

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05086

研究課題名(和文) 分子内電子移動を起源とする新機構焦電・強誘電物質の開発と特性解明

研究課題名(英文) Development and study of new pyroelectric / ferroelectric molecular materials based on intramolecular electron transfer

研究代表者

金川 慎治 (Kanegawa, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：20516463

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)：本研究では、分子のキラリティを利用した異核複核錯体の合成戦略により、新奇な電子焦電特性を持つ一群の化合物を合成した。特に、[FeCo]錯体における電子の再分布による広範な温度範囲での焦電効果の発見と、[CoGa]錯体における光応答性焦電特性を実証し、新しい光電気エネルギー変換の機構を提案したことは重要な成果である。また、新規配位子の合成に成功し、分子設計の可能性を拡大した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、これまでに例のない新奇な焦電物性を示す物質群の発見は、電子構造と物性の関係を解明する上で重要な進展といえる。これらの成果は、新規物質の設計指針を提供し、磁性誘電性複合物性研究分野の新たなフロンティアを開拓したといえる。社会的意義としては、これらの新規焦電材料が環境・エネルギー問題の解決に貢献する可能性があげられる。特に、光電気エネルギー変換の新しい機構の提案は、次世代のエネルギーハーベスティング技術の発展に寄与すると期待している。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a series of compounds with novel electronic pyroelectric properties using a synthesis strategy for heteronuclear dinuclear complexes that utilizes molecular chirality. Two significant achievements can be highlighted:- The discovery of a wide temperature range pyroelectric effect in the [FeCo] complex due to electronic redistribution.- The demonstration of light-responsive pyroelectric properties in the [CoGa] complex and the proposal of a new mechanism for light-electric energy conversion. Additionally, we successfully synthesized new ligands, expanding the possibilities for molecular design.

研究分野：分子物性化学

キーワード：極性結晶 キラリティ 分子磁性 焦電特性 光応答性 複核錯体分子

様式 C-19, F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

焦電性・強誘電性は誘電体の一部で見られる特性であり、これらを示す物質はすでに赤外線センサーなどに広く利用されている。近年では、環境・エネルギー問題の解決や高度な情報化社会の実現に資する新物質として、強誘電メモリやエネルギーハーベスティングに向けたナノ発電機等への応用などが期待されている。誘電体の物性研究は古くから行われており、イオンの変位や秩序—無秩序化といった古典的な機構に基づく強誘電性の発現はよく知られている。一方、最近になって分子性強誘電体や電子強誘電体、単分子強誘電体といった、新機構に基づく物性を示す物質が新たに見出されている。これまで我々は動的なスピン変化を示す化合物群の分子磁性について研究を行ってきた。これらを、異分野の誘電性研究へ拡張し、動的な電荷変化を示す化合物群として研究することで形成される融合分野は、新機構に基づく焦電・誘電体の探索フロンティアとして極めて有望であると着想した。スピンと電荷が直接的に結びついた分子における動的電子挙動に基づいた特性は、古典的な焦電・強誘電体とは全く異なることが期待され、非常に興味深い。

2. 研究の目的

本研究では外場応答性磁性分子を基盤に、新機構に基づく分子焦電体を種々合成し、その詳細と特徴を明らかにすることを目的とする。分子合成、測定手法開発および新物性探索を通じて、特に以下に定めた二点の重点課題を達成することを目指した。

課題①：キラリティを用いた非対称、擬対称分子結晶の作成と合成的手法による機能制御

課題②：分子内電子移動に基づく焦電・強誘電特性の評価と新物性：光誘起強誘電体・光—熱複合誘起焦電体の開拓

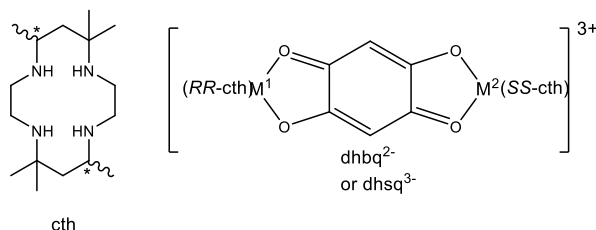
3. 研究の方法

主として外場応答性の動的スピン物質である原子価互変異性錯体を新規物性の探索ターゲットとした。特に焦電特性の発現に必須である極性結晶構造を得るために、これまでに我々が開発したキラリティを利用した異核複核錯体合成手法を用いた。得られた一連の異核複核錯体 $[M^1M^2](PF_6)_3$ (M は金属元素で $M^1 \neq M^2$) 結晶サンプルについて、単結晶 X 線構造解析による構造決定と磁気測定および各種分光測定により電子状態を決定した。それぞれの電子状態の電気双極子モーメントは DFT 計算によって見積もった。焦電特性および光応答性焦電特性は、新規にサンプルマウントを開発し、カンタムデザイン社 MPMS サンプルチャンバー内で温度制御を行うことで測定した。

