

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810039

研究課題名(和文)混合原子価超分子金属錯体の電子状態制御

研究課題名(英文)Control of Electronic States of Mixed-valence Supramolecular Complexes

研究代表者

姜 舜徹 (KANG, SOONCHUL)

九州大学・先端物質化学研究所・特任助教

研究者番号：90597006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子のもつ電荷・スピン・軌道の自由度を制御し、有用な次世代新物質の創成を目指す錯体化学の研究が活発に展開されている。本研究では、電子が持つ3つの自由度を活用し、錯体分子の電子状態を制御することで、新奇機能を有する機能性金属錯体の開発を目指し研究を行った。その結果、1) $\text{Fe}^{\text{III}}18\text{Fe}^{\text{II}}24$ の混合原子価からなる星型多面体状 Fe_{42} 核球状クラスターと2) 電荷移動相転移を示す $\{\text{Fe}^{\text{III}}2\text{Fe}^{\text{II}}\}_n$ 次元ナノワイヤー分子の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：An electron has not only charge degree of freedom but also a spin degree of freedom associated with the spin angular momentum. The control of these freedoms is crucial for the development of next-generation new materials based on coordination chemistry. In this study, I have designed and synthesized new mixed-valence coordination complexes that show charge transfer between metal centers.

研究分野：無機化学

キーワード：混合原子価 超分子 クラスタ 相転移 電子移動

1. 研究開始当初の背景

電子のもつ電荷・スピン・軌道の自由度を制御し、有用な次世代新物質の創成を目指す錯体化学の研究が活発に展開されている。近年、錯体化学の新たな展開として、金属イオンがもつ立体構造と配位結合数の多様性を用いて自己集合的にカプセル、カゴ状錯体、およびワイヤ-状の1次元構造を有する超分子金属錯体化学が展開されている。

2. 研究の目的

本研究では、機能・構造を制御することにより、サイズ・電子状態が完全に一致し、単一分子レベルで優れた特性を有する超分子金属クラスターを開発することを目的としている。これまで報告されている超分子金属クラスターは、金属と大きな多座配位子を用いて合成が行われ、金属間の距離が離れてしまい金属間の相互作用が弱くなるために、超分子金属錯体の骨格自身に機能を持たせることが困難であった。本研究では、多座配位子としてシアノ架橋錯体配位子を用いることで金属間距離を短くし、金属間相互作用を発現させることで錯体骨格自身にも機能を持たせることを目指し、研究を行った。具体的には、1) $\text{Fe}^{\text{III}}_{18}\text{Fe}^{\text{II}}_{24}$ の混合原子価からなる星型多面体状 Fe_{42} 核球状クラスターと 2) 電荷移動相転移を示す $\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\}_n$ 一次元ナノワイヤー分子の開発研究を行った。

3. 研究の方法

1) 星型多面体状 Fe_{42} 核高スピクラスタの開発

$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ とアスコルビン酸を溶かした水溶液と、錯体配位子 $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$ と有機配位子 1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン(dpp)を溶かした水溶液を試験管上で反応させ、数日静置することで黒色立方体結晶

$[\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_1_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: **1** を得た。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析及び SQUID による磁化率の温度依存性の測定、さらに温度可変 IR 測定、固体 UV 反射スペクトル測定を行い金属間電子移動の有無を調べた。

単結晶 X 線構造解析の結果から、**1** はシアノ架橋により 42 個の Fe イオンが架橋され、中空状構造をとっていることが明らかとなった(Fig.1)。

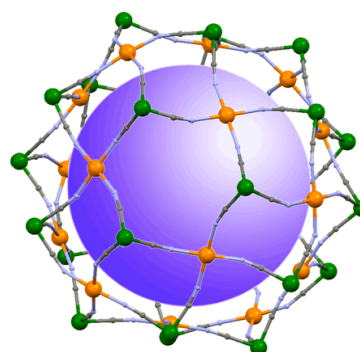


Fig. 1 ナノ空孔を有する Fe_{42} 核クラスターの構造

これは、これまで報告されてきたシアノ架橋の金属錯体で最大の核数のものである。またメスバウアー測定、磁気測定などから、**1** は $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS})_{18}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{-LS})_{24}$ の混合原子価をとっていることがわかり、かつ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$ のスピン源が星形立方八面体の頂点に位置する、超分子金属錯体であることがわかった。また、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$ のスピン源はシアノ基を介した強磁性的な相互作用を示し、 $S = 45$ というこれまでに例のない高スピン状態を示すこともわかった。さらに、IR および固体 UV 反射スペクトルの温度可変測定により、室温以上の領域で金属間の可逆的な電子移動を示し、多重安定状態をとることが明らかとなった。

