

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2022

課題番号：20K22557

研究課題名(和文) 溶媒分子置換反応による極性変換を基盤とした協奏的機能開拓

研究課題名(英文) Function Development Based on Polarity Switching Triggered by a Coordinated Solvent Molecule Exchange

研究代表者

小林 文也 (Fumiya, Kobayashi)

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：90884205

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)：本研究では、溶媒蒸気曝露による配位溶媒の置換反応を駆動力とした分子集積構造の変換が可能な単核アルミニウム(III)錯体を合成し、溶媒蒸気による多機能性スイッチングシステムの創製へと展開した。本研究にて得られた単核アルミニウム(III)錯体[Al(sap)(acac)(sol)]は、溶媒蒸気曝露による可逆的な極性分子配列変換が可能であり、これに伴った誘電特性および第二次高調波発生(SHG)挙動の制御が可能であった。また、圧電応答力顕微鏡(PFM)を用いて、溶媒蒸気による強誘電体ドメイン形成を観測した。さらに、固体状態で高効率な緑色発光を示し、発光特性と極性変換、誘電特性制御の多機能化を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外場刺激による機能性制御は、錯体化学領域における重要な課題である金属錯体の多機能化と高機能化の観点から注目されている一方で、強誘電特性などの興味深い物性やその応用法が見出されている極性分子に関しては、未だ物質探索のみに留まっており、広く適用可能な設計指針の確立が渴望されていた。本研究では、溶媒蒸気による配位溶媒の置換反応を利用することによって、極性集積構造変換および誘電特性制御が可能な発光性単核アルミニウム(III)錯体の開発に初めて成功した。本研究における「溶媒配位サイトを組み込んだ単核金属錯体の利用」は極めてシンプルな分子設計であることから、今後の幅広い化合物への適用も期待される。

研究成果の概要(英文)：The development of molecule-based multifunctional switchable materials that exhibit a switch of polarity and dielectric property are extremely limited. We have demonstrated solvent-vapour-induced reversible molecular rearrangements between nonpolar crystals [Al(sap)(acac)(sol)] (H2sap = 2-salicylideneaminophenol, acac = acetylacetonate, sol=MeOH (1), EtOH (2)) and polar crystal [Al(sap)(acac)(DMSO)] (3). This crystal-to-crystal structural transformation was accompanied by a switch of second harmonic generation (SHG) and dielectric properties, including the formation of ferroelectric domains, thus reflecting the SHG active polar Cc space group of 3. This is the first reported example of dielectric properties and polarity switching in luminescent mononuclear aluminium(III) complexes, which exhibit strong green emission in the solid state.

研究分野：錯体化学、外場刺激応答性分子材料

キーワード：機能性金属錯体 溶媒蒸気応答性 極性集積構造 第二次高調波発生 発光特性

## 1. 研究開始当初の背景

ソフトクリスタルの概念に代表されるような高秩序かつ柔軟な応答を示す金属錯体結晶は、熱や光、圧力、ゲスト分子などの外場刺激に対して特異な構造変化とそれに伴う機能物性の変化を示す物質群である。<sup>[1]</sup> これまでに様々な化合物が合成され、結晶(固体)試料における外場刺激による可逆的な機能性制御が報告されているが、その多くは発光特性制御およびスピン状態変化に基づく磁気特性制御に関する報告である。一方で、対称性が破れた極性構造を有する化合物は、強誘電性や圧電性などの特異的な誘電特性を示すことからセンサーやアクチュエーターなどへの応用が期待されているが、このような極性構造を形成するための要因は不透明な部分が多く、報告例は極めて限られている。そのため、未だ反転対称性が欠如した結晶構造を得るための新しい設計指針の確立が求められているのが現状であり、その多機能化と機能性制御までは至っていない。本申請者はこれまでに、熱や光、ゲスト分子吸脱着などの外場刺激に対して可逆的に応答する機能性スイッチング分子材料の開発を行ってきており、その中で、配位サイトの一つが溶媒分子により占有されている六配位八面体型単核鉄(III)錯体 [Fe(sap)(acac)(sol)] (sap = 2-salicylideneaminophenol, acac = acetylacetonate, sol = MeOH, DMSO, pyridine) が、溶媒蒸気の曝露によって、極性構造(*Cc*)と非極性構造を結晶固体状態で可逆的に変換できることを見出した。<sup>[2]</sup> さらに、極性構造を有する DMSO 体は強誘電特性を示すことが明らかとなり、溶媒分子による極性集積構造および強誘電特性の制御を達成している。これらの結果は、固体状態における新たな極性変換手法として極めて有用であり、多機能化と高機能化を目指した今後の更なる展開が望まれる。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、上記の化合物に新たに中心金属イオンとして単分子磁石特性などの磁気特性が期待できる Mn<sup>3+</sup>イオン、発光特性が期待できる Al<sup>3+</sup>イオンを適用・拡張することによって、強誘電性と磁気特性、強誘電性と発光特性などの複数の機能性を一度に制御可能な“新規多機能性スイッチングシステムの開発”へと展開し、極性変換に基づいた協奏的機能発現への新たな設計指針の確立を目的とした。

