を示すことが明らかになった。次に、溶液中における**1-o**および**1-c**

の熱誘起スピン転移挙動について検討するために、温度可変紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、**1-o**および**1-c**共に、加熱および冷却に伴い常磁性状態と反磁性状態の可逆なスピン転移が観測された。スペクトル変化に関して熱力学平衡反応を仮定して解析した結果、それぞれの平衡温度は、 $T_{1/2}(\text{1-o}) = 171$ K、 $T_{1/2}(\text{1-c}) = 184$ Kと見積もられた。これは、**1-o**から**1-c**への光環化反応に伴い配位子btphenの π 共役系は拡張し、配位子場強度が強くなることで反磁性状態が安定化されたと考えられる。すなわち、**1-o**は紫外・可視光照射によるフォトクロミック反応を利用することで、反磁性状態と常磁性状態を光スイッチできる光磁気スイッチング分子であることが明らかになった。

(4) DAE 部位を複数もつ金属多核錯体の合成検討

DAE 部位を複数もつ金属多核錯体の合成として、シアン化物イオン架橋環状四核錯体の補助配位子としてo-btphenを導入する試みを行った。反応条件と金属イオンの組み合わせについて見当を行った結果、DAE 部位をもつ多核錯体の生成が示唆された。結晶化条件の検討をさらに重ねることで、DAE 部位を分子内に複数もつ多核錯体の合成法を確立できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6件)

X-ray Induced Phase Transitions by Selective Excitation of Heterometal ions in a Cyanide-bridged Fe-Co Molecular Square, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Reiji Kumai, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Hiroki Oshio, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 4050-4052. (査読有)

DOI: 10.1039/C3CC48820A

DFT Calculations of Effective Exchange Integrals at the Complete Basis Set Limit on Oxo-vanadium Ring Complex, Yasutaka Kitagawa, Toru Matsui, Natsumi Yasuda, Hiroshi Hatake, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Masayuki Nihei, Mitsutaka Okumura, Hiroki Oshio, Kizashi Yamaguchi, *Polyhedron*, **2013**, 66, 97-101. (査読有)

DOI: 10.1016/j.poly.2013.02.040.

Bidirectional Photomagnetic Conversions in a Spin-crossover Complex with a Diarylethene Moiety, Masayuki Nihei, Yukihide Suzuki, Norihisa Kimura, Yosuke Kera, and Hiroki Oshio, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6946-6949. (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201300767

Multi-step Phase Transition Based on Intramolecular Electron Transfers in a Cyanide-bridged Tetranuclear Molecular

Square, Masayuki Nihei, *J. Cryst. Soc. Jpn.* **2012**, *54*, 319-324. (査読有)

DOI: 無し

Multiple Stability and Response based on Controlled Electronic Structures of Multinuclear Metal Complexes, Masayuki Nihei, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2012**, *59*, 56-65. (査読有)

DOI: 無し

A Light-Induced Phase Exhibiting Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-Bridged [Fe₄Co₂] Complex, Masayuki Nihei, Yuki Okamoto, Yoshihiro Sekine, Norihisa Hoshino, Takuya Shiga, Isiah Po-Chun Liu, Hiroki Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6361-6364. (査読有)

DOI: 10.1002/anie.201202225

[学会発表](計 26件)

関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “外場応答性 FeCo 環状四核錯体からなる水素結合集積体の構築” 日本化学会 第94春季年会(2014), 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月27日-30日.

河合佑哉, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “イミダゾレート架橋白金多核錯体の合成と物性” 日本化学会 第94春季年会(2014), 名古屋大学東山キャンパス, 2014年3月27日-30日.

二瓶雅之, “金属多核錯体における電子状態の制御と物性発現” 第一回東北大学リーディング大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線」, 東北大学青葉山キャンパス, 2014年2月21日-23日.

Masayuki Nihei, Yuki Okamoto, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, “Light-induced Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-bridged Hexanuclear Complex” International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014), 伊藤国際学術研究センター, 東京, 2013年1月20日-22日.

Yuta Yanai, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Three-step Phase Transition in a Cyanide-Bridged Fe-Co Tetranuclear Complex with Proton-Donors” International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014), 伊藤国際学術研究センター, 東京, 2013年1月20日-22日.

Yukihide Suzuki, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Photo-isomerization-Controlled Magnetic Switching in a Spin-Crossover Complex with a Diarylethene moiety” International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014), 伊藤国際学術研究センター, 東京, 2013年1月20日-22日.

熊井玲児, 二瓶雅之, “金属多核錯体における電子状態の制御と物性発現” 「つくば連携研究」合同研究会, 筑波大学筑波キャンパス, 2013年12月24日.