2) 電荷移動相転移を示す一次元ナノワイヤー分子の開発

本研究では、温度変化により、電子状態

の 変 化
[Fe^{III-LS}-CN-Fe^{II-HS} ⇌ Fe^{II-LS}-CN-Fe^{III-HS}] を伴う相転移を示す混合原子価からなる一次元ナノワイヤー分子の開発を行った。

目的とする物質は、(Bu₄N)[Fe^{III}(Tp)(CN)₃] (Tp = hydrotris-(1-pyrazolyl)borate), Fe^{II}(ClO₄)₂ · 6H₂O, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe)を 2:1:1 の比で混合し MeOH 中で反応を行うことで、赤色結晶 {[Fe(Tp)(CN)₃]₂[Fe(bpe)] · 5H₂O}_n (**2**)として得た。錯体 **2** の結晶構造を Fig.3 に示す。錯体 **2** は、[Fe(Tp)(CN)₃]と[Fe(bpe)]が交互に連結した二重ジグザグ鎖の一次元構造を形成しており、4 つの[Fe(Tp)(CN)₃]と 2 つのピリジン環により中心の Fe イオンは窒素 6 配位構造を有していた。また磁化率測定では、錯体 **2** は 300 K で $cT = 6.0 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ を示し、温度を下げると 245-150 K の温度領域で cT 値が減少し、150 K で $cT = 5.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ になった。この結果は、金属間の電子移動による電子状態の変化が示唆された。

そこで、Fe の電子状態を評価するためにメスバウアー測定を行った。高温相の 293 K では 2 価と 3 価に帰属される四極分裂ダブルレットが 1:2 の面積比で観測されたのに対し、低温相である 123 K と 13 K では、Fe^{II-HS} に帰属されるピークが消失し、3 種の金属種の四極分裂にピークフィットできた。これはすなわち、温度変化により [Fe^{III-LS}(Tp)(CN)₃]から Fe^{II-HS} への電子移動が誘起され [Fe^{III-LS}(Tp)(CN)₃]₂[Fe^{II-HS}(bpe)] (高温相) ⇌ [Fe^{III-LS}(Tp)(CN)₃][Fe^{II-LS}(Tp)(CN)₃][Fe^{III-HS}(bpe)] (低温相) の電荷移動相転移による電子状態変化が確認された。

さらに、電荷移動相転移のメカニズムを明らかにするために大阪大学(熱構造科学研究センター)との共同で熱量測定を行った。その結果、237 K にブロードな潜熱ピ

ークと 147 K に小さな潜熱ピークが観測された。147 K の小さなピークからは、エントロピー変化 $DS = 4.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と計算され、この値は秩序無秩序転移 $R \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ による寄与と考えられる。一方、237 K に見られたブロードな潜熱ピークは、磁化率、メスバウアー測定で確認された電荷移動の温度領域(245-150 K)に対応し、エントロピー変化は $DS = 19.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を示した。この値は、電荷移動前後におけるスピン多重度の変化 ($R \ln(10/6) = 4.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) から得られる値よりも 5 倍程度大きい。すなわち、錯体 **2** における電荷移動相転移のドライビングフォースは、電荷移動による格子振動変化による寄与が ~78 % および、d 電子スピンのスピンエントロピーの寄与が ~22 % であることが示唆された。

4. 研究成果

本研究では、1) フレームワーク構造機能を持つ星型多面体状混合原子価スピン錯体 **1** および、2) 電荷移動相転移を示す {Fe^{III}₂Fe^{II}}_n 一次元ナノワイヤー分子(錯体 **2**)の開発に成功した。錯体 **1** は (Fe^{III}-HS)₁₈(Fe^{II}-LS)₂₄ の混合原子価錯体であり、かつシアノ基を介した強磁性的な相互作用による $S = 45$ という世界一のスピン数を持つ錯体である。さらに、熱的外部刺激により Fe^{II} - Fe^{III} の金属間で可逆的な電子移動も示し、電子/磁氣的相互作用を併せ持った超分子金属錯体の開発に成功した。また、錯体 **2** では温度変化により、電子状態の變化 [Fe^{III-LS}-CN-Fe^{II-HS} ⇌ Fe^{II-LS}-CN-Fe^{III-HS}] を伴う相転移を示すことを明らかにした。

