

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15247

研究課題名（和文）プロトン-電子-スピン連動系の開拓と電場応答性材料への応用

研究課題名（英文）Exploration of Proton-Electron-Spin Coupling System and Application in Electric-field Controllable Material

研究代表者

中西 匠（Nakanishi, Takumi）

九州大学・先導物質化学研究所・学術研究員

研究者番号：40836425

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：プロトン移動現象は近年、強誘電体や発光材料、スイッチング材料など様々な機能性物質の開発に応用されており、固体中における新たなプロトン移動現象の開拓とその理解はプロトン移動現象に基づく機能性材料の開発において重要である。本研究ではプロトン移動とスピン転移が連動して発現する現象（プロトン結合スピン転移現象）を示す鉄二価錯体を基盤に、固体中における新規プロトン移動現象の開拓を行った。多段階スピン転移を示す鉄錯体を新たに開発し、構造の変化を単結晶X線回折測定により観測した結果、この錯体が結晶レベルでの多段階プロトン移動およびプロトン化状態の熱双安定という新たな挙動を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多数の要素（電子、スピン、プロトン、分子など）が連動する系ではそれぞれの特徴的な挙動が他の要素に反映されることから単一の要素では見られない興味深い現象が発現する。固体中におけるプロトン移動と電子移動が連動する現象は今日まで盛んに研究が為されている一方で、プロトン移動を含むプロトンダイナミクスとスピンが連動する現象は今日においても十分な研究が為されていない。本研究の成果はプロトン-スピン連動系が、固体中における新規プロトン移動現象の開拓およびプロトン移動現象の基礎的な理解を進める上でのプラットフォームとして有望であることを示している。

研究成果の概要（英文）：Proton transfer phenomenon in solid state have been applied for the development of functional materials, such as ferroelectric compounds, fluorescent materials and physical-property-switching materials. It is important for the further development of functional materials based on proton transfer phenomenon to explore the new proton transfer phenomenon in solid state. In this study, we aimed to realize the new proton transfer phenomenon in solid state by using the proton-spin coupling system based on the iron(II) complex exhibiting proton transfer coupled spin transition (PCST). The iron(II) complex exhibiting the stepwise spin transition was developed, and the characterization of the protonation state revealed that this compound exhibits the stepwise proton transfer in crystal level and thermal bistability in the protonation state.

研究分野：物質化学

キーワード：プロトン移動 スピン転移 遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

多様な成分の動的プロセスが連動する系では単成分では現れない特異な挙動、現象、機能が発現する。例えば生体中ではプロトンの移動と電子の移動が連動する現象（プロトン共役電子移動）や分子のダイナミクスが連動することにより高度な機能を実現していることが知られている。近年では固体材料分野においても複数の構成成分のダイナミクスの連動に基づく新たな現象、機能の開拓が盛んに行われている。本研究では特に、固体中においてプロトンの移動（プロトン移動現象）とスピン状態の変化（スピン転移現象）が連動して発現するプロトン結合スピン転移現象を基盤に、新たなプロトン移動現象や機能の開拓を目指している。固体中におけるプロトン移動現象は近年、有機強誘電体や反強誘電体における分極の反転機構として注目されており、またプロトン移動現象を利用することで分子の電子状態の変化を誘起し、磁性や伝導性などの物性を変化させることに成功した例も報告されている。一方でスピン転移現象は磁性のスイッチング機構として利用することが可能であり、熱、光、圧力といった多様な外場により制御することが出来るという特徴を有している。これら二つの現象が連動するような系では、それぞれの特徴が反映されることにより生じる単一成分では見られない現象や機能、例えばスピン転移現象に特徴的である協同性に由来する多段階転移や熱ヒステリシス、逆スピン転移や光励起スピン状態のトラッピング (LIESST 効果) と連動したプロトン移動や、強誘電や反強誘電体において見られるプロトン移動現象の電場応答性を利用した、スピン状態（磁性）の電場制御といった機能が実現出来ると期待される。