4. 研究成果

(1) キラル環状四座配位子 **cth** を用いた各種異核複核錯体 $[M^1M^2](PF_6)_3$ の合成、結晶構造解析及び磁気特性の評価

我々が開発した「キラリティでアシストされた異核複核錯体の合成」戦略を適用することで第 4 周期元素 (Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga), さらに Al と Rh, In を導入した一連の異核複核錯体 $[M^1M^2](PF_6)_3$ の合成に成功した。それぞれについて単結晶



スキーム 1 キラル配位子 **cth** と異核複核錯体 $[M^1M^2]$ の構造

構造解析により、結晶構造はいずれも同形であり、極性空間群 $P2_1$ で結晶化していることを明らかにした。これらのうち、磁気測定において温度による動的な磁気特性の変化を示したのは [AlCo], [CrCo], [FeCo], [CoGa], [CoRh] であった。我々のユニークな「キラリティを利用した合成戦略」が、幅広いさまざまな元素に適応できることが確認できたとともに、同じ分子構造かつ同じ結晶構造で金属の組み合わせが異なる一連の分子群を得ることに成功した。

(2) 広い温度範囲での焦電測定を可能とするサンプルマウントおよび光応答性焦電測定用サンプルマウントの開発

得られた分子結晶サンプルにおいて、熱や光による磁気スイッチ挙動が見られた温度範囲は金属の組み合わせによって 10 K から 360 K の広範囲にわたっていた。焦電測定の実施にはこの温度範囲での安定した温度掃引が必要であったことから、カンタムデザイン社 MPMS を用いた焦電測定を可能とするサンプルマウントを新規に開発した。さらに光ファイバーを組み合わせることで MPMS 中での光照射が可能な焦電測定サンプルマウントを独自に作成した。今回開発に成功したこれらの測定システムにより、5 K から 400 K の温度範囲での焦電測定および光応答性の検討が可能になった。

(3) 異核複核錯体 [FeCo] における電子の再分布による電子焦電性の観測

鉄とコバルトからなる異核複核錯体 [FeCo] は、磁気測定において 90 K 付近で急激な磁化率の変化を示した。この磁化率変化は主として三価鉄中心のスピンの転移によるものであり、その電子状態は低温部で $[\text{Fe}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhsq}^3\text{-Co}^{3+}]$ 、90 K 以上で $[\text{Fe}^{3+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^3\text{-Co}^{3+}]$ (LS: 低スピン, HS: 高スピン) であることが示唆された。[FeCo] の焦電測定を行ったところ、スピン転移温度に鋭い電流ピーク (焦電係数 $p = 30 \text{ nCcm}^{-2}\text{K}^{-1}$) が見られたとともに、90 K から室温までの広い温度領域で継続的な焦電流 ($p = 3.8 \text{ nCcm}^{-2}\text{K}^{-1}$) が観測された。各種分光測定による解析により、90 K から室温付近への温度上昇に伴って緩やかに電子状態 $[\text{Fe}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^2\text{-Co}^{3+}]$ の寄与が大きくなっていると結論付けた。本研究では、[FeCo] 錯体が広い温度領域に及ぶ緩やかな鉄-配位子間の電子の再分布を示すことを見出した。そのような非常に特徴的な電子状態の変化に起因する現象として、非強誘電体での大きな焦電効果を発見し、報告した。 (*Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 4836.)

