

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：37111

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888017

研究課題名(和文)電気化学的自在スピン・電荷制御による単一分子磁性変換素子の開発

研究課題名(英文) Reversible control of spin and charge via electrochemical operation based on single-molecule magnet.

研究代表者

石川 立太 (Ryuta, Ishikawa)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：00736556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：多段階酸化還元特性を有するアニル酸誘導体であるクロラニレート配位子として用いたジスプロシウム(III)二核錯体および、コバルト(II)単核錯体単一分子磁性体の構築を行った。これらの分子は、架橋しているクロラニレート部分が電気化学的操作により可逆的に電子状態およびスピン状態を変換可能であることがサイクリックボルタンメトリーの結果から示された。従って、その分子を用いて電気化学的操作による可逆的磁性変換システムの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：The chloranilate is one of anilate derivatives, which shows the multi-step redox property. Thus, both dinuclear dysprosium(III) and mononuclear cobalt(II) complexes with the chloranilate as the bridged were synthesized. Both complexes can reversibly control spin and/or electronic state by the electrochemical procedure, which is confirmed by the cyclic voltammetry measurement.

研究分野：錯体化学

キーワード：単分子磁石 単一分子素子 磁性変換 多段階酸化還元 電気化学

1. 研究開始当初の背景

単分子磁石と呼ばれるナノスケールサイズ分子磁性体は、次世代量子コンピューター素子、超高密度磁気媒体の材料として最も期待されている。しかしながら、ナノスケールサイズ分子磁性体の研究は、新規化合物開発、単結晶作成、並びに磁氣的性質の調査に留まっているのが現状である。このように候補化合物を例示し、その性質を調べるだけでは、あくまでも次世代の機能性分子磁性材料、及び素子になりうるという可能性を示すだけで、単結晶というバルク状態における分子の集合体のある一面の磁石機能だけの静的な観察で終わっているのが現状であり、分子性磁性材料・素子開発に重要な『バルク集合体からの単一分子の切り出し』及び『磁石機能の動的な操作』という観点からの研究はほとんど行われていない。このような研究過程で、分子性超常磁性体の応用利用への道筋で、単一分子のみの磁石機能の自在操作を実現することが、次段階の最大の研究課題であり、酸化還元能を有する新規単分子磁石、及び単一次元鎖磁石の構築と、これらを利用した電気化学的に自在磁性変換可能な高機能単一分子磁性素子の開発が重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、多段階酸化還元特性を有するアニル酸誘導体を配位子として用いた単分子磁石を構築する。さらにアニル酸の特異的酸化還元特性を利用し、スピン・電荷の自在制御可能な電気化学的磁性変換単一分子素子の開発を目指す。アニル酸を脱プロトンしたアニラト配位子のビス二座配位・架橋能を用い、適切な補助配位子の次元性制御により選択的に孤立系、及び一次元鎖状錯体を合成し、アニラト架橋型単分子磁石、及び単一次元鎖磁石を構築する。従来の分子磁石とは全く異なり、アニラト架橋のノンイノセント性を利用した、電気信号に応答し、磁石機能を制御可能な単一分子あるいは単一成分超高性能分子エレクトロニクスへの創製につなげる。

3. 研究の方法

本研究は、電気化学的酸化還元によりスピン・電荷状態を多段階で制御可能な電気化学的磁性変換単一分子素子を開発するために、新規多段階酸化還元特性を有するアニラト架橋型二核単分子磁石及びアニラト配位子を補助配位子とする単イオン磁石の構築を遂行した。解析手法として、単結晶 X 線構造解析による分子構造の同定、SQUID による直流、および交流磁化率測定による磁性測定、サイクリックボルタンメトリー測定による電気化学的性質の三つを行った。

4. 研究成果

アニル酸誘導体の一つであるクロラニル酸を脱プロトンしたクロラニレート架橋配

位子として用いた二核ジスプロシウム(III)錯体、および単核コバルト(II)錯体の合成にそれぞれ成功した。SQUID による交流磁性測定の結果から、両錯体ともに単分子磁石として機能することが明らかとなった。また、これらの錯体のサイクリックボルタンメトリー測定から架橋配位子であるクロラニレート部分由来の可逆的な一電子酸化還元波が観測されたことから、両錯体ともに電気化学的操作を外場とするスピン・電荷状態の可逆的変換であることが明らかとなった。すなわち、単一分子に基づく電気化学的磁性変換素子の構築に成功した。

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 7 件)

