

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655115

研究課題名(和文) pH応答スピクロスオーバー錯体膜の構築とプロトンの流れの可視化

研究課題名(英文) Development of pH-Sensitive Spin-Crossover Complex Film and Direct Observation of Proton Flow

研究代表者

小島 憲道 (Kojima, Norimichi)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：60149656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)： スピン転移温度がpHに依存する室温スピクロスオーバー鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{II})\{(\text{NH}_2)_2\text{sarH}\}]$ をイオン交換膜Nafionのナノ空間反応場で合成し、この透明スピクロスオーバー鉄錯体膜に電圧を印加することによりプロトンの濃度勾配を発現させ、低スピン状態と高スピン状態の時空間制御を行った。pH = 4.5で作製したpH応答透明スピクロスオーバー錯体膜に電圧を20 V印加したところ、膜の色が黄緑色から深い緑色に変化し、電極の極性を入れ替えると膜の色が深い緑色から黄色に変化する現象を捉えることに成功し、低スピン状態と高スピン状態の膜の色の变化を利用してプロトンの流れを可視化することができた。

研究成果の概要(英文)： The spin state of a pH-sensitive spin-crossover iron(II) complex in highly proton-conductive Nafion membrane, $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMSar})]@\text{Nafion}$ (diAMSar = 1,8-diaminosarcophagine), was spatiotemporally manipulated by electric field-induced proton concentration gradient derived from applied voltage. $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMSar})]$ has the high-spin (HS) state of Fe(II) in acidic condition, whereas it has the low-spin (LS) state in basic condition due to the protonation/deprotonation of the terminal amino groups of diAMSar being associated with color change. Applied voltage reversibly induced the time-variable color change of $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMSar})]@\text{Nafion}$, corresponding to the dynamical spin-crossover behavior of $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMSar})]$. In this way, we visualized the proton flow in Nafion membrane by using the pH-sensitive spin-crossover complex as a color indicator for the first time.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：スピクロスオーバー錯体膜 pH応答性 イオン交換膜 ハロクロミズム EXAFS XANES プロトン流の可視化

1. 研究開始当初の背景

3d 電子の数が 4 - 7 の遷移金属錯体では、基底状態としてフント則が成り立つ高スピン状態とフント則が破れた低スピン状態が拮抗し、外場で基底状態が入れ替わるスピנקロスオーバー錯体が数多く存在するが、なかでも光誘起スピנקロスオーバー転移が $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) で発見されて以来、光誘起相転移および分子デバイスの観点から LIESST 現象が活発に研究されてきた。また、室温で双安定性を有するスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{X}_2$ (R = H, NH_2 ; trz = triazole; X = anion) が分子デバイスの観点から注目され、磁氣的性質が詳細に研究されてきたが、配位高分子のため単結晶の作製が困難であり、光学的研究は十分には研究されてこなかった。これを打開するため、筆者はイオン交換膜ナフィオンのナノ空間反応場の中で $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]_n$ を合成し、透明な室温スピנקロスオーバー錯体膜を初めて開発し、LIESST 現象を詳細に調べることに成功した。さらに筆者はスピנקロスオーバー錯体膜を用いた新たな外場応答性スピנקロスオーバー錯体の探索を行ってきた。

2. 研究の目的

スピנקロスオーバー錯体の中には、スピン状態が pH によって変化することによりハロクロミズムを示す金属錯体がある。そこで本研究の目的として、スピン転移温度が pH に依存する室温スピנקロスオーバー鉄錯体を高いプロトン伝導を有するイオン交換膜 (Nafion) のナノ空間反応場で合成することにより、“pH 応答透明室温スピנקロスオーバー錯体膜”を開発し、この錯体膜に電圧を印加することで、プロトンの濃度勾配を発現させ、低スピン状態と高スピン状態の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用してプロトンの流れを可視化することを目指した。

3. 研究の方法

かご型の 6 座配位子である 1,8-diamino-sarcophagine(diAMsar) が配位した Fe(II) 錯体 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMsar})]$ は溶液中で pH に依存したスピנקロスオーバー挙動を示す物質である。この錯体を、プロトン伝導性を有する構造体の中に担持させることができれば、プロトンの移動を外部刺激として $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMsar})]$ のスピン状態を制御することが可能となる。そこで注目したのが陽イオン交換膜 Nafion (Du Pont 社製) である。Nafion は親水性のスルホン酸基でコートされた直径約 4 nm の空孔が多数つながったクラスターを形成しており、このネットワークによって水やイオンの輸送が可能となるほか、陽イオンおよび極性化合物を選択的に透過させる性質を有している。さらに、Nafion® 膜中ではスルホン酸基を介してプロトンが容易に移動できるため、高いプロトン伝導性を有している。従って、

Nafion 膜に電圧を印加すれば電場勾配によってプロトンを移動させることが可能である。そこで pH 依存性を示すスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMsar})]$ をプロトン伝導膜ナフィオン中で合成し、電圧印加によるプロトンの流れに伴った、Fe(II) 錯体におけるスピン状態の時空間制御を試みた。Fe(II) におけるスピン状態の pH 依存性については、 ^{57}Fe メスバウアー分光、XANES、光吸収スペクトルの解析を行い、スピン転移に基づく局所構造変化については、EXAFS の解析を行った。

4. 研究成果

スピン転移温度が pH に依存する室温スピנקロスオーバー鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{II})\{(\text{NH}_2)_2\text{sarH}\}]$ をイオン交換膜 Nafion のナノ空間反応場で合成し、この透明スピנקロスオーバー鉄錯体膜に電圧を印加することによりプロトンの濃度勾配を発現させ、低スピン状態と高スピン状態の時空間制御を行った。pH = 4.5 で作製した pH 応答透明スピנקロスオーバー錯体膜に電圧を 20 V 印加したところ、膜の色が黄緑色から深い緑色に変化し、電極の極性を入れ替えると膜の色が深い緑色から黄色に変化する現象を捉えることに成功し、低スピン状態と高スピン状態の膜の色の変化を利用してプロトンの流れを可視化することができた。かご型の 6 座配位子、diAMsar が配位した Fe(II) 錯体、 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMsar})]$ は酸性側では両端にあるアミノ基にプロトンが付加することで Fe(II) - 配位子間距離が膨張し高スピン状態をとるが、塩基性側では脱プロトンにより Fe(II) - 配位子間距離が縮み低スピン状態をとるものと推定される。このことを実証するため、高エネルギー加速器研究機構・放射光施設において EXAFS の実験を行い、pH 応答スピנקロスオーバー錯体膜のスピנקロスオーバー転移に伴う Fe 周りの局所構造変化を調べ、pH = 4.5 で作成した錯体膜では $[\text{Fe}(\text{II})(\text{diAMsar})]$ の両端にあるアミノ基にプロトンが付加することで Fe(II) - 配位子間距離が膨張し高スピン状態をとること、pH = 10 で作製した錯体膜では脱プロトンにより Fe(II) - 配位子間距離が縮み低スピン状態をとることを実証することができた。

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 27 件中、24 件記載)

- 1) A. Sugahara, N. Tanaka, A. Okazawa, N. Matsushita, N. Kojima, “Photochromic property of anionic spiropyran having sulfonate- substituted indoline moiety,” *Chem. Lett.*, **43**, 281-283 (2014). DOI:10.1246/cl.130904 (査読有)
- 2) A. Okazawa, J. Yoshida, N. Kida, I. Kashima, W. Murata, M. Enomoto, N. Kojima, ” Study

