

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410068

研究課題名(和文) 金属錯体の双安定性メカニズムの解明と物性制御への応用

研究課題名(英文) Elucidation of the bistability of metal complexes and their applications to control electronic properties of molecular solids

研究代表者

高橋 一志 (Takahashi, Kazuyuki)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60342953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：温度・圧力・光などでスピン状態が変化するスピントロソオーバー(SCO)錯体はスイッチング物質として近年注目を集めている。SCOカチオン-磁性アニオン間にハロゲン結合相互作用を導入した複合機能性錯体を開発し、SCOにより常磁性-反磁性を制御することに成功した。同様なアプローチから、これまでに全く報告例のないN204とN303という配位ドナー原子の組み合わせからなる鉄(III)錯体がSCOを示すことを発見した。そのメカニズムを検討した結果、SCO錯体分子間のスピン状態の相関に対して等方的なクーロン力や分散力は寄与せず、 $\pi$ -相互作用のような異方的な相互作用が大きな影響を与えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Spin crossover (SCO) complexes have attracted much attention as one of molecular switching materials induced by temperature, pressure, and light. In order to introduce intermolecular interactions between a cation and anion, multifunctional SCO compounds from the SCO cation and magnetic anion with halogen-bonding interactions were developed. The structural and magnetic characterizations revealed that it was successful to control a paramagnetic-nonmagnetic transformation of the magnetic anion by SCO. We also discovered completely novel SCO compounds featuring N204 and N303 donor atom sets which have never been reported. The systematic studies revealed that not isotropic interactions such as Coulomb and dispersion interactions but anisotropic intermolecular interactions such as  $\pi$ -interactions played a crucial role in the SCO cooperativity which reflects the correlation between the spin-states of the neighboring SCO molecules.

研究分野：分子物性化学

キーワード：スピントロソオーバー 分子間相互作用 電子物性制御 協同性 機能性配位子

### 1. 研究開始当初の背景

近年、外場による電子物性制御という観点から、電気伝導性・磁性・誘電性・光学特性などの電子物性を示す物質と外場応答を示す物質をハイブリッドした複合機能性物質の開発が盛んに行われている。本研究開始当初、我々は温度・圧力・光などの外場によりスピン状態の変化するスピנקロスオーバー錯体に着目し、分子性伝導体の電気伝導性をスピנקロスオーバーで変調するスピנקロスオーバー伝導体の開発に成功していた。しかしながら、電子物性とスピנקロスオーバーとの相関が実現されている物質は世界的に見ても数例にとどまり、物性変換や環境応答の巨大応答実現のためには、さらに継続的な物質開発とメカニズムの解明が必要とされていた。

### 2. 研究の目的

スピנקロスオーバーは配位子場分裂エネルギーとスピン対生成エネルギーが拮抗する際に起こる現象であり、エントロピー駆動の転移と考えられている。しかし、スピン多重度変化によるエントロピーの寄与はそれほど大きくなく、分子内振動や分子間相互作用によるフォノンが大きく寄与していることが示唆されている。また、固体中のスピנקロスオーバー錯体分子間のスピン状態の相関を協同性とよび、スピン平衡、なだらかなスピン転移、急激なスピン転移、温度履歴を伴う急激なスピン転移の順に協同性が高くなる。スピנקロスオーバーの協同性の精密制御をするためには、スピנקロスオーバー錯体における配位子の電子状態と分子間相互作用の役割を明らかにすることが重要であり、複合機能性スピנקロスオーバー錯体の設計・開発につながるものと考えられる。そこで、分子間相互作用の積極的利用と機能性配位子の開発という二つのアプローチでスピנקロスオーバー錯体の開発を行い、各種物性測定を通して、スピנקロスオーバー錯体における配位子の電子状態と分子間相互作用のスピנקロスオーバー挙動に与える役割を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

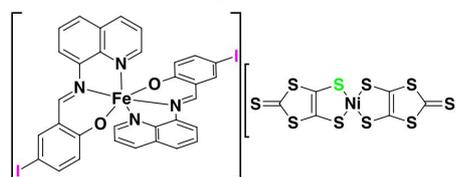
スピנקロスオーバー錯体をはじめとした複合機能性金属錯体の電子物性のスイッチングを実現するために、それらのメカニズムを明らかにすることが重要であり、分子間相互作用の積極的導入、機能性配位子の開発、既存錯体の外場応答性の検討という観点から研究を行なうこととした。

### 4. 研究成果

(1) カチオン アニオン間分子間相互作用を導入したスピנקロスオーバー磁性体の開発

これまでのスピנקロスオーバー伝導体では、スピנקロスオーバーカチオン間に

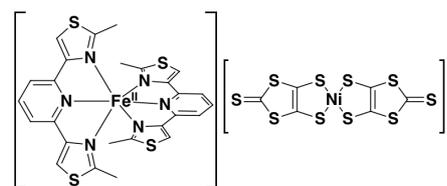
相互作用を導入し、スピנקロスオーバーの協同性を実現することで、電気伝導性の変調を実現していた。



[Fe(lqsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]

そこで、カチオン アニオン間に分子間相互作用を導入することを考え、スピנקロスオーバーを示す鉄(III)カチオンにヨウ素原子を導入し、スピンを持つ磁性アニオンの硫黄原子との間にハロゲン結合相互作用を導入した複合機能性金属錯体 [Fe(lqsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>] の合成を検討した。単結晶 X 線構造解析の結果、カチオンとアニオンの間にハロゲン結合相互作用が存在し、磁性アニオンの常磁性状態を安定化していることが明らかとなった。磁化率およびメスbauer スペクトルの温度依存性からこの錯体は 160 K 付近で温度履歴を伴う急激なスピנקロスオーバー転移を示し、さらにこの転移に伴い磁性アニオンが常磁性 反磁性転移を示すこと、低温相の構造解析からカチオン

アニオン間のハロゲン結合相互作用の消失が確認された。これらの結果からこの協同性な磁気転移は磁性アニオン間の相互作用とカチオン アニオン間のハロゲン結合相互作用との競合が原因であることが明らかとなった。これまでカチオン間の分子間相互作用を利用したスピנקロスオーバー錯体において物性変調を実現していたことに対して、この成果はカチオン アニオン間相互作用の利用もスピנקロスオーバーの協同性を高めることに有効であることを示した結果である。(雑誌論文)

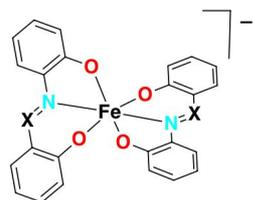


[Fe(bmtzpy)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]

以上の錯体は常磁性 ( $S = 1/2$ ) 常磁性 ( $S = 5/2$ ) 間のスピנקロスオーバーである鉄(III)錯カチオンによるものであり、反磁性 ( $S = 0$ ) 常磁性 ( $S = 2$ ) の変化である鉄(II)錯カチオンのスピנקロスオーバー現象と常磁性アニオンを共存することが可能であれば、カチオン アニオン間の交換相互作用の大きな変化が期待される。カチオン アニオン間相互作用として硫黄原子間相互作用に着目し、チアゾールを有する鉄(II)錯カチオンと常磁性ニッケルジチオレンアニオンおよび反磁性金ジチオレンアニオンからなる複合機能性錯体を合成し、その構造と物性について検討した。単結晶 X 線構造解析、磁化率の温度依存性からこれら複合錯体は同

形であり、230 から 400 K の間でなだらかなスピントスオーバーを示すことが明らかとなった。また、常磁性ニッケル錯体と反磁性金錯体の比較から、常磁性ニッケルジチオレンアニオンは比較的強いカチオン アニオン間のカルコゲン結合相互作用、相互作用のため、すべての温度領域で常磁性状態( $S = 1/2$ )を取ることが明らかとなった。このように強いカチオン アニオン間相互作用の適切な導入は分子配列のみならず、磁性状態をも制御可能なことを示すことができた。ニッケルジチオレン錯体に対して 5 K において 532 nm の光を照射したところ、磁化の小さな増大が観測され、鉄(II)錯カチオンの一部が光誘起準安定高スピン状態( $S = 2$ )にトラップされることが明らかとなった。本錯体はモット絶縁体と考えることが可能であるため、キャリアのドーピングをすることで鉄錯体のスピントスオーバーと磁性もしくは伝導性との相関を検討することができる新奇な物質群として有望であると考えられる。(雑誌論文)

## (2) 新規アニオン性スピントスオーバー鉄(III)錯体の発見



[Fe(phsal)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: X = CH  
[Fe(azp)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: X = N

スピントスオーバーによる磁性アニオンの磁性制御を目的に 相互作用の導入を考え、共役系配位子からなる高スピン鉄(III)単核錯アニオン[Fe(phsal)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>に着目した。この鉄(III)単核錯アニオンの配位圏は N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であり、鉄(III)イオンに対して弱い配位子場と考えられ、高スピン状態を与えるものと予想される。スピントスオーバー鉄(II)錯カチオンとの錯形成を検討したところ、予想外に配位子交換反応が起こり、高スピン鉄(III)四核錯体が得られ、極低温で

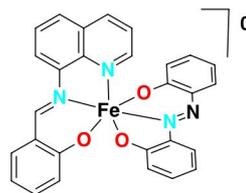
相互作用を介した反強磁性転移を示すことが明らかとなった。(雑誌論文)

この鉄(III)単核錯アニオンからの四核錯体形成のメカニズムを明らかにするため、配位子のイミノ基をアゾ基に置き換えた配位子を用いた鉄(III)単核錯アニオン[Fe(azp)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>を合成した。この鉄(III)単核錯アニオンも N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 配位圏で高スピン状態を与えるものと予想される。しかし、磁化率測定の結果、温度低下に伴い磁化率の減少が観測された。そこで、対カチオンのサイズを変えた誘導体を合成し、結晶構造解析と磁化率、メスパウアースペクトルの温度変化での測定を行った。その結果、テトラメチルアンモニウム塩について、温度低下に伴い、磁化率の減少、配位結合長の短縮、メスパウアースペクトルの変

化が観測され、すべての温度変化の結果がスピントスオーバーによるものであることを示唆していた。DFT 計算から配位子のアゾ基部分に由来する分子軌道と中心鉄(III)イオンとの相互作用によりスピントスオーバーを示す領域まで配位子場分裂エネルギーが増加したものであることが示唆された。金属錯アニオンがスピントスオーバーを示す報告はこれまでに数例しかなく、さらにこれまでに全く報告例のない N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 配位圏を持つスピントスオーバー錯体であることが明らかとなった。(雑誌論文)

このスピントスオーバーメカニズムを明らかにするため、配位子の共役系の拡張を行った。その結果、拡張した誘導体でもスピントスオーバーを示すことが分かり、今回のアゾビスフェノレート配位子の配位子場分裂エネルギーはスピントスオーバー領域にあることが明らかとなった。一方、相互作用が観測された擬似多形結晶では、配位構造の歪みにより高スピン状態となることが分かった。(雑誌論文)

アゾビスフェノレート配位子に置換基を導入した誘導体においてもほとんどの場合なだらかなスピントスオーバーを示し、いずれもカチオンとアニオンが交互に配列した典型的なイオン結晶であり、分子間のクーロン相互作用や分散力がスピントスオーバーの協同性に寄与しないことが明らかになった。一方、高スピン状態となる誘導体のみ配位構造の歪みが観測された。これは強いクーロン相互作用が配位構造の歪みを誘起していることを示唆している。



[Fe(azp)(qsal)]<sup>0</sup>

このように他の分子間相互作用と比較して強いクーロン相互作用が錯体のスピントスオーバー挙動を支配していることが示唆されたため、クーロン相互作用の働くことのない中性錯体に着目した。新規なアゾビスフェノレート配位子の有用性を確認するため、モノアニオンでスピントスオーバーを示す配位子である qsal との N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 配位圏を持つヘテロレプティック錯体の合成を検討した。単結晶 X 線構造解析の結果、この錯体は三次元的な 相互作用ネットワーク構造を持ち、磁化率の温度依存性から急激で協同的なスピン転移を示すことが明らかとなった。この結果は、先にも述べた等方的な相互作用であるクーロン相互作用や分散力はスピントスオーバーの協同性に寄与せず、より弱い 相互作用のような異方的な分子間相互作用がスピントスオーバーの協同性に大きく影響することを明らかにした例で

ある。この結果は、分子性固体のスイッチング現象、つまり固相転移を実現するための設計指針につながるものと考えられる。(研究論文)

以上のように、アゾビスフェノレート配位子はスピノクロスオーバー領域の配位子場を与える有用な共役系配位子であることが明らかになった。一方で、この配位子は二段階の酸化反応を示す可能性もあり、今後酸化還元活性な機能性配位子としての展開も期待される。

### (3) 新規電子・プロトン受容性または供与性配位子の開発

金属イオンへの配位能やプロトン受容性が期待される含窒素芳香環を有する新規電子受容体や電子供与体の開発にも取り組んだ。各配位子の合成に成功し、金属イオンへの配位による配位高分子の構造と性質、有機酸とのプロトン性錯体の合成と単結晶X線構造解析に成功した。その中でも電子受容性配位子と発光性銅(I)イオンとの配位高分子錯体では配位子の分子回転に基づく構造転移を示すことが明らかになった。今後、この構造転移と銅錯体の発光特性との関係を明らかにすることで、分子回転というスイッチング現象を利用した電子物性スイッチングへ可能性を秘めた結果と考えている。また、これらの配位子を用い、当初の目的とした電荷移動に伴う分子性スイッチング金属錯体への応用を展開していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### [雑誌論文](計23件)

“Cooperative spin-crossover transition from three-dimensional purely  $\pi$ -stacking interactions in a neutral heteroleptic azobisphenolate Fe<sup>III</sup> complex with N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> coordination sphere”, S. Murata, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, *Dalton Trans.*, **46**, 5786-5789 (2017). DOI: 10.1039/c7dt01030c. [査読有]

“Single-crystal-to-single-crystal transformation in hydrogen-bond-induced high-spin pseudopolymorphs from protonated cation salts with a  $\pi$ -extended spin crossover Fe(III) complex anion”, S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Polyhedron* (2017). DOI: 10.1016/j.poly.2017.03.046. [査読有]

“The role of Coulomb interactions for spin crossover behaviors and crystal structural transformation in novel anionic Fe(III) complexes from a  $\pi$ -extended ONO ligand,” S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T.

Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Crystals*, **6**, 49 (16 pages) (2016). DOI: 10.3390/cryst6050049. [査読有]

“A new family of anionic Fe<sup>III</sup> spin crossover complexes featuring a weak-field N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coordination octahedron,” K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.*, **22**, 1253-1257 (2016). DOI: 10.1002/chem.201504883. [査読有]

“Novel Fe(II) spin crossover complexes involving a chalcogen-bond and  $\pi$ -stacking interactions with a paramagnetic and nonmagnetic M(dmit)<sub>2</sub> anion (M = Ni, Au; dmit = 4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione),” M. Okai, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7858-7864 (2015). DOI: 10.1039/c5tc00859j. [査読有]

“A novel star-shaped high-spin Fe(III) tetranuclear cluster from a discrete mononuclear coordination anion featuring  $\pi$ -extended Schiff-base ligands,” K. Takahashi, K. Kawamukai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, *Chem. Lett.*, **44**, 840-842 (2015). DOI: 10.1246/cl.150196. [査読有]

“Synergistic spin transition between spin crossover and spin-Peierls-like singlet formation in the halogen-bonded molecular hybrid system: [Fe(Iqsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O,” K. Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1983-1986 (2014). DOI: 10.1002/anie.201309865. [査読有]

### [学会発表](計49件)

「新規中性ヘテロレプティック鉄錯体の構造と物性」村田 優、高橋 一志、櫻井 敬博、太田 仁、山本 崇史、栄長 泰明、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)、2017年3月18日

「分子間相互作用を活かした機能性分子固体の創製」高橋 一志、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター第3回シンポジウム、兵庫県立大学播磨理学キャンパス(兵庫県・赤穂郡)、2017年1月21日

「新奇アニオン性スピノクロスオーバー錯体の拡張誘導体の構造と物性」村田 優、高橋 一志、櫻井 敬博、太田 仁、山本 崇史、栄長 泰明、塩田 淑仁、吉澤 一成、第10回分子科学討論会、神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市)、2016年9月14日

“Origin and Functionalization of Novel Anionic Spin Crossover Complexes: Toward Development of the Multifunctional Compounds,” Kazuyuki Takahashi, Post-ICMM Symposium 2016, Fukuoka University( 福岡県・福岡市 ), September 10 2016.

“Role of Intermolecular Interactions for Functional Spin Crossover Molecular Materials,” Kazuyuki Takahashi, Kappei Fukuroi, Mitsunobu Okai, Kiko Kawamukai, PACIFICHEM 2015, Hawaii Convention Center( ホノルル( USA ) ), December 20 2015.

「金属ジチオレンアニオンを含有する鉄( )スピנקロスオーバー錯体の構造と物性」岡井 光信 高橋 一志 櫻井 敬博, 太田 仁, 山本 崇史, 栄長 泰明, 第8回分子科学討論会 2014, 広島大学東広島キャンパス( 広島県・東広島市 ), 2014年9月23日

「ハロゲン結合を導入した複合機能性錯体の構造と物性」袋井 克平 高橋 一志, 櫻井 敬博 太田 仁 森 初果 山本 崇史, 栄長 泰明, 錯体化学会第63回討論会, 琉球大学千原キャンパス( 沖縄県・那覇市 ), 2013年11月4日

「新規アニオン性スピנקロスオーバー錯体の構造と物性」川向 希昂, 高橋 一志, 櫻井 敬博, 太田 仁, 山本 崇史, 栄長 泰明, 第7回分子科学討論会 2013, 京都テルサ( 京都府・京都市 ), 2013年9月27日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~kazuyuki/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 一志 (TAKAHASHI, Kazuyuki)  
神戸大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：60342953

### (3) 連携研究者

持田 智行 (MOCHIDA, Tomoyuki)  
神戸大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：30280580

太田 仁 (OHTA, Hitoshi)  
神戸大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：70194173

森 初果 (MORI, Hatsumi)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：00334342

山本 薫 (YAMAMOTO, Kaoru)  
岡山理科大学・大学院理学研究科・准教授