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 7 件)

1) A Ferromagnetically Coupled Stellated Cuboctahedral Spin Nanocage, S. Kang, O. Sato

Spring-8 Research Frontier 2015 in press (2016).
査読なし

2) Charge-transfer phase transition of a cyanide-bridged Fe^{II}/Fe^{III} coordination polymer", K. Zhang, S. Kang,* Z.-S. Yao, K. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Einaga, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kanegawa, O. Sato,* *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 6047-6050 (2016). 査読有 DOI: 10.1002/anie.201601526

3) Heterometallic Fe^{III}/K coordination polymer with a wide thermal hysteretic spin transition at room temperature, S. Kang, Y. Shiota, A. Kariyazaki, S. Kanegawa, K. Yoshizawa, O. Sato *Chem. Eur. J.* 22, 532-538 (2016). 査読有 DOI: 10.1002/chem.201680262

4) A ferromagnetically coupled Fe₄₂ cyanide-bridged nanocage", S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato, *Nature Commun.* 6, 5955 (2015). 査読有 DOI: 10.1038/ncomms6955

5) Assembling an alkyl rotor to access abrupt and reversible crystalline deformation of a cobalt(II) complex", S.-Q. Su, T. Kamachi, Z.-S. Yao, Y.-G. Huang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, G. Maruta, S. Takeda, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, *Nature Commun.* 6, 8810 (2015). 査読有 DOI: 10.1038/ncomms9810

6) 姜 舜徹, 佐藤 治 "一分子がもつ磁石の大きさの世界記録の樹立に成功-超の世界", 自動車技術 69 [6], 102-103 (2015). 査読なし

7) Crystal structure and magnetic properties of a novel Fe(II) complex with 2,2':6'2''-terpyridine ligand", K. Zhang, Z.-S. Yao, S. Su, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 39, 7-9 (2014). 査読有 DOI: <http://doi.org/10.14723/tmrsj.39.7>

[学会発表] (計 11 件)

- 1) 混合原子価一次元錯体の電荷移動相転移, 中村和沙, 姜 舜徹, 金川慎治, 佐藤治, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学(京都府,京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日
- 2) 新規 Fe₄₂ シアノ架橋ナノケージ類錯体の開発と展開, 西野聡, 姜 舜徹, 金川慎治, 佐藤治, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学(京都府, 京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日
- 3) Dynamic Metal-Organic Polyhedra, S. Kang, K. Hamachi, S. Kanegawa, O. Sato, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 4) Synthesis of new Fe₄₂ cyanide-bridged nanocages: Toward control of electronic structures, S. Nishino, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 5) Metal-to-metal charge transfer and spin-crossover in mixed-valence iron coordination polymers, K. Nakamura, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.
- 6) シアノ架橋金属錯体を基盤にした錯体磁性体の開発, 姜 舜徹, 統合物質創製化学推進事業 第 6 回統合物質シンポジウム, 名古屋大学(愛知県, 名古屋市), 2015 年 4 月 14 日
- 7) Heterometallic Fe/K coordination polymer with a wide thermal hysteretic spin transition around room temperature, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部(千葉県, 船橋市), 2015 年 3 月 26-29 日
- 8) 混合原子価三核錯体の相転移挙動, 中村和沙, 姜 舜徹, 金川 慎治, 佐藤 治, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部(千葉県, 船橋市), 2015 年 3 月 26-29 日
- 9) 電子構造制御を指向した新規鉄錯体配

位子の合成, 西野 聡, 姜 舜徹, 金川 慎治,
佐藤 治, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大
学理工学部(千葉県, 船橋市), 2015 年 3 月
26-29 日

10) 光応答性錯体配位子の開発, 姜 舜徹,
中村 和沙, 金川 慎治, 佐藤 治, 錯体化学
第 64 回討論会, 中央大学(東京都文京区),
2014 年 9 月 18-20 日

11) Magnetic Metal-Organic Polyhedra, S.
Kang, K. Hamachi, S. Kanegawa, T. Liu, O.
Sato, The 14th International Conference on
Molecule-Based Magnets, Saint Petersburg,
Russia, July 5-9, 2014.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://magnet.cm.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

姜 舜徹 (KANG SOONCHUL)

九州大学・先導物質化学研究所・特任助教
研究者番号 : **90597006**

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし