

令和元年6月13日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05713

研究課題名(和文) 構造制御に基づくハロゲン架橋一次元錯体の電荷双安定性と機能の創出

研究課題名(英文) Creation of the charge bistability and functions based on structural control in halogen-bridged metal complexes

研究代表者

高石 慎也 (Takaishi, Shinya)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10396418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：電荷双安定性が期待される化合物系として擬一次元ハロゲン架橋金属錯体において、新電子相の発現を目指し、新規錯体の開発を行った。2,3-diaminobutane-1,4-diol (dabdOH)配位子を用いて臭素架橋パラジウム錯体において350Kまで安定な平均原子価状態をとる錯体の合成に成功した。この錯体では、ヒドロキシ基と対アニオンとの間に水素結合が存在した結果、Pd-Pd間距離が5.18オングストロームとこれまでに知られているPd-Br錯体のうち最も短くなり、平均原子価状態が安定化されていることが明らかとなった。本錯体は既存のMX錯体中最も電気伝導度が高いことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一次元金属錯体については、室温 $38\text{Scm}^{-1}$ と非常に高い電気伝導度を示したうえ、バンドギャップについても0.5eVと既存のMX錯体中で極めて小さい部類に入る。このようなギャップの一次元半導体は、近年、高い熱電特性を示すことが予想されており、本錯体のバンドフィリングを制御することができれば、熱電材料としても期待される。また、本錯体系のCT吸収帯を光励起することで超高速光スイッチングを実現できると期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized quasi-one-dimensional metal complexes and gold halide perovskite complexes to realize the charge bistability. We have succeeded in synthesized bromo-bridged palladium complex with new in-plane ligand 2,3-diaminobutane-1,4-diol(dabdOH). This compound has the shortest Pd-Pd distance (5.18Å) and largest electrical conductivity.

研究分野：錯体化学

キーワード：ハロゲン架橋 混合原子価 エネルギー変換 バンドギャップ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属錯体は元来、金属イオンが持つ電子状態(スピンや電荷)に基づく双安定性(高原子価 vs 低原子価、高スピン vs 低スピンなど)を有しており、これらをスイッチングに利用しようという研究が近年盛んに行われている。孤立分子系では、各状態の存在確率はボルツマン分布に支配されるため、外場刺激によって状態を100%偏らせることは極めて困難であるが、金属イオンが集積した「凝集固体」では、協同効果が働くため状態を100%偏らせることが可能である。また一次元物質には、協同効果が一次元方向に限定されるため、三次元物質に比べて弱い外部刺激で電子状態をスイッチングできるという利点がある。このような考えに基づき、申請者は電荷双安定性を潜在的に有する一次元化合物として、これまでハロゲン架橋一次元錯体(MX 錯体)を研究対象としてきた。MX 錯体は、金属イオン(M)の  $d_{z^2}$  軌道と架橋ハロゲン(X)の  $p_z$  軌道からなる一次元電子系を形成しており(図 1)、構成要素(M(= Ni, Pd, Pt)・X(= Cl, Br, I)・面内配位子(L)・対イオン(Y))を適切に組み合わせることで、バンドギャップなどを幅広く制御可能な化合物群である。申請者が研究を始めた時点で既に 200 種類以上の類縁体が報告されていたが、M = Ni では、X が M-M 間中央にある平均原子価(Averaged Valence: AV)状態(図 2(a))、M = Pd or Pt では、X が M-M 間中央からずれた混合原子価(Mixed Valence: MV)状態(図 2(b))を例外なくとることが知られていた。

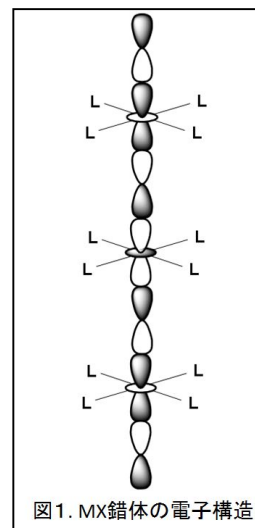


図1. MX錯体の電子構造

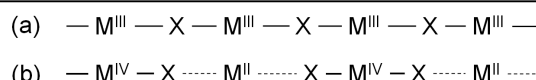


図2 MX錯体における(a) AV状態と(b) MV状態の一次元鎖構造

そのような背景で申請者は、外部刺激により電子状態をスイッチングするためには両状態の境界にある化合物の探索が必須であると考え、これまで研究を行ってきた。(若手研究(B), H19-H20, H21-H22, H25-H26)。その中で申請者は、電子状態によってXの位置が変化するのであれば、逆にXの位置により電子状態が変化するはずだと考え、MV相をとると考えられてきたPd錯体

