

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288021

研究課題名(和文) 指向性情報・エネルギー伝達システムの構築

研究課題名(英文) Creation of information and energy transfer systems

研究代表者

二瓶 雅之 (NIHEI, Masayuki)

筑波大学・数理物質科学研究科(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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、弱い相互作用を介して金属多核錯体を連結することにより、情報(電子状態、磁性)やエネルギーを高効率に伝達可能なシステムを構築することを目的として研究を進めた。その結果、熱や化学刺激に対して電子状態・磁性を可逆に変換し得る双安定性環状四核錯体を水素結合で連結した集積構造を構築し、水素結合強度の階層的変化に伴う多段階相転移を示すことを見出した。また、新規拡張 共役型発光性白金四核錯体からなる銀イオン架橋低次元集積体を構築し、集積構造の変化に伴い発光強度が飛躍的に増大することを見出した。これらのシステムは、磁性情報や光エネルギーを集積構造中で伝搬できる系とみなせる。

研究成果の概要(英文)：This project aimed at the creation of information and energy transfer system based on the assembly of the multi-nuclear metal complexes through weak intermolecular interactions. A series of cyanide-bridged Co-Fe tetranuclear complexes were prepared and external stimuli-induced magnetic switching were explored. In addition, dimensionally controlled aggregates of the tetranuclear complexes were synthesized using directional hydrogen bonding interactions, in which hierarchical switching of hydrogen bond strengths associated the multi-stepped magnetic phase transitions. On the other hands, a novel tetranuclear platinum complex with extended pi-conjugation was prepared. The platinum complex showed significant enhancement of emission intensity by low-dimensional aggregation bridged by silver ions. The systems described above can be considered as information and energy transfer systems along the low-dimensional integrated structures.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属多核錯体 双安定性 エネルギー伝達 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

生体系にみられる光合成系や神経伝達系などにおいては、水素結合で配列された単純な有機分子をもちいて極めて複雑な情報処理を実現している。生体系における情報伝達プロセスで重要な役割を担っているのは、水素結合を介したプロトン（電荷）の伝搬と、イオン濃度差によるポテンシャル勾配を利用した指向性情報伝達である。すなわち、生体系における情報処理は、金属配線や半導体を必要としない点で、現在人類が利用しているシリコンベースの情報処理システムと全く異なるものである。

我々は本研究の準備研究として、熱・光・化学刺激に応答して複数の電子状態を可逆に変換し得る、双安定性多核錯体の開発研究に従事してきた。特に、混合原子価鉄・コバルト環状四核錯体  $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2(\text{Bubpy})_4](\text{PF}_6)_2$  ( $[\text{tp}^*\text{-Bubpy}]$ ,  $\text{tp}^* = \text{tris}(\text{dimethyl-pyrazolyl})\text{borohydrite}$ ,  $\text{bubpy} = \text{di-}n\text{-butyl-bipyridine}$ )において、熱および光刺激を利用することで、反磁性低スピン(LS)状態と常磁性高スピン(HS)状態を可逆変換可能な事を見出した。また、 $[\text{tp}^*\text{-Bubpy}]$ の末端シアノ基はプロトンに敏感に応答してその電子状態を変えることが期待されることから、プロトン移動を利用した電子・磁気情報の伝搬を実現する水素結合集積系のユニットとして有用である。一方近年、生体系におけるプロトン輸送には、水分子などの水素結合性分子からなるネットワーク構造が重要な役割を担っていることが分かってきた。一次元水素結合系におけるプロトン移動は、陽イオン欠陥種（プロトンを3つもつヒドロニウムイオン）の生成に起因する(Sugawara et al., J. Chem. Phys., 1994, 101, 1813)。この欠陥種はプロトニックソリトンとも呼ばれ、ポリアセチレンの電気伝導におけるソリトンと同様に、低エネルギーかつ高効率なプロトン（電荷）伝導に極めて重要な役割を果たしている。そこで我々は、このような水素結合系に電子・磁気双安定性を示す分子を組み込むことで、磁性や電子構造などの状態（情報）を、プロトニックソリトンを利用して伝達するシステムが得られると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究は、水素結合などの弱い相互作用を介した金属多核錯体の連結を基盤とし、生体系における重要な要素技術である情報・エネルギーの指向性伝達の実現を目的とした。具体的には、双安定性分子からなる水素結合連結系、および発光性リング型多核錯体からなるチューブ状集積系を開発し、指向性情報・エネルギー伝達の実現を目指した。生体系に見られる自発的・指向性情報伝達を実現するには、プロトン濃度勾配などの化学ポテンシャル勾配に応答する機能性錯体ユニットを一次元集積化する必要がある。本研究では、特徴的な磁気・電子・光機能をもつ多核錯体