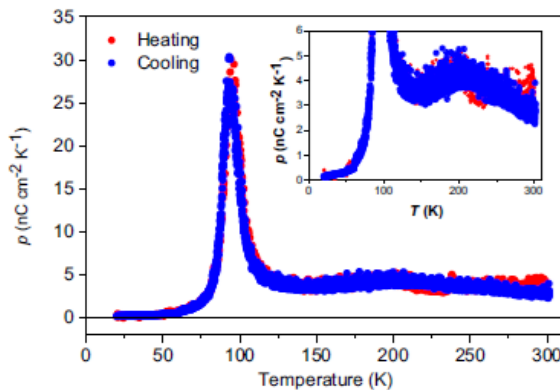


図 1 [FeCo] 錯体単結晶の焦電特性

(4) 異核複核錯体 [CoGa] における光応答性焦電性スイッチおよび光-電気エネルギー変換

コバルトとガリウムからなる異核複核錯体 [CoGa] は極性点群で結晶化した原子価互変異性錯体であり、磁性の光応答性を示した。熱による原子価互変異性は低温相と高温相のそれぞれの電子状態間 $[\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhsq}^3\text{-Ga}^{3+}] \rightleftharpoons [\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^2\text{-Ga}^{3+}]$ の変化であり、200 K 付近で温度ヒステリシスを伴っていた。また、極低温下での光照射 532 nm に応答して磁化の増加がみられた。これは光誘起によって生じた準安定状態 $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^2\text{-Ga}^{3+}]$ がトラップされたためである。光照射後の昇温過程において、40 K 付近で準安定状態から基底状態への急激な緩和がみられた。DFT 計算

によって見積もった電気双極子モーメントは低温相 $[\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Ga}^{3+}]$ と高温相（あるいは低温での準安定状態） $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Ga}^{3+}]$ でそれぞれ 0.05 Debye と 9.39 Debye であり、高温相で大きな値となっていた。

異核複核錯体 $[\text{CoGa}]$ の焦電測定を行ったところ、原子価互変異性が見られた 200 K 付近に鋭い電流ピークが観測された。これはコバルト-配位子間の電子移動によって結晶を構成する各分子の双極子モーメントが変化したことに起因する。同様の電子移動は光照射によって誘起できることが磁気測定によって確認されていることから、新たに開発した光照射可能な焦電測定サンプルマウントを用いて光照射前後の焦電挙動について測定を実施した。極低温下での光照射後において、光照射前には見られなかった電流ピークが 40 K 付近に観測された。これは光磁気測定でみられた準安定状態から基底状態への緩和温度と一致しており、この緩和プロセスを電流として検出することに成功した。

本研究において $[\text{CoGa}]$ で実証した「光誘起による大きな電気双極子モーメントを持つ準安定状態のトラップ」からの「緩和過程による電子焦電流発生」というプロセスは、光によって電荷を蓄積し、昇温によって放電するということに対応しており、新しい機構での光-電気エネルギー変換に成功したものと考えている。(Nat. Commun. 2023, 14 (1), 3394.)

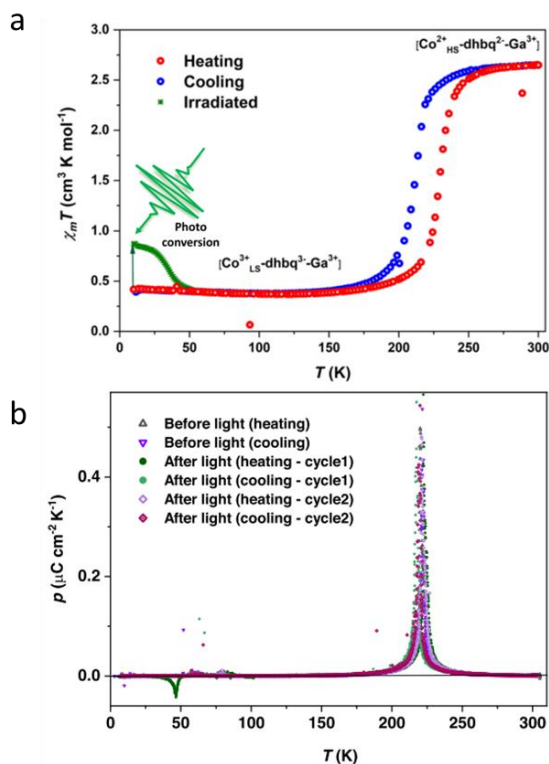
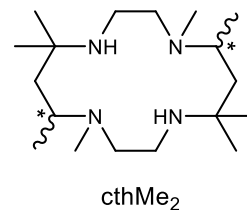