- on spin configuration in photoresponsive iron mixed-valence complexes by Mössbauer spectroscopy,” *Hyperfine Interactions*, **226**, 351-357 (2014) DOI:10.1007/s10751-013-0934-2 (査読有)
- 3) T. Fujinami, M. Koike, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, A. Okazawa, N. Kojima, “Abrupt Spin transition and thermal hysteresis of iron(III) complex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Him})_2(\text{hopen})]\text{AsF}_6$ (Him = imidazole, $\text{H}_2\text{hopen} = N,N'$ -bis(2-hydroxyacetophenylidene)ethylenediamine),” *Inorg. Chem.*, **53**, 2254-2259 (2014). DOI: 10.1021/ic402947u (査読有)
 - 4) H. Kamebuchi, M. Okubo, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, G. Maruta, S. Takeda, N. Kojima, C. Train, M. Verdager, “A Tricky Water Molecule Coordinated to a Verdazyl Radical-Iron(II) Complex: a Multitechnique Approach,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9086 - 9095 (2014). DOI: 10.1039/C4CP00310A (査読有)
 - 5) N. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Tsukuda, “Structural evolution of glutathionate-protected gold clusters studied by means of ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy”, *Hyperfine Interactions*, **217**, 91-98 (2013). DOI:10.1007/s10751-012-0708-2 (査読有)
 - 6) M. Okubo, K. Kagesawa, Y. Mizuno, D. Asakura, E. Hosono, T. Kudo, H. Zhou, K. Fujii, H. Uekusa, S. Nishimura, A. Yamada, A. Okazawa, N. Kojima, “Reversible Solid State Redox of an Octacyanometallate-bridged Coordination Polymer by Electrochemical Ion Insertion/extraction”, *Inorg. Chem.* **52**, 3772-3779 (2013). DOI: [10.1021/ic302364d](https://doi.org/10.1021/ic302364d) (査読有)
 - 7) Y. Seki, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, N. Kojima, “Alternating Ferro- and Antiferromagnetic Couplings in One-dimensional Chain Hexachlorodocuprate (II), $(\text{MV})[\text{CuCl}_3]_2$ (MV = methyl viologen)”, *Current Inorg. Chem.* **3**, 94-100 (2013). DOI:10.2174/1877944111303020004 (査読有)
 - 8) J. Yoshida, N. Kida, A. Okazawa, N. Kojima, “Cation Size Effect on Photomagnetism and Charge Transfer Phase Transition of Iron Mixed-valence Complexes with Spiropyran”, *Polyhedron*, **66**, 100-107 (2013). DOI: 10.1016/j.poly.2013.02.070 (査読有)
 - 9) Z.Z. He, W. Zhang, W. Cheng, A. Okazawa, N. Kojima “Long-range and Short-range Orderings in $\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ with a Natrolite-like Framework”, *Dalton Transactions*, **42**, 5860-5865 (2013). DOI: 10.1007/s10751-011-0475-5 (査読有)
 - 10) A. Okazawa, T. Shimada, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, “Exchange Coupling and Its Chemical Trend Studied by High-Frequency EPR on Heterometallic $[\text{Ln}_2\text{Ni}]$ Complexes”, *Inorg. Chem.* **52**, 13351-13355 (2013). DOI:10.1021/ic402417h (査読有)