ユニットを水素結合やルイス酸塩基相互作用を用いて集積化することで、化学ポテンシャルに応答して電子状態とエネルギーを指向性伝達するシステムを創出することを最終目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は、熱や化学刺激に応答する金属多核錯体を合成し、水素結合などの弱い相互作用を介してそれらを連結することで、生体系における重要な要素技術である情報・エネルギー伝達系を構築することを目的とした。具体的には、以下の項目に従い研究を推進した。

(1) 熱およびプロトンに応答する双安定性シアン化物イオン架橋多核錯体の合成とその外部刺激応答性の解明

(2) 水素結合による双安定性シアン化物イオン架橋多核錯体の集積構造制御と階層的状态変換

(3) 発光性リング型多核錯体の合成とルイス酸による集積構造制御

### 4. 研究成果

#### (1) 熱およびプロトンに応答する双安定性シアン化物イオン架橋多核錯体の合成とその外部刺激応答性の解明

本研究が対象とする集積系の構築において、ユニットとなるシアン化物イオン架橋四核錯体の外部刺激応答性の制御が鍵となる。本研究では、準備研究の知見を基盤とし、化学修飾による四核錯体の電子状態と応答性の制御について検討した。まず、図1に示す環状四核錯体を基本骨格とし、様々な補助配位子の組み合わせからなる一連の錯体群を合成した。具体的には、三座配位子(L1)として  $\text{tp}^*$  および  $\text{tp}^{\text{Me}}$  (=  $\text{tris}(\text{methylpyrazolyl})\text{borohydrite}$ )を用い、二座配位子(L2)としては  $\text{Bubpy}$ 、 $\text{Mebpy}$  (=  $\text{dimethylbipyridine}$ )、 $\text{MeObpy}$  (=  $\text{dimethoxybipyridine}$ )、 $\text{tmphen}$  (=  $\text{tetramethylphenanthroline}$ )を用いることで、 $[\text{tp}^*\text{-Mebpy}]$ 、 $[\text{tp}^*\text{-Bubpy}]$ 、 $[\text{tp}^*\text{-MeObpy}]$ 、 $[\text{tp}^*\text{-tmphen}]$ 、 $[\text{tp}^{\text{Me}}\text{-tmphen}]$ を合成した。

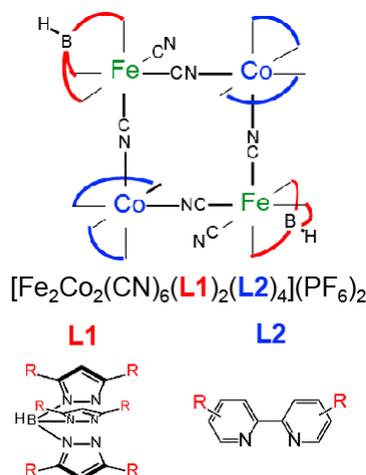


図1 環状四核錯体[L1L2]の構造。

得られた一連の錯体について、溶液中における電子状態(HS および LS 状態)の温度変化について検討した(図2)。その結果、置換基の組み合わせの違いに依存して熱応答性に顕著な違いが観測された。この置換基依存性と四核錯体の電子状態との相関について検討した結果、熱応答性の違いは置換基の電子効果による金属イオンの酸化還元電位の変化によって説明できることを見出した。鉄およびコバルト錯体ユニットの酸化還元電位と熱応答温度をプロットしたところ明確な一次の相関が観測され、四核錯体の熱による電子状態(磁性)変換特性を置換基の電子効果に基づく酸化還元電位差で論理的に制御可能なることを見出した。

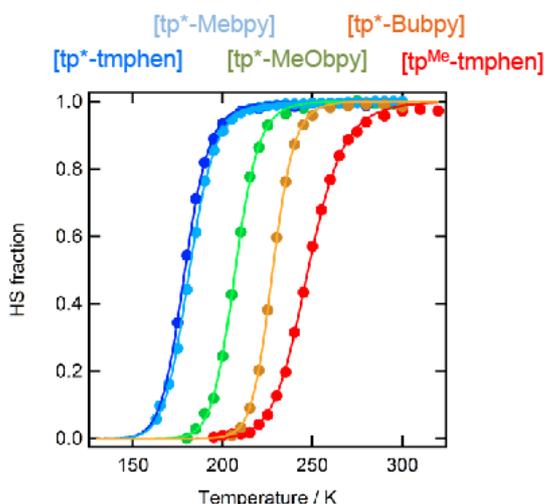


図2 環状四核錯体[L1L2]の熱応答性。

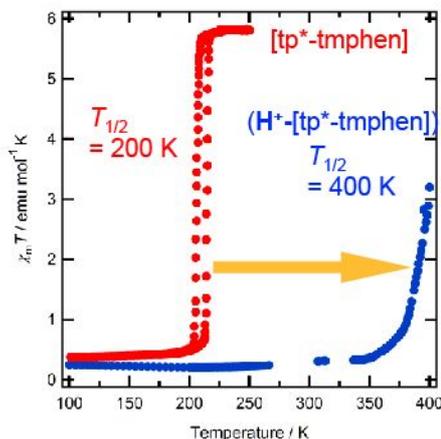
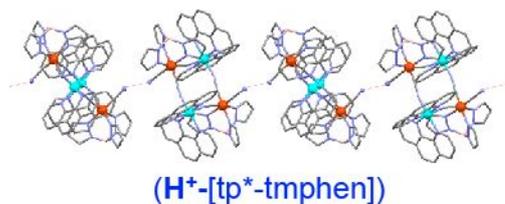


図3 [tp\*-tmphen]の熱応答性。

次に、各四核錯体のプロトン応答性について検討した。四核錯体の溶液に有機酸を滴下したところ、熱応答温度が連続的に高温側にシフトすることを見出した。これは、四核錯

体の末端シアノ基に対するプロトン負荷に起因すると考えられ、プロトンの電子吸引効果が反磁性 LS 状態を安定化することを見出した。プロトン応答性についてさらに検討する為に、プロトン付加体の単離を行った。[tp\*-tmphen]のアセトニトリル溶液に酸添加をした後結晶化を行った結果、一プロトン付加体 H<sup>+</sup>-[tp\*-tmphen]を単結晶として得ることに成功した。単結晶構造解析の結果、H<sup>+</sup>-[tp\*-tmphen]は一つのプロトンを隣接分子間の末端シアノ基で水素結合を介して共有することで、特異な一次鎖構造を有することを明らかにした。固体中における HS・LS 状態間の変換挙動について検討した結果、[tp\*-tmphen]が T<sub>1/2</sub> = 200 K で急激な転移を示すのに対して、H<sup>+</sup>-[tp\*-tmphen]の T<sub>1/2</sub> は約 200 K 高温側にシフトすることを見出した。これは、プロトンの負荷に伴う LS 状態の安定化に起因し、四核錯体が固体中においてもプロトンに反応することを見出した。

## (2) 水素結合による双安定性シアノ化物イオン架橋多核錯体の集積構造制御と階層的状态変換

本研究で目的とする水素結合を介した四核錯体の低次元集積系の構築には、指向性水素結合を利用した集積系の次元性制御と、水素結合を介した四核錯体の電子状態の階層性の実現が重要である。(1)で開発した外部刺激応答性四核錯体は、弱い塩基性を示す末端シアノ基を2つもつことから、直線架橋性水素結合アクセプターとみなすことができる。そこで、様々な構造の水素結合ドナー分子と組み合わせることで、水素結合架橋四核錯体集積系の次元制御と水素結合強度の階層性制御が可能となる。そこで、水素結合ドナーとして非架橋ドナー(CP: Cyanophenol)、直線架橋ドナー(ABA: aminobenzoic acid)、三方向架橋ドナー(PG: phyloroglucynol)を用い、四核錯体の集積化を行った(図4)。

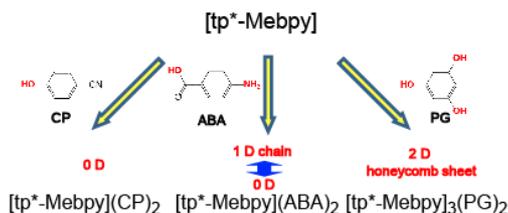


図4 水素結合ドナー用いた集積系の構築。

外部刺激応答性四核錯体[tp\*-Mebpy]と非架橋性水素結合ドナーCP との反応からは、1:2 ドナー・アクセプター系[tp\*-Mebpy](CP)<sub>2</sub>を得た。単結晶構造解析の結果、[tp\*-Mebpy]の末端シアノ基は二つの CP と水素結合しており、さらに分子間で スタックすることで水素結合と相互作用で連結された二次元シート構造をもつことがわかった。結晶試料の磁化率測定の結果、[tp\*-Mebpy](CP)<sub>2</sub>は極めて特異な三段階磁気相転移挙動を示すことがわかった(図5)。温度可変単結晶構造解

析結果を詳細に検討した結果、この三段階磁気相転移挙動は四核錯体の電子状態変化と水素結合強度変化が強く連動することで、階層的に電子状態が変化することに基づくことが分かった。

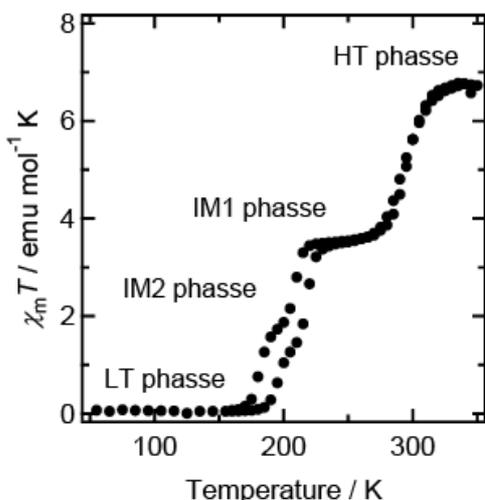


図5 [tp\*-Mebpy](CP)<sub>2</sub>の三段階磁気転移。

一方、[tp\*-Mebpy]と直線架橋性水素結合ドナーABAとの反応からは、ABA二量体が[tp\*-Mebpy]を水素結合で架橋した一次元集積系[tp\*-Mebpy](ABA)<sub>2</sub>が得られた。本錯体の単結晶は、溶媒分子の脱離に伴い極めて大きな水素結合変換を示し、その結果一次元0次元構造相転移を示すことを見出した。さらに、[tp\*-Mebpy]の電子状態変換に伴い水素結合強度が顕著に変化することも明らかにした。すなわち、外部刺激応答性四核錯体[tp\*-Mebpy]は電子状態変化に伴い水素結合アクセプター性を可逆に変化させることが可能であり、これに伴うプロトンの局在位置の変化によって電子状態の階層性を発現できることが明らかになった。

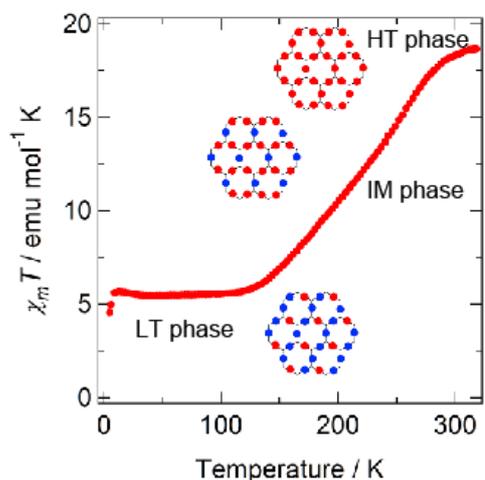


図6 [tp\*-Mebpy]<sub>3</sub>(PG)<sub>2</sub>の二段階磁気転移。

三方向架橋性水素結合ドナーPGを用いた場合には、PGが[tp\*-Mebpy]を水素結合で架橋した二次元八二カム構造をもつ集積系

[tp\*-Mebpy]<sub>3</sub>(PG)<sub>2</sub>が得られた。本錯体は、二次元シート内に存在する四核錯体の電子状態が水素結合を介して相互作用することで、多彩な長距離秩序相を与えることが分かった。その結果、結晶試料の磁化率測定においては、三種類の秩序構造の段階的形成に伴う二段階磁気相転移挙動が観測された。

以上より、外部刺激応答性四核錯体は多様な水素結合架橋低次元集積系を与えるとともに、集積系におけるユニット間の電子的相関に基づき階層的磁気相転移を示すことが明らかとなった。本成果は、水素結合集積系における四核錯体が磁性情報をもつプロトニックソリトンとして機能することを示唆している。今後、ドナー・アクセプター系のpKaを適切に組み合わせることで水素結合強度を最適化することで、磁性錯体プロトニックソリトンを用いた情報伝達系の構築が可能となると考えられる。

### (3) 発光性リング型多核錯体の合成とルイス酸による集積構造制御

本研究で対象とするエネルギー伝達系の構築には、比較的強い分子間相互作用を示す発光性錯体ユニットの構築とその集積化制御が不可欠である。本研究では発光性錯体ユニットとして、四つの白金錯体ユニット([Pt(Bubpy)])がジアセチルベンゼン(H<sub>2</sub>dab)で架橋された新規拡張共役系平面型白金四核錯体([Pt<sub>4</sub>(Bubpy)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-dab)<sub>4</sub>] = [Pt<sub>4</sub>])を合成した。[Pt<sub>4</sub>]は、3重項MLCT(Metal-to-Ligand Charge Transfer)状態からの比較的強い発光を示し、その発光エネルギーは共役系の拡張により白金単核錯体と比較して低エネルギー側に観測された。また、溶液中と比較して、[Pt<sub>4</sub>]の固体発光エネルギーが低エネルギーシフトしたことから、固体中で比較的強い分子間相互作用を示すことが示唆された。[Pt<sub>4</sub>]に対してAg<sup>+</sup>イオンを添加した結果、アセチレン部位におけるAg<sup>+</sup>イオンとの相互作用に基づき、吸収スペクトルに顕著な変化が観測された。各種測定から、Ag<sup>+</sup>イオン添加による電子状態変化は、[Pt<sub>4</sub>]がAg<sup>+</sup>イオンの添加量に依存して多段階の集積構造変化を示し、最終的にはAg<sup>+</sup>イオン架橋[Pt<sub>4</sub>]低次元集積系が生成することが示唆された。また、この集積構造の形成に伴い、発光挙動が飛躍的に増大することも見出した。一方、[Pt<sub>4</sub>]はフラーレンやテトラフェニルポルフィリンといった機能性拡張共役分子と溶液中で会合挙動を示すことを見出した。以上より、[Pt<sub>4</sub>]錯体は、強い発光を示すとともにルイス酸や機能性共役分子と反応させることで様々な低次元集積系を構築できることを明らかにした。本集積系は集積構造中における効率的なエネルギー移動を示すことが期待されることから、本研究で目的とするエネルギー伝達系として機能することが期待される。

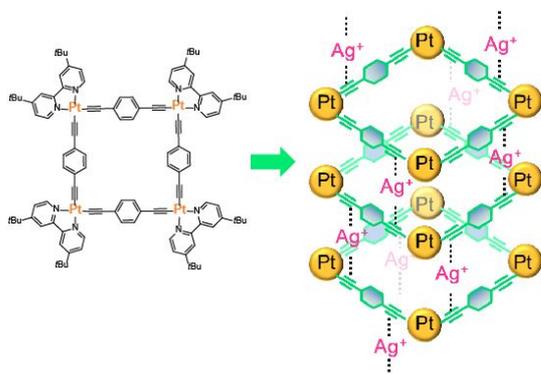


図 7 [Pt<sub>4</sub>]の Ag<sup>+</sup>イオンによる低次元集積化。

## 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 9 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

Abrupt Phase Transition based on Electron-transfer-coupled Spin Transition in a Cyanide-bridged [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] Tetranuclear Complex, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1029-1030. (査読有)

DOI: 10.1246/cl.140248

Investigation of the Light-induced Electron-Transfer-Coupled Spin Transition in a Cyanide-Bridged [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] Complex by X-ray Diffraction and Absorption Measurements, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Reiji Kumai, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Hiroki Oshio, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 540-543. (査読有)

DOI: 10.1039/C4QI00074A.

Cyanide-Bridged Decanuclear Cobalt-Iron Cage, Shiga Takuya, Tamaki Tetsuka, Kanae Sakai, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Graham Neil Newton, Hiroki Oshio, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5899-5901. (査読有)

DOI: 10.1021/ic500964m.

DFT and TD-DFT Studies of Electronic Structures and One-Electron Excitation States of a Cyanide-Bridged Molecular Square Complex, Yasutaka Kitagawa, Mizuki Asaoka, Koji Miyagi, Toru Matsui, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, Mitsutaka Okumura, Masayoshi Nakano, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 771-779. (査読有)

DOI: 10.1039/C5QI100091B.

Ambient-Temperature Spin-State Switching Achieved by Protonation of the Amino

Group in [Fe(H<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy-NH<sub>2</sub>)], Yang-Hui. Luo, Masayuki Nihei, Gao-Ju Wen, Bai-Wang Sun, Hiroki Oshio, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8147-8152. (査読有)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01193.

A Multi-redox Responsive Cyanometalate-based Metallogel, Kiyotaka Mitsumoto, Jamie M. Cameron, Ron-Jia Wei, Hiroyuki Nishikawa, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1502-1506. (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201605542.

A Hydrogen-Bonded Cyanide-Bridged [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] Square Complex Exhibiting a Three-Step Spin Transition, Masayuki Nihei, Yuta Yanai, I.-Jui Hsu, Yoshihiro Sekine, Hiroki Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 591-594. (査読有)

DOI: 10.1002/anie.201610268.

Dimensionally controlled assembly of an external stimuli-responsive [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] complex into supramolecular hydrogen-bonded networks, Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, *Chem. Eur. J.*, **2017**, in press. (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201605817.

[学会発表](計 17 件)

白柳花梨, 関根良博, 二瓶雅之, 志賀卓也, 大塩寛紀, “シアン化物イオン架橋鉄-コバルト環状四核錯体の一次元集積化” 錯体化学会第 64 回討論会, 中央大学(東京都文京区), 2014 年 9 月 18 日.

二瓶雅之, “外場応答性多核錯体の創出” 西原先生還暦記念講演会, ルポール麹町(東京都千代田区), 2015 年 6 月 20 日.

二瓶雅之, “ハイブリッド金属錯体触媒の開発” 光・量子計測テーマ連携研究会(第一回), 文部科学省研究交流センター(茨城県つくば市), 2015 年 6 月 24 日.

二瓶雅之, “金属多核錯体における分子内電子移動制御と機能発現” 山形大学理学部講演会, 山形大学(山形県山形市), 2015 年 8 月 4 日.

Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Yuki Okamoto, Hiroki Oshio, “Controlled Electron Transfers in Cyanide-Bridged Multi-Nuclear Complexes” 10<sup>th</sup> China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou (China), 2015 年 10 月 23 日.

Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Karin Shiroyanagi, Hiroki Oshio, “External Stimuli-Induced Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-Bridged Multi-Nuclear Complexes” Pacicchem 2015, Honolulu (USA), 2015 年 12 月 15 日.

Masayuki Nihei, Yuta Yanai, Hiroki Oshio, “Multi-step Phase Transition in

Cyanide-Bridged Multi-nuclear Complexes” Paciichem 2015, Honolulu (USA), 2015 年 12 月 15 日.

二瓶雅之, “外部刺激応答性多核錯体の水素結合による集積化” 第 8 回東北大学研究会, 東北大学(宮城県仙台市), 2016 年 2 月 19 日.

二瓶雅之, “外部刺激応答性環状四核錯体の水素結合による集積化” 分子研研究会 金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学, 岡崎カンファレンスセンター(愛知県岡崎市), 2016 年 3 月 5 日.

川澄真子, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “アセチリド架橋白金(II)多核錯体の合成と発光挙動” 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大(奈良県奈良市), 2015 年 9 月 21 日.

川澄真子, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “アセチリド架橋白金(II)四核錯体の合成と発光特性” 第 96 日本化学会春季年会, 同志社大学(京都府京田辺市), 2016 年 3 月 24 日.

Masayuki Nihei, “Mlti-stability based on Intramolecular Electron Transfers” Molecular Technology for Functionalities (Satellite Meeting of ICMM2016), 東京国際フォーラム(東京都千代田区), 2016 年 9 月 3 日.

Masayuki Nihei, Yoshihiro Sekine, Karin Shiroyanagi, Hiroki Oshio, “Multi-step Phase Transition in Cyanide-Bridged Multi-nuclear Complexes” The 15<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), 仙台国際センター(宮城県仙台市), 2016 年 9 月 7 日.

Masayuki Nihei, “Mlti-stability based on Intramolecular Electron Transfers” Inorganic Chemistry Symposium, 東京工業大学(東京都目黒区), 2016 年 10 月 28 日.

Takuya Shiga, Graham N. Newton,

Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Electron-Transfer-Coupled Spin Transition of Cyanide-bridged Cage Complexes” Post-ICMM Symposium: State of the Art in Bistable Magnetic Molecules, 福岡大学(福岡県福岡市), 2016 年 9 月 10 日.

加藤万里奈, 白柳花梨, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “鉄-コバルト環状四核錯体の水素結合による集積化” 錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学(福岡県福岡市), 2016 年 9 月 11 日.

福田くるみ, 志賀卓也, 二瓶雅之, 大塩寛紀, “トリフェニルアミン誘導体部位をもつルテニウム錯体のプロトン応答による電子状態変化の研究” 第 97 日本化学会春季年会, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 17 日.

レントレビュー16「スピン化学が拓く分子磁性の新展開 - 設計から機能化まで」(2014) 152-158.

〔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

〔図書〕(計 1 件)

二瓶雅之, 大塩寛紀, 化学同人, CSJ カ