

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19140

研究課題名(和文)電子移動によるシアノ架橋錯体の分極制御

研究課題名(英文)Control of Polarization through Charge Transfer in a CN Bridged Complex

研究代表者

佐藤 治 (Sato, Osamu)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：80270693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子移動を利用した様々な機能性物質の開発が期待されている。本研究ではシアノ架橋錯体の金属間電子移動現象を利用して、温度、及び光により分極がスイッチする新物質を開発することを目指した。開発した物質はV字型構造を有する鉄コバルト三核錯体、 $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、である。鉄コバルト三核錯体は温度変化、及び光照射によりFeCo間で電子移動を示し、磁性、及び双極子モーメントが変化することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メモリー、センサー、波長変換材料などへの応用を目指して、極性構造を有する物質の開発が盛んに行われている。特に、分極特性をスイッチできる物質は強誘電メモリー材料や焦電センサーとして広く利用されている。本研究では電子移動に基づき磁性、及び双極子モーメントが変化する三核錯体を開発した。分子配向制御技術と組み合わせることで新しい分子デバイスへ発展できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop a new compound whose polarization can be controlled through thermal- and light-induced metal to metal charge transfer in a CN bridged complex. We developed an iron-cobalt trinuclear complex having a V-shaped structure,  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tp = hydridotris (pyrazol-1-yl) borate, dpa = 2,2'-dipyridylamine). The trinuclear complex exhibits the switching in magnetic property and dipole moment through a metal to metal charge transfer between Fe and Co.

研究分野：光化学

キーワード：電子移動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シアノ架橋錯体は磁性材料、エレクトロクロミズム材料、触媒材料等への応用へ向けて多くの研究が行われている。また、最近では配位高分子の観点からも注目されている。我々のグループではこれまでシアノ架橋錯体を用いて電子移動を利用した磁性制御の研究を行ってきた。これまでにスイッチング特性を有する一次元磁性体、ナノクラスター磁性体等の開発に成功している。電子移動は、磁性だけでなく光学特性や電子物性の変化も伴うため、電子移動を利用した様々な機能性物質の開発が期待されている。

### 2. 研究の目的

メモリー、センサー、波長変換材料などへの応用を目指して、極性構造を有する物質の開発が盛んに行われている。特に、分極特性をスイッチできる物質は強誘電メモリー材料や焦電センサーとして広く利用されている。最近では無機酸化物だけでなく、分子や金属錯体からなる強誘電体の開発も盛んにおこなわれている。分子性物質ではこれまでに、プロトン移動や電子移動等をメカニズムにした新規強誘電物質が開発されている。

本研究ではシアノ架橋錯体の金属間電子移動現象を利用して、温度、及び光により分極がスイッチする新物質を開発することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、様々な金属の組み合わせで分極がスイッチする新物質(シアノ架橋錯体)の開発を試みた。最終的に、鉄コバルト三核錯体、 $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$ 、に着目し、電子移動に基づく分極の変化を検討した (Tp = hydridotris(pyrazol-1-yl) borate, dpa = 2,2'-dipyridylamine)。

錯体  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Bu}_4\text{NFe}(\text{Tp})(\text{CN})_3$  を溶液中で混合することによって合成した。金属間電子移動特性は磁気特性測定、結晶構造解析、赤外吸収分光によって評価した。

### 4. 研究成果

合成した FeCo 物質  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造解析を行った。Figure 1 に示すよ FeCoFe 三核錯体は V 字型の構造を有し、周囲の水分子と水素結合を形成していることが分かった。

磁気特性を Figure 2 に示した。300 K で  $\chi_m T$  値は  $4.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり、予想される構造  $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}\text{-NC-Fe}^{\text{III-LS}}$  に期待される値と一致した。温度を下げると  $\chi_m T$  値は約 196 K までほぼ一定に保たれ、約 191 K で急激に  $\chi_m T$  値が減少した。さらに温度を下げると約 150 K 以下ではほぼ一定の値になった。低温での  $\chi_m T$  値は  $0.70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  であり  $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}\text{-NC-Fe}^{\text{II-LS}}$  の構造に期待される値と矛盾しない。昇温過程では、約 212 K で急激な  $\chi_m T$  値の増加が観測された。ヒステリシス幅は約 21 K であった。すなわち、温度変化により鉄とコバルト間で可逆な電子移動が誘起されることが分かった。電子移動は下記のように表せる。

