

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22523

研究課題名(和文)機能性錯体からなるブロック超分子結晶の階層的精密集積化とその機能の開拓

研究課題名(英文)Exploration of block co-crystals consisting of functional metal complexes and their properties

研究代表者

福井 智也 (Fukui, Tomoya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：40808838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子の配列や集合形態、さらに上位の階層にある集合体同士の集積構造まで精密に制御することができれば、分子に秘められた機能を最大限引き出した物質創製が可能となる。本研究では、結晶をコンパートメントとして異種物質を接合したブロック共結晶を創製し、各ブロック固有の性質がシナジーした新機能創出を目指した。具体的には、スピנקロスオーバー錯体の結晶を構成要素とするブロック共結晶の作製について検討した。ジピラゾリルピリジン誘導体を配位子とするFe(II)錯体結晶を種結晶として用い、Co(II)錯体を段階的に結晶化することでブロック共結晶の作製に成功した。さらに、ブロック共結晶の磁性について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、「ナノスケールで作り込まれた分子集合体を、より大きなスケールをもつ構造体へと階層的に集積化し、異種集合体の接合構造(ブロック構造)を構築できれば、ブロック間のシナジー機能をバルク状態で発現させることができるのではないか?」という問いに対して、金属錯体結晶をコンパートメントとして異種物質を接合したブロック共結晶の作製に成功し、一つの解答を与えることができた点で高い学術的意義をもつと考えている。さらに、本研究で得られた成果は、ヘテロ界面の精密制御という多くのデバイス構築における課題にも応用可能であると考えられ、社会的にも意義のある成果だと考えている。

研究成果の概要(英文)：As exemplified by block-co-polymers, block structures composed of different materials are expected to lead to synergic functions, which cannot be achieved by single-component systems. In this work, we focus on the preparation of block co-crystals with two different compartments of spin-crossover metal complexes. For this purpose, we chose spin-crossover Fe(II) and Co(II) complexes with 2,6-dipyrazolylpyridine ligands and successfully obtained block co-crystals by selective growth of a crystalline segment of the Co(II) complex from a seed crystal of the Fe(II) complex. Furthermore, the magnetic properties of the block co-crystals were investigated.

研究分野：超分子化学

キーワード：ブロック構造体 結晶化 水素結合 ヘテロ接合 種結晶化 スピנקロスオーバー

1. 研究開始当初の背景

分子の配列や集合形態、そして、さらに上位の階層にある集合体同士の集積構造まで精密に制御することができれば、分子に秘められた機能を最大限引き出した物質創製が可能となる。近年、分子や高分子の自己集合過程を速度論的に制御することで、ナノスケールの集合体の長さや面積といったサイズの制御が可能になってきた。さらに、異なる分子集合体が接合されたブロック構造体において、単一成分からなる分子集合体には見られない相乗的な光電子的性質の発現が報告されてきている。しかしながら、現状、ナノスケールで緻密に設計された構造体が発現する機能を、バルクな物性・機能として取り出すことは極めて難しい。もし、ナノスケールで作られた分子集合体を、より大きなスケールをもつ構造体へと階層的に集積化し、異種集合体の接合構造(ブロック構造)を構築できれば、ブロック間のシナジー機能をバルク状態で発現させることが可能になると考えられる。本研究では、金属イオンの選択により機能を変調することが可能な金属錯体を用い、金属錯体の結晶をコンパートメントとして異種結晶同士がヘテロ接合したブロック構造体、いわばブロック共結晶の精密制御とその性質について検討を行った(図1)。

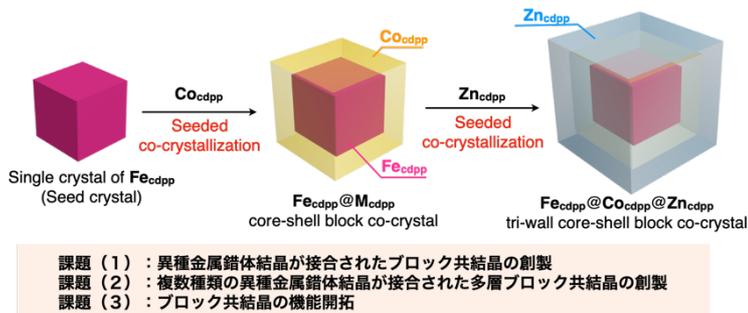


図1. 本研究の概要

2. 研究の目的

本研究は、金属イオンの選択により機能を変調することが可能な金属錯体を用い、金属錯体結晶をコンパートメントとして異種結晶同士がヘテロ接合したブロック共結晶の精密構築手法を確立することを目的とした。さらに、得られたマクロスケールのブロック共結晶の物性、特に磁性について明らかにすることを目指した。具体的な課題として以下の3つの課題を設定した。

- 課題(1): 異種金属錯体結晶が接合されたブロック共結晶の創製
- 課題(2): 複数種類の異種金属錯体結晶が接合された多層ブロック共結晶の創製
- 課題(3): ブロック共結晶の機能開拓