本申請研究の特筆すべき点は、誘電特性・磁気特性・発光特性などを組み合わせた多機能性分子材料の開発が可能となるだけでなく、溶媒分子によって可逆的に機能性を制御できる、という点である。未だ極性構造を得るための設計指針が確立されておらず、物質探索に留まっている現段階において、多機能化と高機能化を達成できる本研究課題は極めて独創的である。

## 3. 研究の方法

様々な溶媒分子を用いたマンガン錯体およびアルミニウム錯体 [M(sap)(acac)(sol)] (M = Mn<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) を合成し、単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線回折測定により結晶構造を決定した。得られた錯体試料に対して溶媒蒸気の曝露実験を行い、粉末 X 線回折・FTIR 測定・熱重量分析(TG)により配位溶媒の置換反応と集積構造変化に関する評価を行った。また、合成した錯体に関して期待される金属イオンに由来した磁気特性・発光特性についても、SQUID による磁気測定や発光スペクトル測定などから、配位溶媒の変化がもたらす物性への影響を評価した。DMSO 体は鉄錯体と同様の極性構造を形成していると期待できるため、誘電率測定、光第二次高調波発生(SHG)測定、強誘電ヒステリシス測定、圧電応答力顕微鏡(PFM)観察などにより、誘電特性についても評価を行った。

## 4. 研究成果

### ・錯体合成と構造解析および溶媒蒸気応答性評価

合成溶媒として MeOH、EtOH、DMSO を用いることにより新規の単核アルミニウム(III)錯体 [Al(sap)(acac)(sol)] (sol = MeOH (1), EtOH (2), DMSO (3)) を合成し、単結晶試料の作製と単結晶 X 線構造解析による構造決定を行った。構造解析の結果、MeOH 体(1)および EtOH 体(2)はそれぞれ非極性空間群である *P*-1、*P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* に属していることが分かった。DMSO 体(3)に関しては、DMSO 溶液からの再結晶法による直接的な合成ができなかったことから、錯体 1 および 2 に対して DMSO 蒸気を暴露することにより合成を試みた。得られたサンプルに関して粉末 X 線回折測定を行ったところ、DMSO 蒸気曝露後のサンプルはどちらも同一の回折パターンへと変化しており、これは先行研究にて報告した極性空間群(*Cc*)に属している鉄(III)錯体 [Fe(sap)(acac)(DMSO)] と一致していた(図 1(a))。FTIR 測定、TG 測定および元素分析による同定を行った結果、錯体 1 および 2 は DMSO 蒸気曝露により配位溶媒を置換することができ、錯体 3 へと変換可能であることが明らかとなった。また、更なる MeOH 蒸気および EtOH 蒸気の曝露により、これらの集積構造変換は可逆的であることも明らかとなった(図 1(b))。錯体 3 では、YAG レーザー(1064 nm)による発光スペクトル測定において極性集積構造に起因した第二次高調波発生(SHG)が観測され(532 nm)、極性集積構造への変換を裏付ける結果となった。

た(図1(c))。

先行研究により得られていた鉄(III)錯体では、MeOH 体と DMSO 体間の可逆的な配位溶媒置換反応は達成できなかったのに対して、本研究におけるアルミニウム(III)錯体では、溶媒分子のドナー性(配位性)が大きく違うにもかかわらずアルコール体(MeOH、EtOH)と DMSO 体の可逆的な配位溶媒置換が可能であった。これらの結果は、配位溶媒の置換反応が溶媒分子の極性やドナー性だけではなく、中心金属イオンにも依存することを示唆している。そこで、新たな金属イオンとしてマンガン(III)錯体  $[\text{Mn}(\text{sap})(\text{acac})(\text{MeOH})]$  を合成し、溶媒蒸気への応答性を評価した。MeOH 体へ DMSO 蒸気を暴露したサンプルを作製し、粉末 X 線回折測定および熱重量分析により配位溶媒置換に関して評価を行ったところ、一週間ほど DMSO 蒸気を暴露したサンプルでも配位溶媒の置換と集積構造の変化は観測されなかった。この結果は、中心金属イオンによる反応性の違いを明確に表しており、溶媒蒸気選択性の発現へとつながる非常に興味深い結果となった。今後はコバルト(III)錯体やクロム(III)錯体などの異なる金属イオンを用いることにより、溶媒選択性の更なる知見を得ていく。

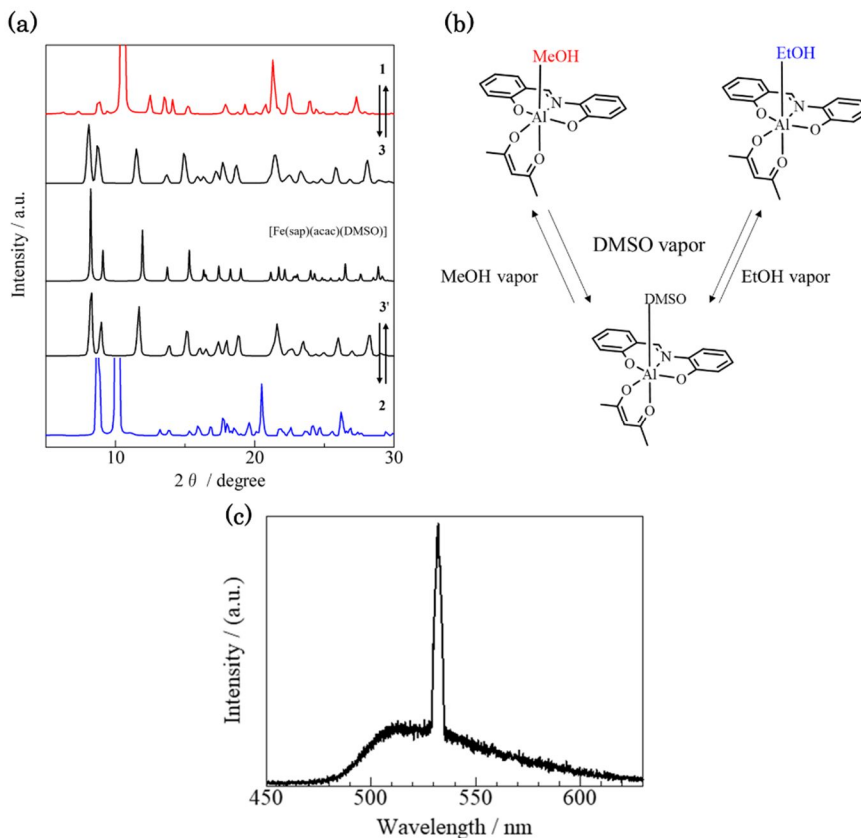


図 1. (a) 錯体 1–3 の粉末 X 線回折パターン。(b) 溶媒蒸気曝露による構造変換。(c) 錯体 3 における SHG スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$ )。

・アルミニウム(III)錯体の誘電特性評価および PFM による強誘電体ドメイン観察

合成した錯体 1–3 に対して温度可変の比誘電率 ( $\epsilon'$ ) 測定を行ったところ、錯体 1 および 2 は 300 K において  $\epsilon' = 7\sim 8$  の類似した値を示したのに対して、錯体 3 では約 4 倍の  $\epsilon' = 29$  への上昇が観測された(図 2(a))。これらは極性集積構造および配位溶媒の電場応答性の違いを反映していると考えられ、誘電特性の可逆的なスイッチングが可能であることを実証した。また、錯体 1 の単結晶試料および DMSO 蒸気曝露後の結晶試料 (3) に対して、PFM による表面観察を行ったところ、結晶 1 においては常誘電体に特徴的な単一の位相図が観測されたのに対して(図 2(b))、DMSO 蒸気曝露後の結晶 3 では明確な位相のコントラストが観測された(図 2(c))。これは、強誘電体ドメインの形成を示唆しており、DMSO 蒸気曝露による極性集積構造変換および強誘電相の形成を直接的に観測することに初めて成功した。

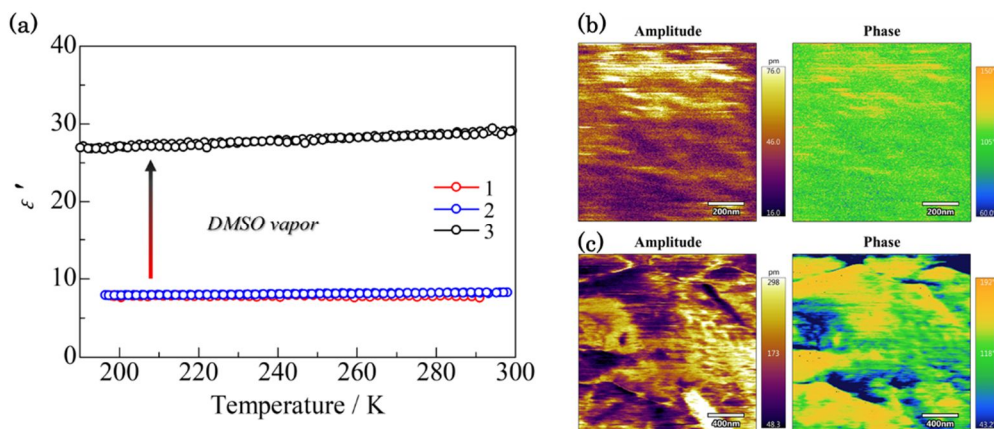


図 2. (a) 錯体 1-3 の比誘電率。 (b) 錯体 1 および (c) 錯体 3 の PFM 画像。

・アルミニウム(III)錯体の発光特性評価および DFT/TDDFT 計算による考察

錯体 1-3 の 298 K における固体発光スペクトル測定の結果、それぞれ 506 nm、523 nm、521 nm に発光極大を示す強い緑色発光が観測され、それぞれの発光量子収率が 34.3%、45.1%、42.4%と室温・固体状態で高効率な発光特性を示すことが明らかとなった (図 3(a))。また、固体状態とは異なり、錯体 1 および 2 は溶液状態では同一の発光極大 (511 nm) を示した (図 3(b))。この結果に関して、DFT/TDDFT 計算および結晶集積構造から考察を行った。TDDFT 計算の結果、錯体 1 および 2 の発光起源はどちらも sap 配位子内に非局在化した  $\pi$  軌道から  $\pi^*$  軌道への配位内遷移に由来しており、ほぼ同じ HOMO-LUMO 準位ギャップ ( $\Delta E(S_0-S_1) = 2.87$  eV) を有することが明らかとなった。そのため、溶液状態では同一の発光極大を示したものと考えられる。つまり、固体状態における発光極大の違いは集積構造および分子間相互作用の違いを反映しているものであり、配位溶媒置換による集積構造変換が発光特性制御に繋がる可能性を示唆する結果となった。

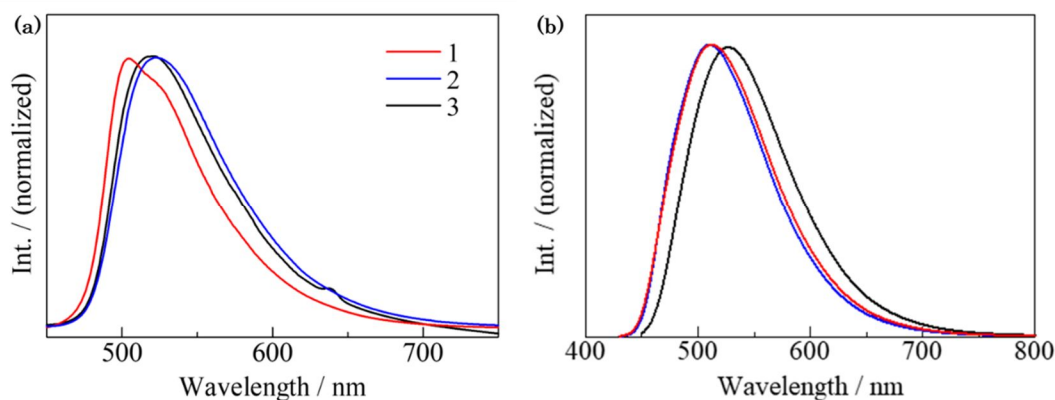


図 3. 錯体 1-3 の (a) 固体状態 および (b) 溶液状態における発光スペクトル。

以上の結果から、高効率な発光特性を示す新規単核アルミニウム(III)錯体において、溶媒蒸気曝露による極性集積構造と SHG 特性および誘電特性の可逆的な変換を達成することに成功した。これは、溶媒蒸気応答性単核アルミニウム(III)錯体の合成と機能制御に関する初めての報告例となる。<sup>[3]</sup>

< 結論 >

本研究では、申請者により見出された溶媒蒸気曝露による極性集積構造変換システムの、その他の金属イオンへの適応拡大に関して研究を展開することによって、溶媒蒸気による極性集積構造変換と誘電特性制御が可能な新奇発光性単核アルミニウム(III)錯体の開発に成功した。特に、外場刺激による誘電特性の可逆的な制御は極めて難しく、報告例もほとんどない。さらに、安価かつ工業的応用が容易な高発光性アルミニウム(III)錯体において達成できたことも意義が大きく、汎用性の高い金属錯体に対して容易に“外場刺激応答性を付与できる”という点は錯体化学領域へ新たな分子設計指針を提唱するものである。また、溶媒蒸気応答性は中心金属イオンにも依存することが明らかとなり、金属イオンおよび溶媒蒸気選択性の発現に関する重要な知見を得た。

今後は、本極性変換システムを適用可能な配位子系を探索・拡張していくことにより、スピン状態変換や顕著な発光特性の変化などと組み合わせた協奏的な多機能性スイッチングシステムの創出へと展開可能であると期待される。

<引用文献>

- [1] M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5105–5112.
- [2] F. Kobayashi, R. Akiyoshi, D. Kosumi, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10509–10512.
- [3] F. Kobayashi, M. Gemba, S. Hoshino, K. Tsukiyama, M. Shiotsuka, T. Nakajima, M. Tadokoro, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202203937.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Hijikata Gakuya, Tadokoro Makoto	4. 巻 52
2. 論文標題 Hydrogen-bonded Molecular Square with Tricarbonyl Rhenium(I) Biimidazolate Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 344 ~ 347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230109	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 該当する
1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Higuchi Suguru, Tadokoro Makoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Proton Conduction through Water Chain in a Hydrogen-Bonded Molecular Crystal of Hexaimidazole Ruthenium(II) Complex and Dicarboxylate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230046	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 該当する
1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Hiramatsu Teruya, Sueyasu Keigo, Tadokoro Makoto	4. 巻 23
2. 論文標題 Proton Conductive Mononuclear Hydrogen-Bonded Cobalt(II) Spin Crossover Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 1633 ~ 1640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c01243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Gemba Misato, Hoshino Shoma, Tsukiyama Koichi, Shiotsuka Michito, Nakajima Takashi, Tadokoro Makoto	4. 巻 29
2. 論文標題 Polarity and Dielectric Property Control Triggered by a Coordinated Solvent Molecule Exchange in Luminescent Mononuclear Aluminium(III) Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202203937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202203937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Zenno Hikaru, Kobayashi Fumiya, Nakamura Masaaki, Sekine Yoshihiro, Lindoy Leonard F, Hayami Shinya	4. 巻 50
2. 論文標題 Hydrogen Bond-Induced Abrupt Spin Crossover Behaviour in 1-D Cobalt(II) Complexes - the Key Role of Solvate Water Molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7843 ~ 7853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01069G	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 該当する

[学会発表] 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Fumiya Kobayashi, Misato Gemba, Makoto Tadokoro
2. 発表標題 Control of Molecular Arrangement and Polarity in Vapochromic Crystals
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro
2. 発表標題 Proton Conductive Hydrogen-Bonded Cobalt(II) Spin Crossover Complexes
3. 学会等名 The 73rd Yamada Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro
2. 発表標題 Solvent Vapor-Induced Reversible Polarity Switching
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 玄番美都、小林文也、田所 誠
2. 発表標題 発光性単核Al(III)錯体における溶媒蒸気曝露による極性集積構造変換と誘電特性制御
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玄番美都、小林文也、田所 誠
2. 発表標題 発光性単核アルミニウム(III)錯体の極性集積構造変換と誘電特性評価
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 文也
2. 発表標題 溶媒蒸気曝露による溶媒置換反応を駆動力とした分子集積構造の変換と機能性スイッチング
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fumiya Kobayashishi
2. 発表標題 Solvent Vapor-Induced Reversible Polarity Switching in Mononuclear Complexes
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 Fumiya Kobayashi
2. 発表標題 Reversible Polarity Switching Based on Solvent Ligand Exchange Reaction Triggered by Solvent Vapor
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 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
---------	---------