 - 11) Y. Mizuno, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, K. Oh-ishi, A. Okazawa, N. Kojima, R. Kurono, S. Nishimura, A. Yamada, “Electrochemical Mg^{2+} intercalation into a bimetallic CuFe Prussian blue analog with aqueous electrolytes.”, *J. Materials Chemistry A* **1**, 13055-13059 (2013). DOI: 10.1039/C3TA13205F (査読有)
 - 12) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Kobayashi, S. Yamazoe, N. Kojima, M. Seto, T. Tsukuda, “ $\text{Au}_{24}\text{Pd}_1(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ Probed by ^{197}Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS Spectroscopy.”, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3579-3583 (2013). DOI: 10.1021/jz402030n (査読有)
 - 13) N. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Tsukuda, “Structural evolution of Glutathionate-protected gold clusters studied by means of ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy”, *Hyperfine Interactions*, **217**, 91-98 (2013). DOI: 10.1007/s10751-012-0708-2 (査読有)
 - 14) M. Okubo, K. Kagesawa, Y. Mizuno, D. Asakura, E. Hosono, T. Kudo, H. Zhou, K. Fujii, H. Uekusa, S. Nishimura, A. Yamada, A. Okazawa, N. Kojima, “Reversible Solid State Redox of an Octacyanometallate-bridged Coordination Polymer by Electrochemical Ion Insertion/extraction”, *Inorg. Chem.* **52**, 3772-3779 (2013). DOI: 10.1021/ic302364d (査読有)
 - 15) N. Kano, N. Yoshinari, Y. Shibata, M. Miyachi, T. Kawashima, M. Enomoto, A. Okazawa, N. Kojima, J.D. Guo, S. Nagase, “Anionic Iron Complexes with a Bond between an Ate-Type Pentacoordinated Germanium and an Iron Atom”, *Organometallics*, **31**, 8059-8062 (2012). DOI: 10.1021/om300915y (査読有)
 - 16) Y. Mizuno, M. Okubo, K. Kagesawa, D. Asakura, T. Kudo, H.S. Zhou, K. Oh-ishi, A. Okazawa, N. Kojima, “Precise Electrochemical Control of Ferromagnetism in a Cyanide-Bridged Bimetallic Coordination Polymer”, *Inorg. Chem.*, **51**, 10311-10316 (2012). DOI: 10.1021/ic301361h (査読有)
 - 17) H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, R. Shimizu, Y. Yamada, M. Enomoto, “Effect of Nonmagnetic Substitution on the Magnetic Properties and Charge-Transfer Phase Transition of an Iron Mixed-Valence Complex, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (dto = $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$)”, *Inorg. Chem.*, **51**, 8989-8996 (2012). DOI: 10.1021/ic3010954 (査読有)
 - 18) Z.Z. He, W. L. Zhang, W. D. Cheng, A. Okazawa, N. Kojima, “ $\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$: A New Mixed Valence Microporous Compound with Elliptical Eight-Ring Channels”, *Inorg. Chem.*,

