

報道機関 各位

熊本大学

水素結合集積化により  
磁気スイッチング機能の活性化に成功！  
役に立たない分子を役立つ分子へ

(ポイント)

- コバルトイオンと鉄イオンからなる磁気スイッチング分子に着目
- キラルなカルボン酸を用いた水素結合集積体が磁気スイッチング挙動を発現することを発見
- 外場応答性磁気スイッチング分子の新たな開発方法を提案

(概要説明)

熊本大学大学院自然科学教育部博士後期課程1年の福島 陸大学院生、同大学大学院先導機構の関根 良博准教授、同大学大学院先端科学研究部の速水真也教授らの研究グループは、外場応答性を示さない金属錯体<sup>※1</sup>分子ユニットに対して、キラルなカルボン酸との共結晶化によって水素結合を新たに形成させることで、急峻で完全に磁気スイッチングON/OFF可能な分子集合体の開発に成功しました。分子ユニットは、コバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) と鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) が有機分子で架橋された二核構造からなります。通常、異なる金属イオンからなる錯体分子において、分子の中で電子は移動することができません。本研究では、分子ユニットをキラルなカルボン酸によって集積化させることで開発した一次元鎖状集合体において、温度変化によってコバルトイオンと鉄イオンの間での分子内電子移動を示し、反磁性<sup>※2</sup>と常磁性<sup>※3</sup>を可逆に変換可能な磁気スイッチング挙動を示すことが分かりました。今回の研究成果によって、外部刺激応答性を示さない分子ユニットであっても、機能発現に適した集積化方法を適用することで磁気スイッチング挙動を示す分子開発が可能であることを明らかにしました。さらに、構成する有機配位子のわずかな違いにより、磁気スイッチング温度を制御可能であることが分かりました。本研究は、水素結合形成を介した分子内電子移動を創出するための新しい分子合成戦略を提示するものです。

本研究成果は令和6年7月22日にアメリカ化学会雑誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載され、雑誌の「Supplementary Cover Art」にも選出されました。なお、本研究は文部科学省科学研究費補助金、日本学術振興会 卓越研究員事業、熊本大学国際先端科学技術研究機構 若手研究者支援事業、物質・デバイス領域共同研究拠点 基盤共同研究、公益

財団法人 住友財団などの支援を受けて行われました。

## (説明)

### [背景]

結晶中で分子を必要に応じて配列させ、新しい物性や反応性を引き出す手法（クリスタルエンジニアリング）は、新しい機能性分子を開発するためにときに重要な手法になります。非共有結合的相互作用は、酵素や生体システムにおける分子認識に重要な相互作用として知られており、分子間相互作用の変化や集積構造の変化が機能性へ大きく影響を与えます。一方で、分子性化合物における固体物性において、非共有結合的相互作用に基づいた集積構造やキラリティが与える機能性に関する知見はこれまで極めて限定的でありました。

金属錯体は、金属イオンと有機配位子との組み合わせによって、設計可能な骨格構造と柔軟な電子・スピン状態を持つ分子であり、温度変化などの外部刺激に応答する分子ベースのスイッチング材料を開発する上で有用な分子群の一つと見なすことができます。本研究では、プルシアブルー類似体<sup>\*4</sup>の最小ユニットからなる分子ユニットとして、コバルトイオンと鉄イオンからなる二核錯体に着目し、磁気スイッチング挙動への集積化方法による影響を明らかにしました。

### [研究の内容および成果]

コバルトイオンと鉄イオンからなる二核錯体ユニット（化合物**1**、**2**）を新たに合成し、単結晶X線構造解析を用いて分子の構造を明らかにしました。また、化合物**1**あるいは**2**にキララルなカルボン酸である(+)-カンファア酸を加えて結晶化させることで化合物**3**<sup>+</sup>および**4**<sup>+</sup>を得ました。図1に示す通り、化合物**1**および**2**はコバルトイオンと鉄イオンからなる二核錯体コアからなり、**3**<sup>+</sup>および**4**<sup>+</sup>は**1**および**2**の二核ユニットへ(+)-カンファア酸との水素結合を形成することで組みあがった一次元鎖状集積体からなります。

