

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14658

研究課題名（和文）プロトン結合スピン転移を基盤とする電場・光応答性多核錯体の開発

研究課題名（英文）Development of Electric Field- and Photo-responsive Multinuclear Complex Based on Proton Transfer Coupled Spin Transition

研究代表者

中西 匠（Nakanishi, Takumi）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40836425

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：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：PCST）に基づく機能開拓を目的に、多核錯体等への構造の拡張や機能性部位の導入が可能な新規配位子の開発を行った。サリチルヒドラジドを基盤とした配位子に適切な置換基を導入することで、新規配位子および鉄二価錯体を合成した。得られた錯体の熱および光誘起スピン転移挙動に伴うプロトン位置の変化を調べた結果、分子内の二つのプロトンが移動する熱・光誘起ダブルプロトン移動を示すことが明らかとなった。以上の結果から、本研究ではPCST錯体の設計を拡張する事が可能な新規配位子の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのプロトン結合スピン転移現象の研究では基礎的な観点から、スピン転移現象との連動に基づく新規プロトン移動現象の開拓を進めてきた。一方で、プロトン移動に基づく機能開拓を進める上で、従来のプロトン結合スピン転移錯体の設計では特徴的な構造要素（電子受容/供与性やキラリティーなど）を有する置換基や配位子の導入による物質探索が困難であるという課題があった。本研究で新たに開発した配位子は多様な置換基を導入可能な部位を有しており、また二座や四座配位子への拡張が可能であることから、架橋配位子に基づく多核錯体化やキラリ部位の導入による極性構造の形成など従来では困難であった物質設計が実現出来ると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, We developed a new ligand and PCST complex based on salicylhydrazide that can be extended to multinuclear complexes and introduce functional moieties, for the exploration of new functions based on the proton transfer coupled spin transition (PCST) phenomenon. The new ligands and iron(II) complexes were synthesized by the investigation of the optimal combination of substituents suitable for the occurrence of PCST. The X-ray and neutron structure measurement of obtained iron(II) complex revealed that the proton in both two ligands show the proton transfer coupled with photo- and thermal spin transition. Based on these results, we have succeeded in developing a new ligand that can extend the design of PCST complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：水素結合 プロトン移動 スピン転移 中性子回折測定 光応答

1. 研究開始当初の背景

外場(熱、光、電場、磁場など)に応じて電子状態や構造に基づく物性(磁性、誘電性、伝導性、光学特性)を変化させることが出来る分子は、スイッチング素子やセンサー、ディスプレイ材料やアクチュエーター等への応用の観点から今日まで盛んに研究がされている。当研究では外場により誘起することが可能な現象の中でも、特に固体中におけるプロトン(陽子)が移動する現象に基づく新たな現象及び機能の開拓を目的に研究を行っている。固体中におけるプロトン移動現象は近年、水素結合型強誘電体および反強誘電体における分極の反転機構や、プロトンの移動に伴う電子状態の変化を利用した物性のスイッチング機構など機能性材料の開発に応用されている。本研究では過去に、プロトン移動現象と磁性の変化であるスピン転移現象が連動して発現する錯体(プロトン結合スピン転移錯体)を開発した。このような系では、スピン転移現象に特徴的な光誘起スピン転移現象とプロトン移動との連動を利用した分極の光制御や、プロトン移動現象に特徴的な電場応答性を利用したスピン状態の電場制御など興味深い機能が実現できると期待される。またスピン転移現象およびプロトン移動現象に特徴的な挙動が互いの挙動に反映されることを利用し、これまでに多段階スピン転移と連動した多段階プロトン移動現象など固体中における新たなプロトン移動現象の開拓も進めてきた。このような背景の下、本研究ではプロトン結合スピン転移現象を示す新たな配位子および錯体分子の設計、開発を行う。

2. 研究の目的

本研究では機能性部位の導入や二座、四座配位子などへの構造の拡張が可能なプロトン移動機能を有する新規配位子の設計および開発を目的に研究を行った。二座や四座配位子に設計を拡張可能な配位子を設計することにより、機能性の架橋配位子の導入、例えば金属イオン間に磁気的相互作用をもたらす架橋配位子の導入による強磁性の発現や、非磁性-強磁性状態間のスイッチングとプロトン移動との連動を利用した磁性の電場制御、電子供与/受容性を示す配位子の導入によるプロトン移動と電子(電荷)移動が連動する物質の開発が可能になると期待される。また配位子内に機能性部位としてキラリティーを有する置換基やサイズの大きな置換基を導入することが可能になれば極性結晶の作製や分子パッキングの大幅な調整が可能になると期待される。本研究ではその様な配位子の候補として図1に示す設計の配位子について検討を行う。この配位子は置換基を導入可能な箇所が主に二か所(R1およびR2)あり、R1は電子吸引/供与性置換基を導入することでプロトン移動を示す配位子の設計において重要なpKaを調整することが可能である。一方でR2には機能性部位、例えばキラリティーを有する置換基やアダマンタンといった嵩高い置換基、多様な配位部位や構造要素を組み込むことが可能である。また従来の三座配位子とは異なり、この配位子は分子内水素結合を形成した構造で二座配位子として機能させることも可能であることが類似の配位子で報告されている。本研究では、このような設計の配位子が実際にプロトン結合スピン転移を発現する遷移金属錯体の開発に応用可能かどうかについて調べるために、図1(中)の構造を有する三座配位子を合成し、スピン転移前後でのプロトン位置の変化について検討を行った。