3. 研究の方法

本研究に用いる金属錯体として、水素結合ユニットとしてカルボキシ基を修飾したジピラゾリルピリジン誘導体 (cdpp) を配位子とし、中心金属イオンの選択によりスピン状態を変換可能な金属錯体 $[M(cdpp)_2](BF_4)_2$ (M_{cdpp} , $M = Fe, Co, Zn$) を選択した(図2)。中心金属イオンが鉄(II)イオンである Fe_{cdpp} は、カルボキシ基間の水素結合形成により1次元に集合化すること、そして、温度変化により鉄イオン中心が低スピン状態と高スピン状態間で行き来するスピントロニック現象を示すことが知られている。以上の知見をふまえ、各課題について以下に示すように研究に取り組んだ。

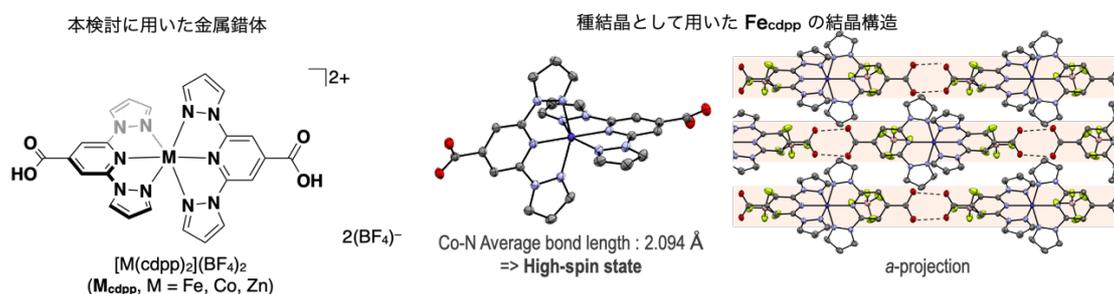


図2. 本研究に用いた金属錯体 M_{cdpp}

- 課題(1): 異種金属錯体結晶が接合されたブロック共結晶の創製
- 課題(2): 複数種類の異種金属錯体結晶が接合された多層ブロック共結晶の創製

カルボキシ基間の水素結合形成により一次元集積化することが知られるスピントロニック錯体 Fe_{cdpp} を種結晶として、中心金属イオンがコバルト(II)イオンもしくは亜鉛(II)イオンである金属錯体 (Co_{cdpp} or Zn_{cdpp}) を逐次的に結晶化することで、ブロック共結晶さらには多層ブロック共結晶が構築可能かどうか検討を行った。ここでカルボキシ基間の水素結合形成を利用した理由としては、異種錯体結晶が強固に接合すること、さらに、水素結合方向への選択的な結晶化が進行することを期待したことが挙げられる。得られた結晶については、単結晶 X 線回折による構造解析、顕微ラマン分光法をはじめとした分光学的測定、走査電子顕微鏡 (SEM) など

らびにエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により評価した。

課題(3):ブロック共結晶の機能開拓

本研究により作製したブロック共結晶の磁氣的性質、特に鉄イオンを中心金属イオンとする Fe_{cdpp} のスピントロニクスオーバー現象に着目し、ブロック共結晶におけるスピントロニクスオーバー挙動について検討を行った。具体的には、示差走査熱量測定 (DCS) による相転移挙動の評価と磁気特性評価システム (MPMS) を用いた磁化率の評価を通じて、ブロック共結晶におけるスピントロニクスオーバー挙動について検討を行った。

4. 研究成果

課題(1):異種金属錯体結晶が接合されたブロック共結晶の創製

種結晶として利用するスピントロニクスオーバー錯体 Fe_{cdpp} の単結晶を作製し、単結晶 X 線回折からカルボキシ基間の水素結合形成により一次元集積化した目的の集合構造を形成していることを明らかにした。また、 Fe_{cdpp} の Fe-N 平均配位結合長から、 Fe_{cdpp} は -180°C

において低スピン状態であることがわかった。また、種結晶からの逐次的結晶化に用いる、中心金属イオンがコバルト(II)イオンである Co_{cdpp} の単結晶化も試みた。その結果、カルボキシ基間の水素結合様式の異なる 2 種類の結晶多形が得られた。これらの結晶構造において、 Co_{cdpp} は -180°C において高スピン状態であり、どちらも Fe_{cdpp} とは異なる集合様式であった。

次に、 Fe_{cdpp} の単結晶を種結晶として、 Co_{cdpp} の結晶化を試みた。数多くの検討の結果、種結晶化により、 Fe_{cdpp} の結晶をコア、 Co_{cdpp} の結晶をシェルとする $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶を作製することに成功した (図3)。この時、全ての種結晶においてブロック共結晶化が進行していたことから、種結晶を基準とした収率は 100%であった。 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶において、コアである Fe_{cdpp} の結晶は、結晶全面がシェルである Co_{cdpp} の結晶に覆われており、水素結合方向への選択的な結晶成長は確認されなかった。これは、当初の予想とは異なり、カルボキシ基間の水素結合形成が面選択的な結晶成長に大きく寄与しない可能性を示唆している。非常に興味深いことに、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶のシェルについて単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 Co_{cdpp} の集合構造は種結晶である Fe_{cdpp} と同形であり、 Co_{cdpp} 単独の結晶化により得られた 2 種類の結晶構造とは異なることが明らかになった。さらに、シェルの Co_{cdpp} は -180°C において高スピン状態であり、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶はコアが低スピン状態、シェルが高スピン状態と、異なるスピン状態のドメインを有する一つの構造体であることが明らかになった。

種結晶を用いた逐次的結晶化により、 Co_{cdpp} の結晶化だけではなく、中心金属イオンが亜鉛(II)イオンである Zn_{cdpp} の結晶化による $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Zn}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶の構築も可能であることが明らかになった。以上から、本系における種結晶化によりブロック共結晶の構築法を確立した。

課題(2):複数種類の異種金属錯体結晶が接合された多層ブロック共結晶の創製

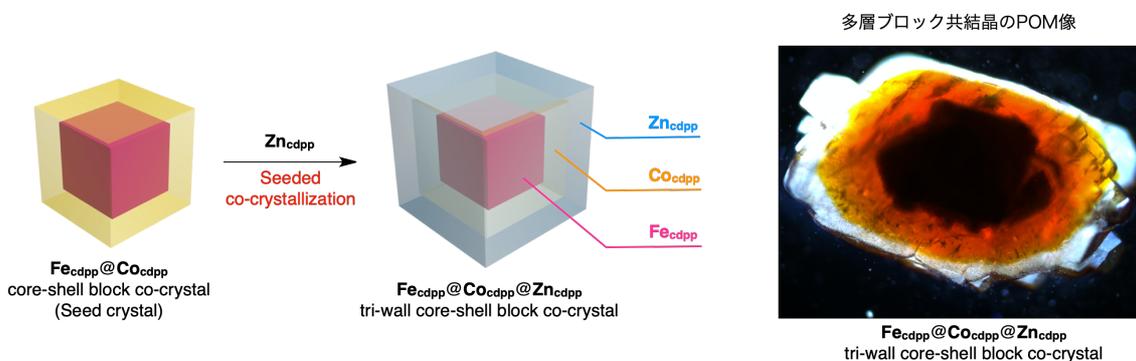


図4. ブロック共結晶をタネ結晶として用いた多層ブロック共結晶の作製

課題(1)により構築したブロック共結晶を種結晶として用いることで、多層ブロック共結晶の作製を試みた。そこで、 Fe_{cdpp} の結晶をコア、 Co_{cdpp} の結晶をシェルとする $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶を種結晶として、 Zn_{cdpp} の結晶化を行った。その結果、 $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}$ ブロック共結晶全体を Zn_{cdpp} の単結晶が覆った $\text{Fe}_{\text{cdpp}}@\text{Co}_{\text{cdpp}}@\text{Zn}_{\text{cdpp}}$ 多層ブロック共結晶の作製に成功し

た (図4)。この時、全ての種結晶においてブロック共結晶化が進行していたことから、種結晶を基準とした多層ブロック共結晶の収率は 100%であった。以上、課題(1)(2)の詳細な検討の結果、種結晶を用いた金属錯体 (M_{cdpp}) の逐次的結晶化により、ブロック共結晶、さらには多層ブロック共結晶の構築に成功した。

課題(3):ブロック共結晶の機能開拓

課題(1)により作製したブロック共結晶 $Fe_{cdpp}@Co_{cdpp}$ と $Fe_{cdpp}@Zn_{cdpp}$ のスピントスオーバー挙動を DSC と MPMS を用いて評価した。その結果、単一成分からなる鉄錯体 Fe_{cdpp} のスピン転移温度と比較して、ブロック共結晶 $Fe_{cdpp}@Co_{cdpp}$ と $Fe_{cdpp}@Zn_{cdpp}$ における Fe_{cdpp} コアのスピン転移温度の方が低温であることが明らかになった。現在、ブロック共結晶の方がより低温でスピントスオーバー現象を発現した理由として、異種結晶界面における結晶格子のミスマッチが原因であると考えている。実際、コアの Fe_{cdpp} 結晶の結晶格子に対して、より大きなミスマッチをもつ Zn_{cdpp} 結晶が接合した $Fe_{cdpp}@Zn_{cdpp}$ ブロック共結晶の方が $Fe_{cdpp}@Co_{cdpp}$ 共結晶よりも低いスピン転移温度を示すことが明らかになっている。

以上、課題 (1) ~ (3) で得られた成果について、現在論文執筆中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 土屋 雅弘、福井 智也、福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントスオーバー錯体からなるコアシェル型ブロック共結晶の構築
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Fukui, Masahiro Tsuchiya, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Core-Shell Block Co-Crystals Composed of Different Spin-Crossover Metal Complexes Prepared by Seeded Co-Crystallization Approach
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福井 智也、土屋 雅弘、福島 孝典
2. 発表標題 異種スピントスオーバー錯体からなるコアシェル型ブロック共結晶の構築
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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
---------	---------