- 51, 7469-7471 (2012). DOI: 10.1021/ic301245c (査読有)
- 19) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, Exchange coupling in TbCu and DyCu single-molecule magnets and related lanthanide and vanadium analogs, *Dalton Trans.*, **41**, 13609-13609, 2012. DOI: 10.1039/C2DT31169K (査読有)
- 20) K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii and H. Nojiri, Oximate-bridged light-lanthanide Ln₄Cu complexes showing ferromagnetic Ln-Cu exchange coupling, *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 49-54 (2012). DOI: 10.1016/j.cplett. 2012.01.062 (査読有)
- 21) Y. Ono, A. Okazawa, N. Kida, J. Yoshida, M. Enomoto, N. Kojima, Study on the Ferromagnetic State in Iron Mixed-Valence Complexes, $A[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3](A = (n-C_nH_{2n+1})_4N, \text{spiropyran}; \text{dto} = C_2O_2S_2)$ by Means of Mössbauer Spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **207**, 139-143 (2012). DOI: 10.1007/s10751-011-0406-5 (査読有)
- 22) A. Nakamoto, H. Kamebuchi, M. Enomoto and N. Kojima, Study on the Spin Crossover Transition and Glass Transition for Fe(II) Complex Film, $[Fe(II)(H\text{-triazole})_3]@Nafion$, by Means of Mössbauer Spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **205**, 41-45 (2012). DOI: 10.1007/s10751-011-0477-3 (査読有)
- 23) N. Kojima, K. Ikeda, Y. Kobayashi, T. Tsukuda, Y. Negishi, G. Harada, T. Sugawara, M. Seto, Study on the Structure and Electronic State of Thiolate-Protected Gold Clusters by Means of ¹⁹⁷Au Mössbauer Spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **207**, 127-131 (2012). DOI: 10.1007/s10711-011-0475-5 (査読有)
- 24) D. Asakura, M. Okubo, Y. Mizuno, T. Kudo, H. S. Zhou, K. Ikeda, T. Mizokawa, A. Okazawa, N. Kojima, Fabrication of Defectless Cyanide Bridged Perovskite Framework for Enhanced Electrochemical Ion Storage Ability, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8364-8369 (2012). DOI:10.1021/jp2118949 (査読有)
- [学会発表](計 66 件中、39 件記載)
- 1) 田中 成, 岡澤 厚, 小島 憲道, 「アニオン性スピロピランを挿入したコバルト層状水酸化物の開発とその光磁性」日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市) 2014 年 3 月 28 日 2F1-34
- 2) 小林 弘明, 岡澤 厚, 小島 憲道, 川崎 郁斗, 渡邊 功雄, 「鉄(II)スピロクロソオーバー錯体における動的スピ平衡の μ SR 法による研究」日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市) 2014 年 3 月 27 日 1D3-45
- 3) 玉樹 怜, 亀淵 萌, 岡澤 厚, 小島 憲道, 「pH に依存した発光特性を示す Ru(II)錯体膜の開発と発光挙動の制御」日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市) 2014 年 3 月 28 日 2PB-114
- 4) 小林 弘明, 岡澤 厚, 小島 憲道, 川崎 郁斗, 渡邊 功雄, 「スピン平衡を示すスピロクロソオーバー鉄(II)錯体におけるメスパウアー分光とミュオン分光からみた動的挙動」第 15 回メスパウアー分光研究会シンポジウム、東京大学駒場 I キャンパス(東京都目黒区) 2014 年 3 月 18 日
- 5) 菅原 哲, 亀淵 萌, 岡澤 厚, 小島 憲道, 「光異性化分子を対アニオンに導入したスピロクロソオーバー鉄錯体の磁気特性」第 15 回メスパウアー分光研究会シンポジウム、東京大学駒場 I キャンパス(東京都目黒区) 2014 年 3 月 18 日
- 6) 小島 憲道, 「¹⁹⁷Au メスパウアー分光法による Au ナノクラスターの構造と電子状態の解明」第 1 回東北大学リーディング大学院研究会、東北大学青葉山キャンパス(宮城県仙台市) 2014 年 2 月 21 日
- 7) 岡澤 厚, 吉居 俊輔, 野尻 浩之, 石田 尚行, 小島 憲道, 「4f-3d ヘテロスピ系錯体における単分子磁石性能および交換相互作用の化学的傾向」第 1 回東北大学リーディング大学院研究会、東北大学青葉山キャンパス(宮城県仙台市) 2014 年 2 月 22 日
- 8) N. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Tsukuda, "Determination of the Structure and Electronic State of Thiolate-protected Gold Clusters by ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopy," 4th Asian Conf. on Coordination Chemistry (ACCC4), Int. Convention Center (Jeju, Korea) 2013 年 11 月 5 日 05E-OL01
- 9) H. Kamebuchi, T. Jo, A. Okazawa, N. Kojima, "Development of the proton responsive spin-crossover complex film and its electrical control of the spin state accompanied by proton conduction," 4th Asian Conf. on Coordination Chemistry (ACCC4), International Convention Center (Jeju, Korea) 2013 年 11 月 6 日 06S1-P39
- 10) N. Kojima, K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto, "Study on concerted phenomena coupled with rapid spin-equilibrium and magnetic phase transition for $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(C_2O_3S)_3]$ by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy," Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect 2013 (ICAME2013), Grand Hotel Adriatic (Opatija, Croatia) 2013 年 9 月 3 日 O4-4
- 11) A. Okazawa, J. Yoshida, N. Kida, I. Kashima, W. Murata, M. Enomoto, N. Kojima, "Study on spin configurations in photoresponsive iron mixed-valence complexes by Mössbauer spectroscopy," Int. Conf. on the Applications