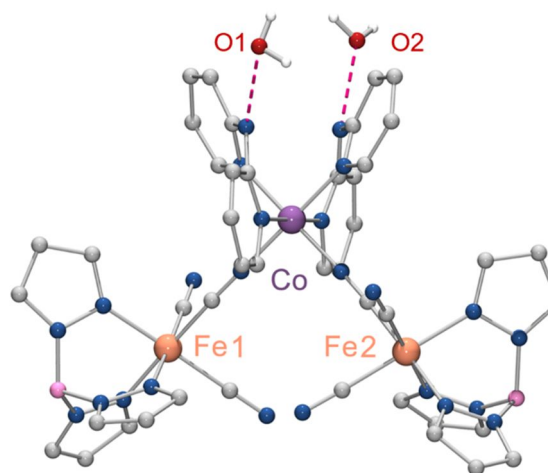
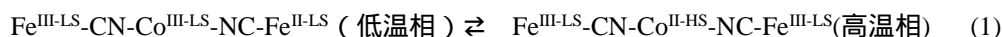


Figure 1.  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の構造

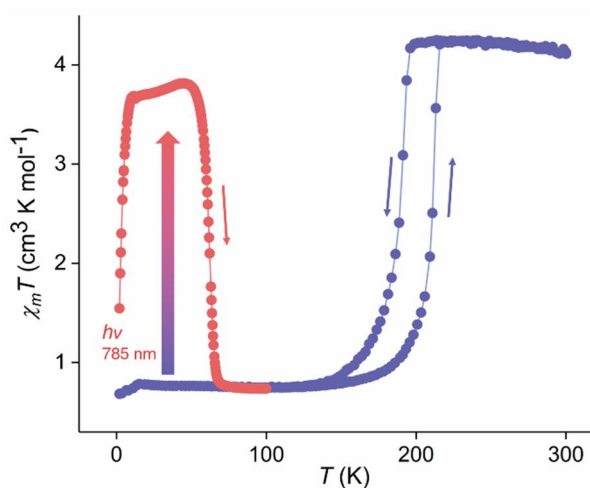


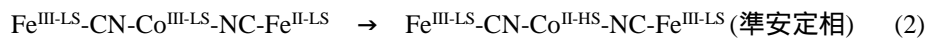
Figure 2.  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の磁気特性  
青：照射前の磁気特性(昇温と降温プロセスで測定)  
赤：光(785 nm)照射後の磁気特性(昇温プロセスで測定)

電子移動が誘起されていることは赤外吸収スペクトルによっても確かめられた。高温相において  $2135\text{ cm}^{-1}$ 、及び  $2142\text{ cm}^{-1}$  に錯体  $[\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$  の架橋構造を形成していないフリーの CN の伸縮振動が観測された。また、 $2163\text{ cm}^{-1}$ 、及び  $2167\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS}}}$  構造の架橋 CN の伸縮振動が観測された。このことは高温相が  $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$  の構造を有していることに一致している。一方、低温相においては、 $2064\text{ cm}^{-1}$ 、及び  $2070\text{ cm}^{-1}$  に錯体  $[\text{Fe}^{\text{II-LS}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$  の架橋構造を形成していないフリーの CN の伸縮振動が観測された。また、 $2064\text{ cm}^{-1}$  と  $2070\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Fe}^{\text{II-LS-CN-Co}^{\text{III-LS}}}$  構造の架橋 CN の伸縮振動が観測された。さらに、 $2190\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{III-LS-NC-Fe}^{\text{II-LS}}}$  の構造を有していることに一致している。

電子移動は結晶構造からも支持される。123 K では、 $\text{Co-N}_{\text{CN}}$  の結合長は  $1.883(5)\text{ \AA}$ 、 $\text{Co-N}_{\text{dpa}}$  の結合長は  $1.935(5)\text{ \AA}$  であり低スピン  $\text{Co}^{\text{III}}$  であることが分かる。一方、273 K では、 $\text{Co-N}_{\text{CN}}$  および  $\text{Co-N}_{\text{dpa}}$  の結合長はそれぞれ  $2.086(3)\text{ \AA}$ 、 $2.130(3)\text{ \AA}$  であり高スピン  $\text{Co}^{\text{II}}$  であることが確かめられた。

以上の結果により  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、温度変化により金属間電子移動が誘起され、分子レベルで双極子モーメントが可逆に変化することが分かった。

同様な電子移動とそれに伴う双極子モーメントの変化は光照射によっても誘起できることが分かった。光照射は 5 K で行った。785 nm の光照射により  $\chi_m T$  値が増大し、 $3.87\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  に達した。これは、光照射により下記の反応が誘起されたことを示している。