磁化率の温度依存測定の結果、化合物**1**および**2**は測定温度範囲において常に常磁性であり、スピン状態変化（電子状態変化）を示しませんでした（外場応答性OFF）。一方で、化合物**1**に、キララルなカルボン酸（(+)-カンファア酸）を加えて合成した化合物**3**<sup>+</sup>は、図2に示すように $T_{1/2}(\uparrow) = 289.3$  K近傍において急激な磁気挙動の変化が観測されました。この変化は、反磁性（低温相）⇄常磁性（高温相）のスピン状態変化に基づくものであり、**3**<sup>+</sup>においてコバルトイオンと鉄イオン間で電子移動とコバルトイオンのスピントスオーバー挙動<sup>\*5</sup>が起きたことを意味します（外場応答性ON）。この結果はいわば、役に立たない分子ユニット（温度変化によって磁気スイッチングを示さない構造ユニット）を役に立つ分子（温度変化によって分子内電子移動を示し、磁気スイッチング特性を示す）に変換させることに成功したといえます。

また、**4**<sup>+</sup>の磁気スイッチング温度は $T_{1/2}(\uparrow) = 355.1$  Kであり、**3**<sup>+</sup>における有機配位子の化学修飾によって、スイッチング温度を変化させることが可能であり、分子の有機配位子の組み合わせや集積化方法によって（図2）、スピン状態を柔軟に制御可能であることが示唆されました。

(-)-カンファア酸を用いて合成した水素結合集積体**3**<sup>-</sup>および**4**<sup>-</sup>は、**3**<sup>+</sup>、**4**<sup>+</sup>と

同様の構造および磁気スイッチング挙動を示しました。等量の(+)および(-)-カンファー酸を用いて合成した水素結合集積体 $3^{rac}$ は $3^+$ や $3^-$ と同様の挙動でしたが、 $4^{rac}$ は、局所的な構造的乱れに基づく格子欠陥やドメインサイズ変化によって、不完全な磁気スイッチング挙動を示しました(図3)。急峻で完全に磁気スイッチングON/OFF可能な分子集合体を開発するためには、分子の構造と水素結合供与体の分子のキラリティが重要であることを見出しました。

#### [展開]

本研究成果から、急激で完全な磁気スイッチング挙動を達成するための新しい合成戦略を見出しました。この発見は、分子間相互作用と外場応答性電子移動挙動の相関を明らかにするものであり、水素結合集積体の重要性を強調するものです。クリスタルエンジニアリングの観点から外部刺激応答性分子ユニットに着目すると、水素結合は結晶格子の集積構造様式に影響を与えるだけでなく、分子の電子およびスピン状態変化にも大きく影響を与えることが分かりました。さらにこのことは、生体系と同様に、固体状態での水素結合形成が、電子供与体/受容体部位の酸化還元電位に影響を与え、それによって電子やイオンの移動、あるいは金属錯体中のイオンチャネルを制御する可能性があります。さらに、本研究で提案した戦略は、水素結合と電子移動の相関を示し、機能性分子の開発を系統的に促進することが期待されます。

#### [用語解説]

##### ※1 金属錯体

金属イオンとそれを取り囲む有機分子からなる化合物。有機分子と金属イオンは配位結合と呼ばれる共有結合で結合しており、二つの組み合わせを適切に選択することで様々な機能を示す。

##### ※2 反磁性

外部からの磁場が無い時、物質中のスピン(原子や電子がもつ磁石の性質)はばらばらな方向を向いているが、外部磁場を加えると、その磁場を打ち消す方向にスピンの向きが揃う性質。外部磁場を取り去ると再びスピンはばらばらの方向を向く性質。

##### ※3 常磁性

外部からの磁場が無い時には、スピンはばらばらの方向を向いており、外部磁場を加えるとスピンの向きが揃い磁石に応答を示す。外部磁場を取り去るとスピンの向きが再びばらばらになる性質。

##### ※4 プルシアンブルー類似体

プルシアンブルーは、鉄イオンとシアニドイオンが交互に連続した基本骨格を有する三次元多孔性化合物であり、歴史的に知られる安価で毒性の無い青色の顔料。類似体は、プルシアンブルーを構成する鉄を他の金属元素に置換したもの。

##### ※5 スピントロニクス挙動

主に鉄イオンやコバルトイオンが示す二種類の電子状態(低スピン状態と高スピン状態)を、様々な外部刺激(温度や圧力、光など)によって変えることができる現象。

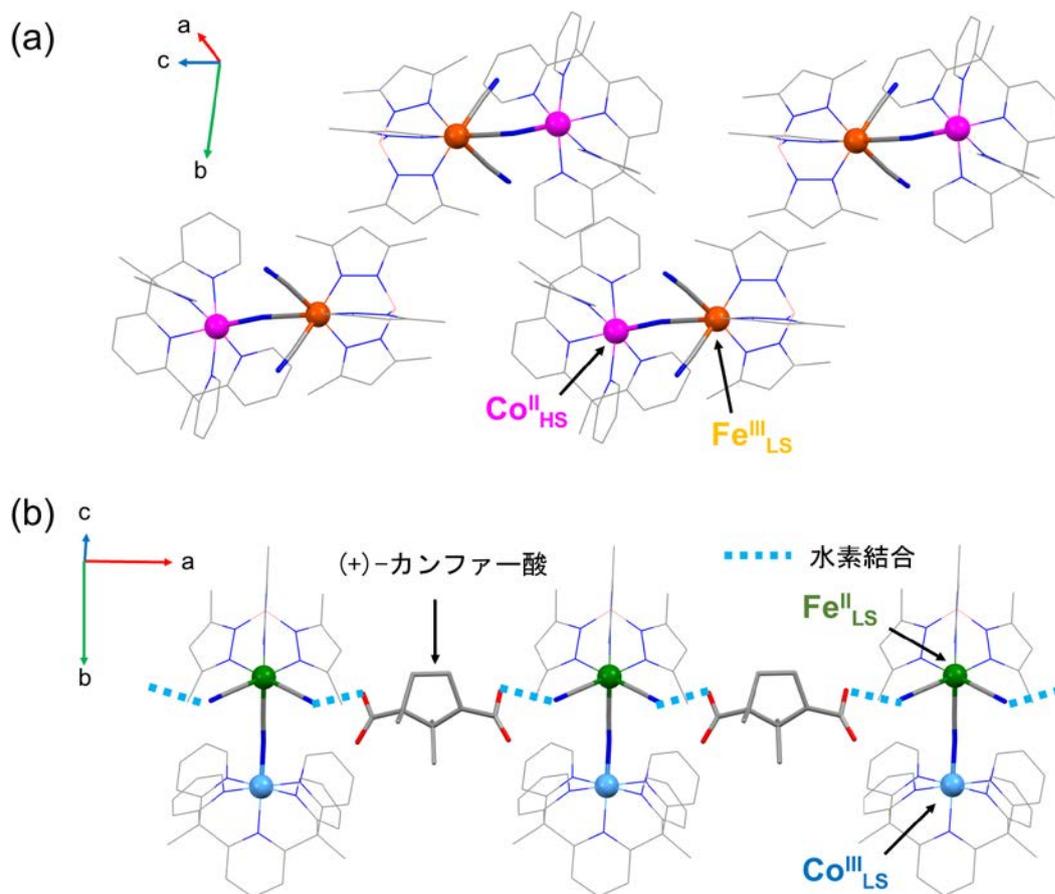


図 1. (a) 化合物 **1** の結晶構造. CoFe 二核錯体からなる. (b) 化合物 **3<sup>+</sup>** の結晶構造. 化合物 **1** と同一の二核ユニットと (+)-カンファール酸が水素結合により一次元鎖状に集積した構造.