- of the Mössbauer Effect 2013 (ICAME2013), Grand Hotel Adriatic (Opatija, Croatia) 2013 年 9 月 5 日 P4-3
- 12) H. Kamebuchi, A. Nakamoto, M. Enomoto, T. Yokoyama and N. Kojima, “Magneto-structural correlation for 1D spin-crossover system, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-triazole})_3 (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,” Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect 2013 (ICAME2013), Grand Hotel Adriatic (Opatija, Croatia) 2013 年 9 月 5 日 P3-3
 - 13) N. Kojima, “Progress of Extended Spin Crossover Phenomena Coupled with Photon, Spin and Charge,” The XXIV Int. Conf. on Coordination and Bioinorganic Chemistry, (Smolenice, Slovakia), 2013 年 6 月 3 日. (Plenary lecture)
 - 14) H. Kamebuchi, T. Jo, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, “Spatiotemporal Manipulation of the Spin State in pH-sensitive Spin Crossover Complex Film, $(\text{FeII}(\text{diAMsar}))@\text{Nafion}$, by Electric Field,” The XXIV International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, (Smolenice, Slovakia), 2013 年 6 月 6 日
 - 15) 小林 弘明, 岡澤 厚, 川崎 郁斗, 渡邊 功雄, 小島 憲道 「スピン平衡を示す鉄(II)錯体のメスバウアー分光およびミュオン分光からみた動的挙動」平成 25 年度 KUR 専門研究会「不安定原子核の理工学と物性応用研究 III」、京都大学原子炉実験所(大阪府泉南郡) 2013 年 12 月 19 日
 - 16) 亀淵 萌, 菅原 哲, 岡澤 厚, 小島 憲道 「光異性化分子を対アニオンとしたスピנקロスオーバー鉄(III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{SP}$ (SP = spiropyran)の光照射による磁性変換」錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町) 2013 年 11 月 2 日 1PB-028
 - 17) 田中 成, 菅原 哲, 岡澤 厚, 小島 憲道 「アニオン性スピロピランを挿入したコバルト層状水酸化物の合成とその光磁性」錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町) 2013 年 11 月 3 日 2PA-033
 - 18) 小林 弘明, 岡澤 厚, 小島 憲道, 川崎 郁斗, 渡邊 功雄「スピנקロスオーバー錯体における動的スピン平衡のミュオンスピン分光による研究」錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町) 2013 年 11 月 2 日 1PB-028
 - 19) 小島 憲道, 池田和寛, 小林康浩, 瀬戸誠, 「架橋配位子を制御した金混合原子価錯体, $[\text{Cs}_2[\text{Au}(\text{I})\text{X}_2][\text{Au}(\text{III})\text{Y}_4]]$ (X, Y = Cl, Br, I)における電荷移動相互作用の ^{197}Au メスバウアー分光研究」メスバウアー分光研究会、東レリサーチセンター(滋賀県大津市) 2013 年 3 月 25 日
 - 20) 亀淵萌, 仲本亜希雄, 岡澤厚, 小島憲道, 榎本真哉, 横山利彦, 「一次元スピנקロスオーバー錯体におけるスピン転移温度の制御と XAFS および ^{57}Fe メスバウアー分光法による配位子場の解析」メスバウアー分光研究会、東レリサーチセンター(滋賀県大津市) 2013 年 3 月 25 日
 - 21) 田中成, 岡澤厚, 小島憲道, 「アニオン性スピロピランをインターカレートした有機無機複合体の開発とその光磁性」日本化学会年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2013 年 3 月 23 日 2PA-001
 - 22) 小林弘明, 大久保将史, 岡澤厚, 小島憲道, 「三元系硫化物 A-M-S(A = Na, K; M = Cu, Mn)におけるアルカリイオンの電気化学的挿入・脱離による価数制御と物性」日本化学会年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2013 年 3 月 23 日 2PA-002.
 - 23) 吉田順哉, 岡澤厚, 小島憲道, 「光応答性鉄混合原子価錯体(SP-R) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ (SP = spiropyran, R = alkyl-group, dto = $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$)の開発と磁気特性」日本化学会年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2013 年 3 月 22 日 1B5-32.
 - 24) 亀淵 萌, 城 健智, 岡澤 厚, 榎本 真哉, 清水 秀治, 小島 憲道, 「pH 応答スピנקロスオーバー錯体膜の開発と電場によるスピン状態の時空間制御」日本化学会年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2013 年 3 月 22 日 1B5-37.
 - 25) 脇坂祐輝, 福沢真, 溝川貴司, 亀淵萌, 岡澤厚, 小島憲道, Fe(diAMsar)錯体での pH 誘起スピנקロスオーバーによる局所構造変化の EXAFS による研究」第 1 回物構研サイエンスフェスタ、つくば国際会議場(茨城県つくば市) 2013 年 3 月 14 日 20120006.
 - 26) N. Kojima, “Progress of extended spin-crossover phenomena based on ligand field theory,” XXIst “International Symposium on the Jahn-Teller Effect (JT2012), (Tsukuba, Japan) 2012 年 8 月 28 日 022 (Invited)
 - 27) N. Kojima, “Study on the Structure and Electronic State of Thiolate-protected Gold Clusters by Means of ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy,” 8th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, (Dalian, China) 2012 年 9 月 6 日 I-23 (Invited)
 - 28) N. Kojima, “Dynamical Spin Crossover Phenomena Based on Photon-Spin-Charge Coupled System,” 4th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM2012), (Meudon, France) 2012 年 5 月 23 日 (Invited)
 - 29) J. Yoshida, N. Kida, A. Okazawa, N. Kojima, “Cation Size Effect on Photomagnetism and Charge Transfer Phase Transition of Iron Mixedvalence Complexes with Spiroyrans,”