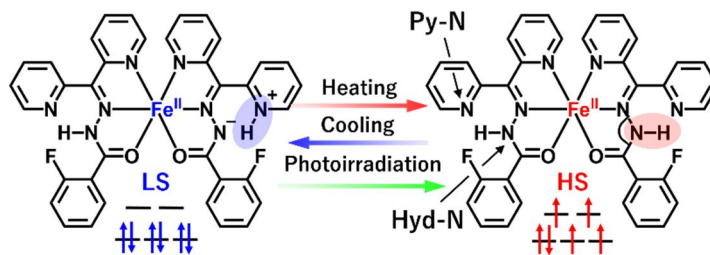


図1 プロトン結合スピン転移錯体における光および熱誘起プロトン移動。

当研究グループではこの様な観点から、プロトン移動現象とスピン転移現象が連動して発現する鉄二価錯体（プロトン結合スピン転移錯体）の開発を進めている。

2. 研究の目的

プロトン移動とスピン転移が連動する錯体では上述した単一成分のみでは見られない新たなプロトン移動現象や機能が発現すると期待される。当研究グループでは図1に示す様な分子内水素結合を形成する三座配位子を用いて鉄二価錯体を開発し、この錯体がスピン転移と連動して分子内プロトン移動を発現すると共に、光誘起スピン転移を利用した光誘起プロトン移動の発現、光誘起スピン状態のトラッピングを利用した光誘起プロトン移動状態のトラッピングが可能であることを見出している。この様にスピン転移現象に特徴的な挙動がプロトン移動現象に反映されることから、スピン転移挙動を拡張することで特異なプロトン移動現象を固体中で発現させることが出来ると期待される。本研究では固体中における新たなプロトン移動現象の開拓を目的に、スピン転移現象に特徴的な多段階転移および熱ヒステリシスに着目し、それらの挙動と連動する新たなプロトン移動現象を発現するプロトン結合スピン転移錯体の開発を行った。

3. 研究の方法

当研究室で開発したプロトン結合スピン転移錯体の設計を基盤に、配位子の置換基修飾や共存するアニオンを変えることで、新規プロトン結合スピン転移錯体の開発を行った。スピン転移挙動については磁化率測定およびメスバウアースペクトル測定により、プロトン移動挙動については単結晶 X 線回折測定、赤外分光測定、DFT 計算により評価した。

4. 研究成果

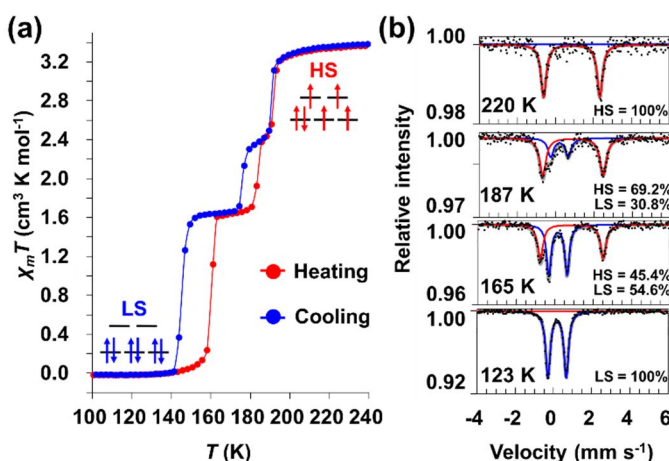


図2 [Fe(HL-F)₂](AsF₆)₂ の(a) $\chi_m T$ -T プロットおよび(b) メスバウアースペクトル。

置換基として新たにフルオロ基を導入した配位子 N'-(di-(pyridin-2-yl)methylene)-2-fluorobenzohydrazide (HL-F) を合成し、それを基に新規鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{HL-F})_2](\text{AsF}_6)_2$ を開発した。温度変化に伴うスピン状態の変化を調べるために磁化率測定を行った結果、本錯体は熱ヒステリシスを伴う3段階のスピン転移を発現することが分かった(図2(a))。mT値がほぼ一定の値となっている温度領域を低温側から低温相、中間相1、中間相2、高温相と表記する。それぞれの相に対応する温度でのメスbauerスペクトル測定を行った結果、高温側から高スピン(HS)、低スピン(LS)状態の錯体の割合(HS:LS)が(100:0)、(70:30)、(45:55)、(0:100)と変化していることが確認された(図2(b))。この結晶レベルでの段階的なスピン状態の変化に伴う錯体中のプロトン位置の変化を調べるために、それぞれの相における単結晶 X 線回折測定を行った。観測された錯体の配位子はいずれもヒドラゾン部位、ピリジン環の窒素(Hyd-N および Py-N)の間で分子内水素結合を形成していた。それぞれの相における水素結合内の水素原子の定性的な位置は Hyd-N、Py-N を中心とする結合角より決定した。高温相では一種類の錯体が観測され、水素原子は両配位子共に Hyd-N 側に存在していた。一方、低温相では一種類の LS 錯体が観測され、一方の配位子の水素原子は Hyd-N 側に、他方の配位子では Py-N 側に確認された。この結果は本錯体が高スピンから低スピンへのスピン転移に伴い Hyd-N から Py-N へのプロトン移動を発現していることを反映しており、同様の挙動は差フーリエ図、赤外分光からも確認することが出来た。一方で、中間相1の結晶構造を調べたところ、2種類の HS、LS 錯体がそれぞれ観測された。水素原子位置をそれぞれ調べた結果、HS 錯体は高温相と同様に両配位子共に Hyd-N 側がプロトン化されており、LS 錯体は低温相と同様に一方の配位子では Hyd-N 側が、他方の配位子では Py-N 側がプロトン化されていることが分かった(図3)。この結果から、本錯体は多段階スピン転移と連動した、結晶レベルでの多段階プロトン移動を発現することが明らかとなった。さらに、中間相1と低温相との間で確認された熱ヒステリシス上での構造を解析した結果、本錯体はプロトン化状態に関する熱双安定を示すことが明らかとなった。最後に、実際に観測された HS 錯体および LS 錯体の構造の DFT 計算を行い、それぞれの双極子モーメントの大きさ、方向を見積もった結果、スピン転移に伴う一方の配位子でのプロトン移動により双極子モーメントの方向が変化していることが明らかとなった(図4)。以上の実験結果から、本研究では多段階スピン転移および熱ヒステリシスを示す鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{HL-F})_2](\text{AsF}_6)_2$ を開発することにより、スピン転移現象と連動した結晶レベルでの多段階プロトン移動および熱双安定性という固体中における新規プロトン移動現象を実現することに成功した。