3. 研究の方法

図1に示した設計を基盤に種々の置換基を導入した配位子を合成し、それらを基に鉄錯体を合成した。得られた鉄二価錯体のスピン転移挙動については磁化率測定により評価した。得られた鉄二価錯体のプロトン化状態については、単結晶X線および中性子回折測定、赤外分光測定、DFT計算により評価した。

4. 研究成果

過去の研究からプロトン移動とスピン転移が連動する鉄二価錯体は、高スピン状態ではプロトンがヒドラゾン部位に存在し、低スピン状態に変化した際にプロトンがヒドラゾン部位からプロトンアクセプター側に移動することが分かっている。一方で、これまで報告されている図1(中)の配位子を有する鉄錯体は高スピン、低スピン状態のいずれもプロトンがO側に存在しており、N側に存在している錯体は報告されていなかった。本研究ではフェノール基に種々の配位子を導入した配位子を合成し、それらを用いて鉄二価錯体を合成した結果、二つのニトロ基を導入した配位子(図1、下)では高スピン状態でプロトンがN側に存在していることが明らかとなった。この配位子を基に置換基R2を変えて配位子場を調整した結果、メチルピラジンを導入した配位子(図1、下)では鉄二価錯体がスピン転移を示すこと

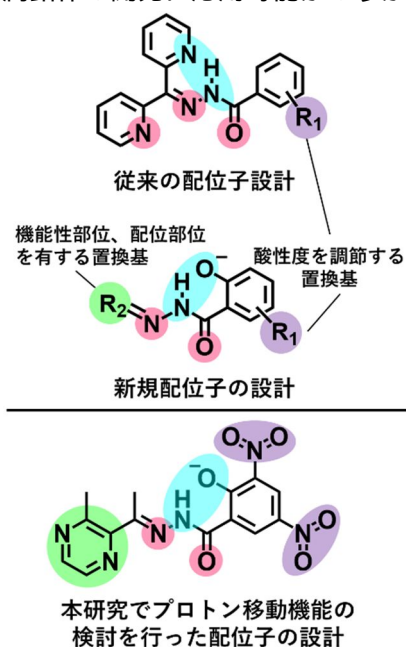


図1 従来のプロトン結合スピン転移錯体の開発に用いていた配位子(上)新規配位子の設計(中)および本研究でプロトン移動機能について検討を行った配位子(下)

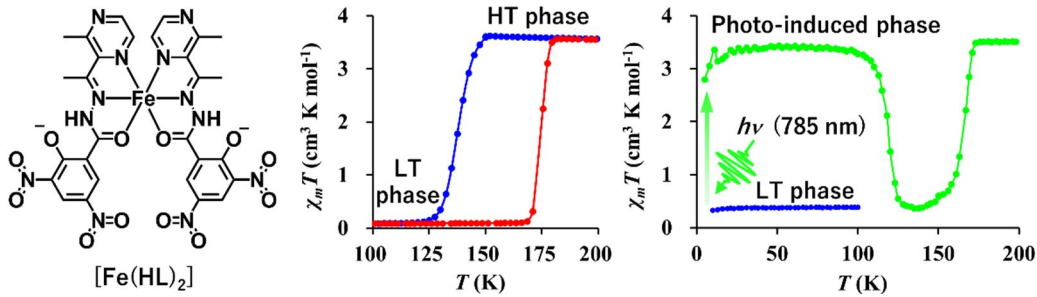


図 2、新規配位子に基づく鉄二価錯体(左)、熱誘起スピン転移(中)、光誘起スピン転移(右)

を見出した(図 2)。得られた鉄二価錯体の単結晶を作製し、単結晶 X 線回折測定により高スピン状態(300 K)および低スピン状態(100 K)における分子構造を決定した。得られたヒドラゾン部位周りの結合角(NNC 角)およびフェノール基の C-O 結合長からそれぞれのスピン状態における分子内水素結合中のプロトンの位置を解析したところ、低スピン状態では両配位子共にプロトンが 0 側に存在することを示す特徴的な結合長および結合角となっていた(図 3)。この結果は差フーリエ図における水素原子由来の電子密度の位置からも確認することが出来た。