光照射後、温度を上昇させると  $\chi_m T$  値は約 62 K で元の状態に戻った。すなわち、準安定状態 ( $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$ ) から基底状態 ( $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{III-LS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$ ) に熱的に緩和した。

また、準安定状態 ( $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$ ) の物質に 560 nm の光を照射すると  $\chi_m T$  値が減少することが分かった。すなわち、560 nm の光により式(2)の逆反応が誘起されることが分かった。この時、温度による緩和と異なり、部分的にしか元の状態に戻らないことが分かった。

これらの結果は  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が光誘起電子移動を示し、双極子モーメントを光で制御できることを示している。

また、磁気的にもこれまでと異なる興味深い特性を示すことが分かった。これまで、鉄コバルト錯体をはじめとした様々なシアノ架橋錯体において、光磁気特性、光誘起単次元鎖磁石特性、光誘起単分子磁石特性が報告されている。このうち、光誘起単次元鎖磁石や光誘起単分子磁石においては、常磁性/反磁性状態から光照射により単次元鎖磁石/単分子磁石に変化する。このため、光照射後に周波数に依存する磁気特性が観測される。ところが、今回開発した物質では逆の特性を示すことが分かった。

上記のように光照射前の本物質の電子状態は  $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{III-LS-NC-Fe}^{\text{II-LS}}}$  であり、スピン量子数は  $S = 1/2$  である。この物質の交流磁化率を測定したところ、Figure 3 に示すように低温で周波数に依存する磁気特性を示すことが分かった。また、緩和速度が結晶のサイズに依存すること、および緩和プロセスが  $T^{-2}$  に依存することが分かった。一方、この物質に 785 nm の光照射を照射すると  $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$  の構造を有する準安定相が生成するが、この状態では周波数に依存する磁気特性は観測されなかった。すなわち、 $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{II-HS-NC-Fe}^{\text{III-LS}}}$  では緩和過程が加速されることが分かった。

以上のことから  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は温度、及び光によって電子移動が誘起され磁性、並びに双極子モーメントが変化することが分かった。また、スピン量子数が  $S = 1/2$  であり、 $\text{Fe}^{\text{III-LS-CN-Co}^{\text{III-LS-NC-Fe}^{\text{II-LS}}}$  の構造を有する低温相が遅い磁気緩和を示すことを見出した。分子配向制御と結晶レベルでの分極特性の制御が今後の課題である。

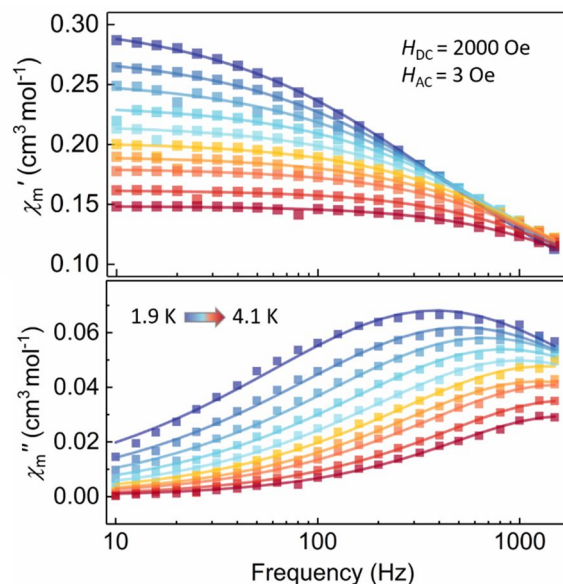


Figure 3.  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{dpa})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の交流磁化率 (交流磁場: 3 Oe、直流磁場: 2000 Oe)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 佐藤 治	4. 巻 -
2. 論文標題 電子移動を利用した分極制御	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 単結晶金属錯体の構造と電子状態の転移ダイナミクス	6. 最初と最後の頁 27-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Junqiu Li, Shuqi Wu, Shengqun Su, Shinji Kanegawa, Osamu Sato	4. 巻 26
2. 論文標題 Manipulating Slow Magnetic Relaxation by Light in a Charge Transfer {Fe <sub>2</sub> Co} Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Che. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 3259-3263
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1002/chem.202000154	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Junqiu Li, Osamu Sato
2. 発表標題 Solvent Effect in a Neutral Cyanide Bridged Charge Transfer Trinuclear Complex
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junqiu Li, Osamu Sato
2. 発表標題 Spin Crossover in Cyanide-Bridged {Fe <sup>III</sup> 2Fe <sup>II</sup> 2} Tetranuclear Cluster with Chiral Ligand
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----