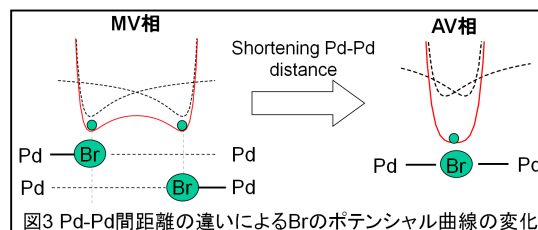


図3 Pd-Pd間距離の違いによるBrのポテンシャル曲線の変化

[Pd(en)<sub>2</sub>Br](C<sub>5</sub>-Y)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (C<sub>5</sub>-Y = dipentylsulfosuccinate) で初めて MV-AV 相転移を実現した (*J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12080)。また、この現象の起源が、図 3 に示したように Pd-Pd 間距離が短くなることで、架橋 Br の断熱ポテンシャル曲線が二極小ポテンシャルから単一極小ポテンシャルに変化したためであることを明らかにした (*Chem. Commun.*, 2010, 46, 4438)。

また、本 Pd 錯体が photon/150 sites という微弱な光によって AV 状態から MV 状態に過渡的に相転移することを明らかにした。(東大新領域 岡本博教授との共同研究, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113, 096403)。さらには、本化合物に弱い物理的圧力(0.3 GPa)を印加することで、相転移温度が約 75 K 高くなるという知見を得ている(名大院工 伊東裕准教授との共同研究、2015 日本物理学会秋季年会)。このように、相境界付近においてこのような弱い外部刺激で電子状態をスイッチングできたことは、本研究戦略の有効性を示している。

### 2. 研究の目的

背景で述べたように、本物質系は、電荷の双安定性を設計するうえで有望であるが、このような双安定性を示す化合物は未だ限られている。そこで本研究では、構造制御に基づき、電荷双安定性を示す新物質を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、MX 錯体の基本に立ち返ってみることにした。MX 錯体のナノワイヤー構造は、面内配位子のアミノ基(プロトン供与体)と対アニオン(プロトン受容体)間の水素結合によって安定化している。第一の戦略におけるアルキル鎖同士の引力的相互作用は、この水素結合ネットワークの外側で働いているため、影響は間接的なものに過ぎない。もしこの水素結合ネットワークを直接的に強めることができれば、効果的に M-X-M 間距離を短縮できるのではないだろうか。筆者らはこのような考えに基づき、第三の戦略として、面内配位子に別のプロトン供与基を導入して水素結合ネットワークをより強固にすることを試みた。

L-酒石酸から 8 段階の有機反応を経て、プロトン供与基であるヒドロキシ基(-OH 基)を有するジアミン配位子 dabdOH を合成した。これを用いて Br 架橋 Pd 錯体を合成した。

#### 4. 研究成果

[Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> の構造を図 4 に示す。ヒドロキシ基の酸素原子と対アニオンである Br<sup>-</sup>イオン (Pd イオン間の架橋 Br<sup>-</sup>イオンと区別するため、以後 Br<sub>(Y)</sub><sup>-</sup>と表記する) の間の距離は 3.16 Å と短く、確かに水素結合が形成されていることがわかる。この錯体の Pd–Br–Pd 間距離は 93 K で 5.182 Å、363 K でも 5.217 Å であり、AV 相と MV 相の境界である 5.26 Å よりも極めて短くなっていた (図 5a)。架橋 Br<sup>-</sup>イオンは二つの Pd イオン間のほぼ中間に位置し、X 線結晶構造解析からは AV 相であることが強く示唆された。