- The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), (Orlando, USA) 2012年10月9日 TuP-073
- 30) A. Okazawa, T. Ishida, H. Nojiri, S. Yoshii, N. Kojima, “Chemical Modification of 4f-3d Heterometallic [LnNi]-type Single-Molecule Magnets,” The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), (Orlando, USA) 2012年10月8日 MP-069
- 31) H. Kamebuchi, T. Jo, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, “Electric-Field Manipulation of the Spin State in Transparent pH-Sensitive Spin-Crossover Complex, [FeII(diAMsar)]@Nafion,” The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), (Orlando, USA) 2012年10月8日 MP-068
- 32) Y. Seki, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, N. Kojima, “Ferromagnetic and Antiferromagnetic Couplings of (MV)Cu₂Cl₆ (MV = methylviologen),” XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect (JT2012), (Tsukuba, Japan) 2012年8月27日 P44
- 33) 小島憲道, 「スピノクロソオーバー混合原子価錯体における光・スピン・電荷の相乗効果と特異な連鎖物性」日本結晶学会、東北大学片平キャンパス(宮城県仙台市) 2012年10月26日(招待講演)
- 34) 小島憲道、小林 康浩、佃 達哉、根岸 雄一、瀬戸 誠、¹⁹⁷Auメスパウアー分光法による金ナノクラスターの構造と電子状態の解明」錯体化学会第61回討論会、富山大学五福キャンパス(富山県富山市) 2012年9月21日 1Bb-01
- 35) 亀淵 萌、仲本 亜希雄、榎本 真哉、横山 利彦、小島憲道、 $[Fe(II)(NH_2\text{-triazole})_3](C_nH_{2n+1}SO_3)_2$ におけるスピン転移温度の制御とXANESおよびメスパウアー分光法による配位子場の解析」錯体化学会第61回討論会、富山大学五福キャンパス(富山県富山市) 2012年9月21日 1Ba-17
- 36) 吉田 順哉、影澤 幸一、岡澤厚、榎本 真哉、小島憲道、「モノチオオキサト架橋鉄混合原子価錯体におけるスピン平衡と原子価揺動」錯体化学会第61回討論会、富山大学五福キャンパス(富山県富山市) 2012年9月21日 1Bb-04
- 37) 大久保 将史、影澤 幸一、水野 善文、朝倉 大輔、細野 英司、工藤 徹一、周 豪慎、岡澤厚、小島憲道、「シアノ架橋配位高分子における固体電気化学反応による磁性制御」錯体化学会第61回討論会、富山大学五福キャンパス(富山県富山市) 2012年9月21日 1Ba-16

- 38) 田中 成、菅原 哲、岡澤厚、小島憲道、「アニオン性スピロピランを対イオンとするトリアゾール架橋鉄(II)錯体の合成とスピノクロソオーバー挙動」錯体化学会第62回討論会、富山大学五福キャンパス(富山県富山市) 2012年9月21日 1PF-37
- 39) 亀淵 萌、城 健智、岡澤厚、榎本 真哉、清水 秀治、小島憲道、「pH応答スピノクロソオーバー錯体膜の開発と電場によるスピン状態の時空間制御」第6回分子科学討論会、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区) 2012年9月20日 3C01

〔図書〕(計 2件)

- 1) N. Kojima, A. Sugahara, “Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology and Nanotechnology,” ed. V.K. Sharma, C. Klingelhöfer, T. Nishida (Wiley Inc., 2013) p.p. 152-176 / 631
- 2) M. Okubo, N. Kojima, “Research Advances in Magnetic Materials.”, ed. C. Toulson, D. Marwick, (Nova Science Publishers, Inc. 2013) p.p. 55-76 / 106.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kojimalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島憲道 (KOJIMA Norimichi)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：60149656

(2) 連携研究者

岡澤厚 (OKAZAWA Atsushi)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：30568275