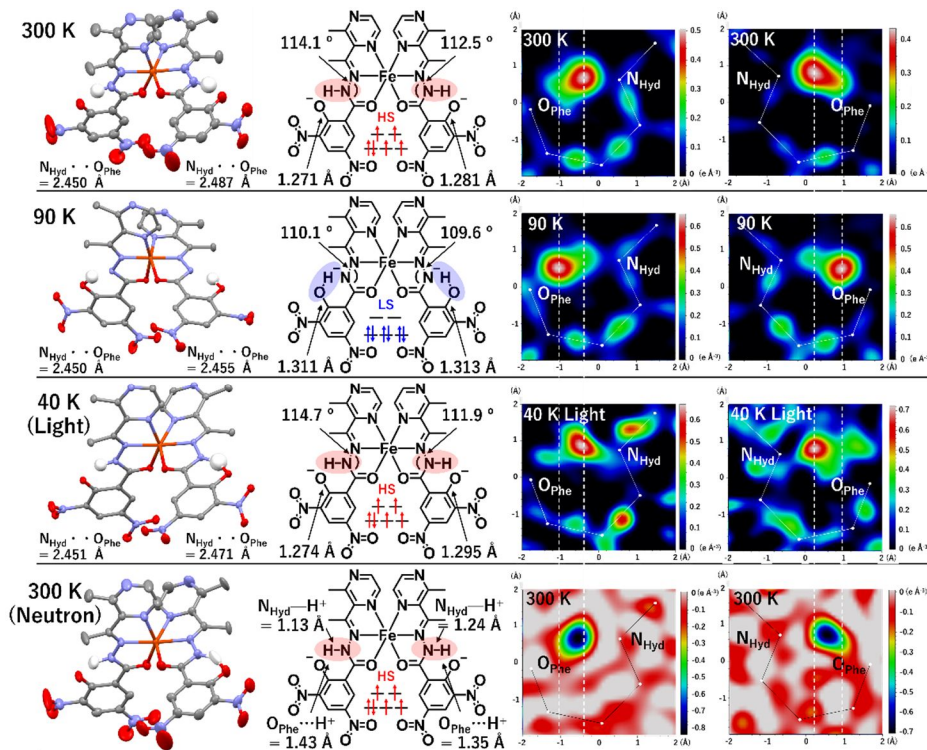


図 3、単結晶 X 線および中性子回折測定により決定された熱、光誘起高スピン状態、低スピン状態における分子内水素結合中のプロトン化状態。

一方で高スピン状態での結合角および結合長を調べたところ、一方の配位子はプロトンが 0 側に存在していることを示す特徴的な値であったのに対し、他方の配位子についてはプロトンが N 側、0 側に存在する状態の中間に近い値を示していた。差フーリエ図における電子密度位置についても低スピン状態と同様に調べたところ、高スピン状態では電子密度の最大位置が両配位子共に N 側に存在していることが明らかとなった。さらに高スピン状態については単結晶中性子回折測定によるプロトンの直接観測により水素結合中のプロトン位置を決定した。その結果、高スピン状態では両配位子ともに N-H 距離が O...H 距離よりも短く、プロトンは両配位子共に N 側に存在していることが明らかとなった。以上の結果から、本錯体は熱誘起スピン転移現象と連動して分子内の二つのプロトンが移動するダブルプロトン移動を発現する事が明らかとなった。さらに光応答性についても調べたところ、本錯体に 785 nm の光を 5 K で照射することにより結晶中のほぼ全ての低スピン錯体が高スピン状態に変化していることが $\chi_m T$ 値の増大により確認され、光誘起状態は LIESST 現象により 115 K 付近までトラップされることが確認された。照射前後のプロトン位置の変化を単結晶 X 線回折測定により調べたところ、照射前は 90 K で得られた結果と同様であったのに対し、照射後の構造では水素原子に由来する電子密度の最大位置が N 側に移動していることが明らかとなった。この結果から、本錯体におけるダブルプロトン移動は光による制御も可能であることが示された。以上の結果から、本研究では二座配位子や四座配位子に拡張可能な分子内水素結合を有する新規配位子を設計し、実際に適切な置換基を導入したこの様な配位子がプロトン結合スピン転移錯体の開発に応用出来る事を実証した。

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, Hori Yuta, Shigeta Yasuteru, Sato Hiroyasu, Kiyonagi Ryoji, Munakata Koji, Ohhara Takashi, Okazawa Atsushi, Shimada Rintaro, Sakamoto Akira, Sato Osamu	4. 巻 145
2. 論文標題 Development of an Iron(II) Complex Exhibiting Thermal- and Photoinduced Double Proton-Transfer-Coupled Spin Transition in a Short Hydrogen Bond	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19177 ~ 19181
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.3c06323	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Takumi Nakanishi, Osamu Sato
2. 発表標題 Photo- and Thermal Control of Diverse Proton Transfer Phenomenon in Crystal
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023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
---------	---------