Masayuki Nihei, “Multi-stability based on Controlled Electronic Structures of Multinuclear Metal Complexes” NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials, Queenstown, New Zealand, 2013年12月15日-17日.

Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Reiji Kumai, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Hiroki Oshio, “Excitation Energy Dependent Phase Transitions in a Cyanide-bridged Fe-Co Molecular Square” 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC), Jeju, Korea, 2013年11月4日-7日.

河合佑哉, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “酸塩基応答性イミダゾール多座配位子による金属イオンの集積化” 錯体化学会第63回討論会, 琉球大学千原キャンパス, 2013年11月2日-4日.

村上晴樹, 鈴木幸英, 柳井佑太, 関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “三つのカルボキシル基を持つ新規三脚型トリシアノ鉄錯体の合成と集積化挙動の検討” 錯体化学会第63回討論会, 琉球大学千原キャンパス, 2013年11月2日-4日.

Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Yuta Yanai, Hiroki Oshio, “Controlled Electron Transfers in Cyanide-bridged Multi-nuclear Complexes” International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 東北大学川内北キャンパス, 2013年9月28日-30日.

Yuya Kawai, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Redox properties of imidazolate-bridged dinuclear complexes [Ru-M] (M = Mn, Co, Ni, Cu)” International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 東北大学川内北キャンパス, 2013年9月28日-30日.

関根良博, 二瓶雅之, 熊井玲児, 中尾裕則, 村上洋一, 大塩寛紀, “Fe-Co 環状四核錯体における可視光及び高輝度 X 線誘起相転移” 第7回分子科学討論会2013京都, 京都テレサ, 2013年9月24日-27日.

二瓶雅之, “金属多核錯体における電子状態の制御と物性発現” 新学術領域研究若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」, 東京大学本郷キャンパス, 2012年12月20日-21日.

Yukihide Suzuki, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Photocyclization-Controlled Magnetic Switching in an Iron(II) Complex with a Diarylethene Moiety” 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials –Life Science and Materials–, University of Tsukuba, Strategic Initiative (A), CCFM, 筑波大学筑波キャンパス, 2012年12月10日-11日.

Yuta Yanai, Yoshihiro Sekine, Masayuki

Nihei, Hiroki Oshio, "Three-step phase transition in a Cyanide-Bridged Fe-Co Molecular Square with Proton-Donors" 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials –Life Science and Materials–, University of Tsukuba, Strategic Initiative (A), CCFM, 筑波大学筑波キャンパス, 2012年12月10日-11日.

Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, "Intramolecular Electron-transfer-coupled Spin Transition in CoFe squares Controlled by Chemical Modifications and External Stimuli" Japanese-German Symposium on Coordination programming, Münster, Germany, 2012年10月25日-27日.

関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, "多重外場応答性 Fe-Co 環状四核錯体における分子内電子移動制御" 第2回 CSJ 化学フェスタ, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012年10月14日-17日.

Yoshihiro Sekine, Yuki Okamoto, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, "Metal Complexes with Multi-Bistability" The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), Orlando, USA, 2012年10月7日-11日.

- ⑳ Takuya Shiga, Tamaki Tetsuka, Graham Neil Newton, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, "Cyanide-Bridged Chiral Cage Molecules: High-Spin Clusters and Spin-Transition Phenomena" The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), Orlando, USA, 2012年10月7日-11日.
- ㉑ Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, "Intramolecular Electron-transfer-coupled Spin Transition in a CoFe Square Controlled by Chemical Modifications" The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), Orlando, USA, 2012年10月7日-11日.
- ㉒ 鈴木幸英, 二瓶雅之, 大塩寛紀, "光環化反応に基づく Fe(II)錯体の磁性変換" 錯体化学会第62会討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012年9月21-23日.
- ㉓ 関根良博, 二瓶雅之, 熊井玲児, 中尾裕則, 村上洋一, 大塩寛紀, "Fe-Co 四核錯体における可視光・X線誘起相転移現象の解明" 錯体化学会第62会討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012年9月21-23日.
- ㉔ 柳井佑太, 関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, "鉄 - コバルト環状四核錯体とプロトンドナー分子との複合化による分子内電子移動制御" 錯体化学会第62会討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012年9月21-23日.
- ㉕ Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Yuki Okamoto, Hiroki Oshio, "Controlled

Intramolecular Electron Transfers by External Stimuli" International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, 2012年9月9日-13日.

【その他】
ホームページ等
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/coord/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二瓶 雅之 (NIHEI, Masayuki)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00359572