MX 錯体の電子状態を決定する手法として、ラマンスペクトルは非常に有効である。MV 相では M<sup>4+</sup>–X 結合の伸縮モードによる共鳴ラマン散乱が観測されるのに対し、M(III) AV 相では X イオンが 2 つの M イオンの中間に存在するためにラマン禁制となり、共鳴ラマン散乱は観測されない。図 5b に示したように、第一の戦略で合成した、205 K 以下で AV 相となる [Pd(en)<sub>2</sub>Br](C<sub>5</sub>-Y)<sub>2</sub> (黒色) のラマンスペクトルでは、293 K でシグナルが観測されるのに対して、100 K ではシグナルがほとんど観測されず、低温で MV 相から AV 相に転移していることを示している。一方、今回合成した [Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> のラマンスペクトルでは 300 K から 10 K に至るまでシグナルは観測されず、この温度領域で AV 相であることが裏付けられた。また、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた直接観測によっても、AV 相であることを確認している。示差走査熱量測定 (DSC) も合わせると、この錯体は、分解温度である 443 K までの全ての温度領域で AV 相を保つ初めての Pd 錯体であることが明らかとなった。

[Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> の光学バンドギャップは 0.45 eV と小さく、高い伝導性が期待される。12 個の単結晶をそれぞれ四端子法を用いて測定したところ、室温電気伝導率は 3–38 S cm<sup>-1</sup> の範囲に達した。これはこれまでの常温常圧における MX 錯体の伝導度の最高記録 0.1 S cm<sup>-1</sup> の約 100 倍、Br 架橋 Pd 錯体の最高記録 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> の約 100 万倍の値であり、Pd(III)AV 相本来の高い電気伝導性を発現させることに成功した。

さらに我々は、Cl 架橋 Pd 錯体についても合成に成功し、この錯体が室温で AV 状態を取ることを明らかにした。これまでに Br 架橋 Pd 錯体で AV 状態を取るものは数例存在するが、Cl 架橋 Pd 錯体で AV 状態を実現したのは本化合物が初の例である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- 1 M. Rasel Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, U. Afrin, T. Miyamoto, H. Okamoto, M. Yamashita, Smallest Optical Gap for Pt(II)–Pt(IV) Mixed-Valence Pt–Cl and Pt–Br Chain Complexes Achieved by Using a Multiple-Hydrogen-Bond Approach, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 114–120. (査読有)

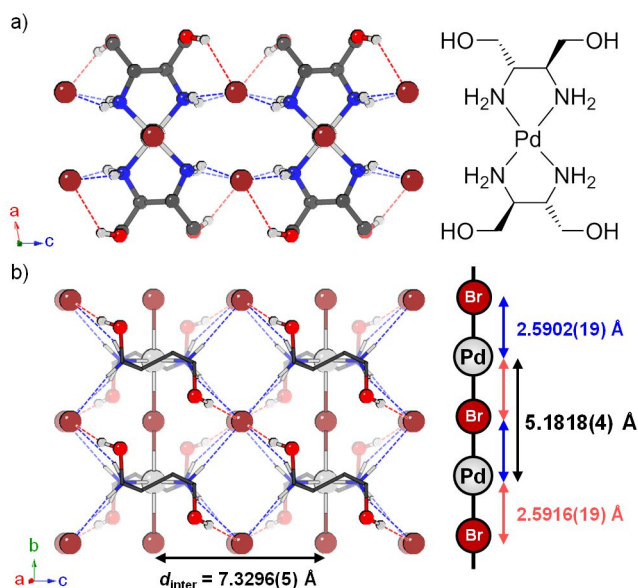


図 4. [Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> の結晶構造 (93 K) 及び構造模式図 a) 一次元鎖方向 b) 横方向 青点線はアミノ基と Br<sub>(Y)</sub><sup>-</sup> との水素結合、赤点線はヒドロキシ基と Br<sub>(Y)</sub><sup>-</sup> との水素結合を示す。

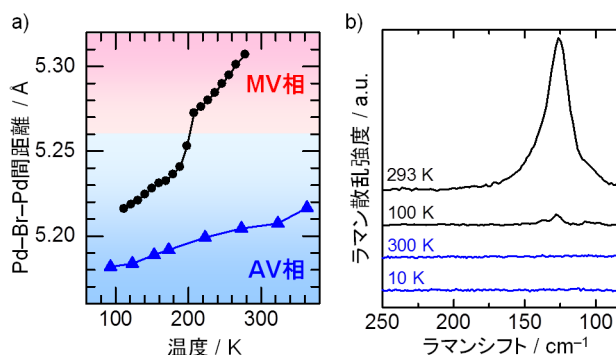


図 5. a) Pd–Br–Pd 間距離の温度依存性、b) ラマンスペクトルの温度依存性 いずれも黒は [Pd(en)<sub>2</sub>Br](C<sub>5</sub>-Y)<sub>2</sub>、青は [Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> のデータ。