- [1] Ryuta Ishikawa, Yoji Horii, Ryo Nakanishi, Shnya Ueno, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita and Satoshi Kawata
“Field-induced Single-ion Magnetism Based on Spin-phonon Relaxation in a Distorted Octahedral High-spin Co(II) Complex”
Eur. J. Inorg. Chem. 2016, in press. 査読有
DOI:10.1002/ejic.201600481
- [2] Fatemeh Shahangi Shirazi, Kamran Akhbari, Satoshi Kawata and Ryuta Ishikawa
“Effects of different factors on the formation of nanorods and nanosheets of silver(I) coordination polymer”
J. Mol. Struct. **2016**, *1123*, 206–212. 査読有
- [3] Ryoji Mitsuhashi, Rina Ogawa, Ryuta Ishikawa, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki and Satoshi Kawata
“Preparation, Structures and Properties of Manganese Complexes Containing Amine-(Amido or Amidato)-Phenolato Type Ligands”
Inorg. Chim. Acta. 2016, *447*, 113–120. 査読有
- [4] Haruka Iwasaki, Yuji Yamada, Ryuta Ishikawa, Yuji Koga and Kouki Matsubara
“Isolation and Structures of 1,2,3-Triazole-Derived Mesoionic Biscarbenes with Bulky Aromatic Groups”
Eur. J. Org. Chem. 2016, *9*, 1651–1654. 査読有
- [5] Haruka Iwasaki, Yuta Teshima, Yuji Yamada, Ryuta Ishikawa, Yuji Koga and Kouki Matsubara
“Bimetallic Cu(I) Complex with a Pyridine-bridged Bis(1,2,3-triazole-5-ylidene) Ligand”
Dalton Trans., 2016, *45*, 5713–5719. 査読有

[6] Ryo Ohtani, Kodai Shimayama, Akio Mishima, Masaaki Ohba, Ryuta Ishikawa, Satoshi Kawata, Masaaki Nakamura, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
“The Impact of Halogen Ions on the Guest Dependent Spin Crossover Behaviour and Porosity of Co(II) One-dimensional Coordination Polymers [CoX₂(4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine)] (X = Cl and Br)
J. Mater. Chem. C. 2015, 3, 7865–7869. 査読有

[7] Ryuta Ishikawa and Satoshi Kawata
“Synthesis and magnetic properties of a hybrid molecular salt [Fe(qsal)₂][Fe(CA)(qsal)Cl]·MeNO₂”
Synt. Met. 2015, 208, 35–38. 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

[1] 金指 賢、石川立太、川田 知
ピラジンジオール誘導体を配位子とする金属錯体集積体の合成と動的性質
日本化学会第 96 春季年会
2016 年 3 月、同志社大学、京都

[2] 上野隼也、石川立太、川田 知
Mn 五核クラスターヘリケート状錯体の合成と多段階酸化還元挙動
日本化学会第 96 春季年会
2016 年 3 月、同志社大学、京都

[3] 上野隼也、石川立太、川田 知
Mn 五核錯体と分子性導体[M(mnt)₂]からなる複合錯体の合成と性質
錯体化学会第 65 回討論会
2015 年 9 月、奈良女子大学、奈良

[4] 柳下定寛、姫城亜希子、石川立太・川田 知
銅-クロラニル酸-長鎖アルキルアミンからなる無機・有機ハイブリッドにおける構造の柔軟性と吸着特性
錯体化学会第 65 回討論会
2015 年 9 月、奈良女子大学、奈良

[5] 小川真央、石川立太・川田 知
ジシアノピラジンジオールを連結配位子とした金属錯体集積体の構築
錯体化学会第 65 回討論会
2015 年 9 月、奈良女子大学、奈良

[6] 金指 賢、石川立太、川田 知
特異的水素結合ネットワークを有する金属錯体複合体の集積構造制御及び物性探索
錯体化学会第 65 回討論会
2015 年 9 月、奈良女子大学、奈良

[7] 道脇彰一、石川立太、川田 知
多段階酸化還元活性なアニル酸誘導体を配位子とした希土類二核単分子磁石の電気化学的磁性変換
錯体化学会第 65 回討論会
2015 年 9 月、奈良女子大学、奈良

[8] 金指 賢、石川立太、川田 知
クロラニル酸-金属錯体複合体の集積構造制御と物性探索
日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム第 52 回化学関連支部合同九州大会
2015 年 6 月、北九州国際会議場、福岡

[9] 小川真央、石川立太、川田 知
ジシアノピラジンジオールを連結配位子とした金属錯体集積体の構築
日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム第 52 回化学関連支部合同九州大会
2015 年 6 月、北九州国際会議場、福岡

[10] 上野隼也、石川立太、川田 知
TCNQ 誘導体を架橋配位子とした梯子状 Cu(II)錯体の合成と性質
日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム第 52 回化学関連支部合同九州大会
2015 年 6 月、北九州国際会議場、福岡

[11] 道脇彰一、石川立太、川田 知
“単核トリスアニラト遷移金属錯体配位子と希土類金属からなる四核錯体の合成と性質”
日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム第 52 回化学関連支部合同九州大会
2015 年 6 月、北九州国際会議場、福岡

[12] 荷福壮英、石川立太、川田 知
TCNQ を架橋配位子とした Co(II)格子状錯体の合成と性質
日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム第 52 回化学関連支部合同九州大会
2015 年 6 月、北九州国際会議場、福岡

〔図書〕(計 0 件)

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川立太 (RYUTA ISHIKAWA)
福岡大学・理学部・助教
研究者番号：00736556

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：