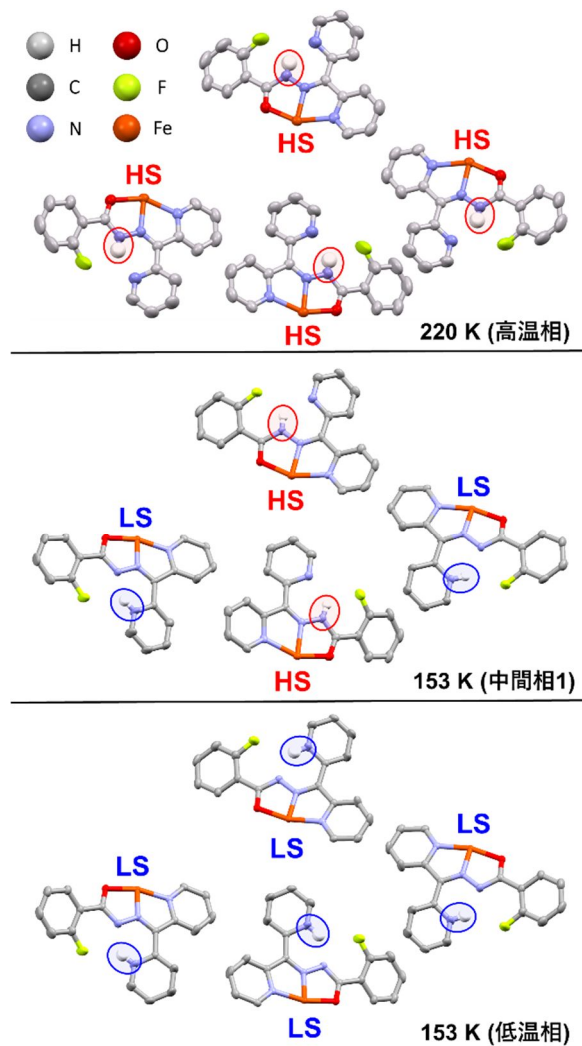


図3 熱ヒステリシスを伴う多段階スピン転移と連動した結晶レベルでの多段階プロトン移動およびプロトン化状態の熱双安定。

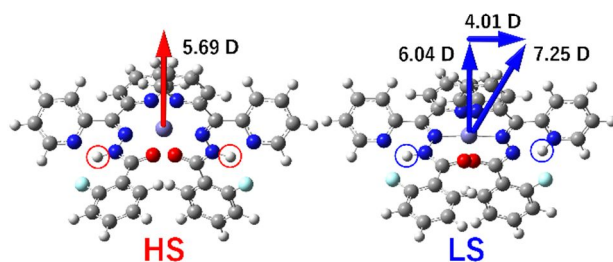


図4 DFT 計算により得られた HS 錯体および LS 錯体の双極子モーメントの大きさと方向。

この結果から、本錯体は多段階スピン転移と連動した、結晶レベルでの多段階プロトン移動を発現することが明らかとなった。さらに、中間相1と低温相との間で確認された熱ヒステリシス上での構造を解析した結果、本錯体はプロトン化状態に関する熱双安定を示すことが明らかとなった。最後に、実際に観測された HS 錯体および LS 錯体の構造の DFT 計算を行い、それぞれの双極子モーメントの大きさ、方向を見積もった結果、スピン転移に伴う一方の配位子でのプロトン移動により双極子モーメントの方向が変化していることが明らかとなった(図4)。以上の実験結果から、本研究では多段階スピン転移および熱ヒステリシスを示す鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{HL-F})_2](\text{AsF}_6)_2$ を開発することにより、スピン転移現象と連動した結晶レベルでの多段階プロトン移動および熱双安定性という固体中における新規プロトン移動現象を実現することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 Nakanishi Takumi, Horii Yuta, Wu Shuqi, Sato Hiroyasu, Okazawa Atsushi, Kojima Norimichi, Horie Yusuke, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Sato Osamu	4. 巻 59
2. 論文標題 Three Step Spin State Transition and Hysteretic Proton Transfer in the Crystal of an Iron(II) Hydrazone Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14781 ~ 14787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006763	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 2件）

1. 発表者名 Takumi Nakanishi and Osamu Sato
2. 発表標題 Proton transfer coupled spin transition in hydrazone complex
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 Takumi Nakanishi and Osamu Sato
2. 発表標題 Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition in Fe(II) Complexes
3. 学会等名 The 4th IRCCS International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年 ~ 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------