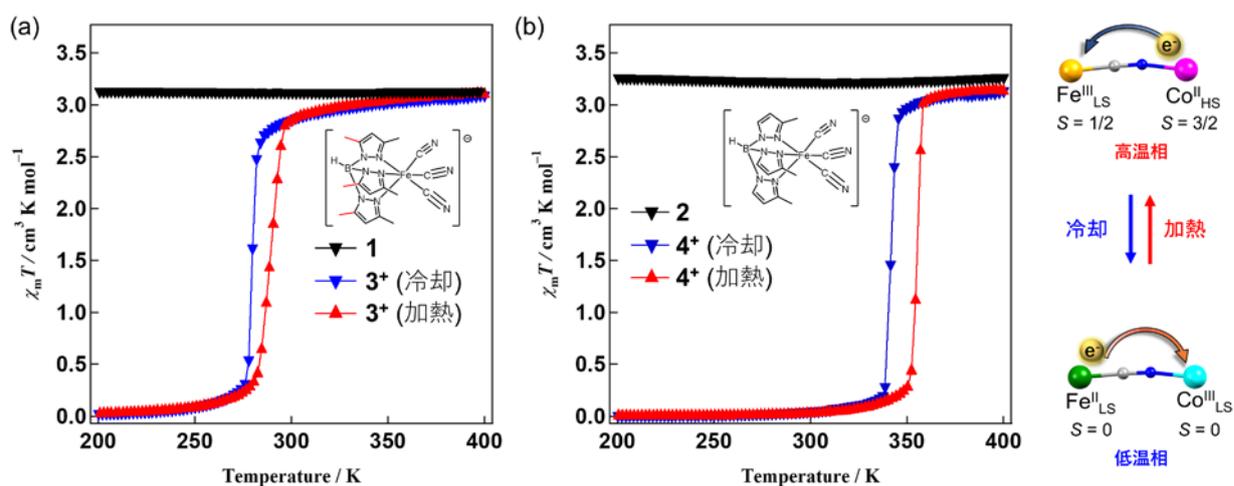


図 2. (a) 化合物 **1** および **3<sup>+</sup>**, (b) **2** および **4<sup>+</sup>** の磁気挙動. グラフ中にある分子の構造式は **1**, **3<sup>+</sup>** および **2**, **4<sup>+</sup>** における配位子の違いを示す.

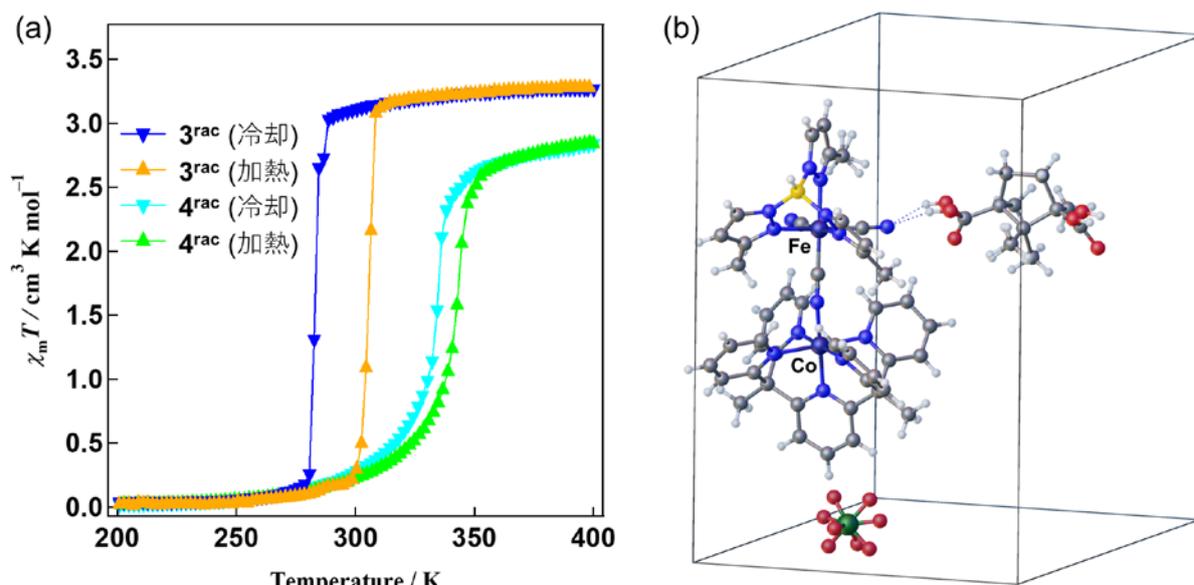


図 3. (a)  $3^{rac}$  および  $4^{rac}$  の磁気挙動 (b)  $4^{rac}$  の結晶構造.

(論文情報)

論文名 : Assembling Smallest Prussian Blue Analogs Using Chiral Hydrogen Bond-Donating Unit Toward Complete Phase Transition

著者 : Riku Fukushima, Yoshihiro Sekine\*, Zhongyue Zhang, Shinya Hayami\*

(\*: equal correspondence)

掲載誌 : *Journal of the American Chemical Society*

doi : [10.1021/jacs.4c05065](https://doi.org/10.1021/jacs.4c05065)

URL : <https://doi.org/10.1021/jacs.4c05065>

【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端機構 准教授

担当 : 関根 良博

電話 : 096-342-3478

e-mail : [sekine@kumamoto-u.ac.jp](mailto:sekine@kumamoto-u.ac.jp)