図 2 $[\text{CoGa}]$ 錯体単結晶の(a)磁化率の温度依存性と光応答磁性及び(b)焦電特性と光応答焦電性

(5) キラリティを用いた非対称結晶の作成に向けた新規配位子と錯体の合成

これまで用いていたキラル環状四座配位子 cth に二つのメチル基を導入した配位子を新たに合成し、ラセミ体(rac-)およびエナンチオピュア(RR-または SS-)な配位子 cthMe₂ を対応する出発物質から 3 段階で得ることに成功した。コバルトに cthMe₂ が配位した複核錯体を合成したが、これらは原子価互変異性を示さなかった。これは配位部位である窒素原子へのメチル基の導入によって電子的、立体的な要因で低スピン 3 価 Co 状態を取りにくくなったためであると考えられる。



スキーム 2 新たに合成したキラル環状四座配位子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sadhukhan Pritam, Wu Shu-Qi, Kanegawa Shinji, Su Sheng-Qun, Zhang Xiaopeng, Nakanishi Takumi, Long Jeremy Ian, Gao Kaige, Shimada Rintaro, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Chiappella Joy G., Huzan Myron S., Kroll Thomas, Sokaras Dimosthenis, Baker Michael L., Sato Osamu	4. 巻 14
2. 論文標題 Energy conversion and storage via photoinduced polarization change in non-ferroelectric molecular [CoGa] crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-39127-8	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 Zhang Xiaopeng, Xu Wen-Huang, Zheng Wenwei, Su Sheng-Qun, Huang Yu-Bo, Shui Qirui, Ji Tianchi, Uematsu Mikoto, Chen Qian, Tokunaga Masashi, Gao Kaige, Okazawa Atsushi, Kanegawa Shinji, Wu Shu-Qi, Sato Osamu	4. 巻 145
2. 論文標題 Magnetoelectricity Enhanced by Electron Redistribution in a Spin Crossover [FeCo] Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15647 ~ 15651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c02977	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 -
1. 著者名 Huang Yu-Bo, Li Jun-Qiu, Xu Wen-Huang, Zheng Wenwei, Zhang Xiaopeng, Gao Kai-Ge, Ji Tianchi, Ikeda Taisuke, Nakanishi Takumi, Kanegawa Shinji, Wu Shu-Qi, Su Sheng-Qun, Sato Osamu	4. 巻 146
2. 論文標題 Electrically Detectable Photoinduced Polarization Switching in a Molecular Prussian Blue Analogue	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 201 ~ 209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c07545	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 -
1. 著者名 Su Sheng Qun, Wu Shu Qi, Huang Yu Bo, Xu Wen Huang, Gao Kai Ge, Okazawa Atsushi, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Kanegawa Shinji, Sato Osamu	4. 巻 61
2. 論文標題 Photoinduced Persistent Polarization Change in a Spin Transition Crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202208771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202208771	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 Cheng Feng, Wu Shuqi, Zheng Wenwei, Su Shengqun, Nakanishi Takumi, Xu Wenhua, Sadhukhan Pritam, Sejima Hibiki, Ikenaga Shimon, Yamamoto Kaoru, Gao Kaige, Kanegawa Shinji, Sato Osamu	4. 巻 28
2. 論文標題 Macroscopic Polarization Change of Mononuclear Valence Tautomeric Cobalt Complexes Through the Use of Enantiopure Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202202161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202202161	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 Sadhukhan Pritam, Wu Shu-Qi, Long Jeremy Ian, Nakanishi Takumi, Kanegawa Shinji, Gao Kaige, Yamamoto Kaoru, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Baker Michael L., Kroll Thomas, Sokaras Dimosthenis, Okazawa Atsushi, Kojima Norimichi, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Sato Osamu	4. 巻 12
2. 論文標題 Manipulating electron redistribution to achieve electronic pyroelectricity in molecular [FeCo] crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-25041-4	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

〔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 金川 慎治, プリタム サドゥカーン, 佐藤 治
2. 発表標題 原子価互変異性を示す複核錯体分子結晶の磁気及び電気物性
3. 学会等名 第17回分子科学討論会2023 大阪
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田朱里, 金川慎治, 佐藤 治
2. 発表標題 非対称構造を持つ新規[CrCo]複核錯体の合成と動的電子物性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Pritam, S.; Sato, O; Kanegwa, S.; Wu, SQ.
2. 発表標題 Molecular Pyroelectricity via Directional Electron Transfer in Polar Crystals
3. 学会等名 第71回 錯体化学討論会
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			
中国	Yangzhou University			
英国	The University of Manchester			