- 2 Liyuan Qu, Hiroaki Iguchi, [Shinya Takaishi](#), Faiza Habib, Chanel F. Leong, Deanna M. D'Alessandro, Takefumi Yoshida, Hitoshi Abe, Eiji Nishibori, and Masahiro Yamashita, Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 6802-6806. (査読有)
- 3 Shohei Koyama, Hiroaki Iguchi, [Shinya Takaishi](#), Goulven Cosquer, Shohei Kumagai, Jun Takeya, Toshihiro Okamoto, Masahiro Yamashita, Formation of Pores and  $\pi$ -Stacked Columns in Benzothienobenzothiophene-Based Linear Coordination Polymers, *Chem. Lett.*, in press. (査読有)
- 4 Unjila Afrin, Hiroaki Iguchi, Mohammad Rasel Mian, [Shinya Takaishi](#), Hiromichi Yamakawa, Tsubasa Terashige, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Masahiro Yamashita, MX-type single chain complexes with aromatic in-plane ligand: incorporation of aromatic interactions for stabilizing chain structure, *Dalton Trans*, 2019, 48, 7828-7834. (査読有)
- 5 Hideaki Murasugi, Shohei Kumagai, Hiroaki Iguchi, Masahiro Yamashita, [Shinya Takaishi](#), Organic-inorganic Hybrid gold perovskites: structural diversity via cation size, *Chem.-Euro. J.*, in press. (査読有)
- 6 Shohei Kumagai, [Shinya Takaishi](#), Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Takuya Kaneko, Hiroshi Ito, Shin-ichi Kuroda, and Masahiro Yamashita, Correlation between Chemical and Physical Pressures on Charge Bistability in  $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Inorg. Chem.* **2018**, 58, 12-15. (査読有)
- 7 Shohei Kumagai, [Shinya Takaishi](#), Mengqi Gao, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, and Masahiro Yamashita, MX-chain Compounds with  $\text{ReO}_4$  Counterions: Exploration of the Robin-Day Class I – II Boundary, *Inorg. Chem.* **2018**, 58, 2018, 3775-3781. (査読有)
- 8 Mohammad Rasel Mian, Hiroaki Iguchi, Momoka Miyata, [Shinya Takaishi](#), Hiromichi Yamakawa, Tsubasa Terashige, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Masahiro Yamashita, Structural Study of Bromide-Bridged Pd Chain Complex with Weak  $\text{CH}\cdots\text{O}$  Hydrogen Bonds, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2018**, 644, 646-651. (査読有)
- 9 Mian M. Rasel, Hiroaki Iguchi, [Shinya Takaishi](#), Hideaki Murasugi, T. Miyamoto, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Multiple-Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 136, 6562-6565. (査読有)
- 10 Takuro Okamura, Bin Wu, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, [Shinya Takaishi](#), Three dimensional porous Hofmann clathrate  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_{\infty}$  (M = Co, Ni) synthesized by using postsynthetic reductive elimination, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6512-6515. (査読有)
- 11 Takefumi Yoshida, [Shinya Takaishi](#), Hiroaki Iguchi, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Yuka Hosomi, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Tatsuhiro Kojima, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano, Brian K. Breedlove, Laurent Guèrin, Masahiro Yamashita, Optically Visible Phase Separation between Mott-Hubbard and Charge-Density-Wave Domains in a Pd-Br Chain Complex, *Chemistry Select*, **2016**, 2, 259-263. (査読有)
- 12 Shual Mu, Kazuaki Oniwa, Tienan Jin, Naoki Asao, Masahiro Yamashita, [Shinya Takaishi](#), A highly emissive distyrylthieno[3,2-b]thiophene based red luminescent organic single crystal: Aggregation induced emission, optical waveguide edge emission, and balanced ambipolar carrier transport, *Organic Electronics*, **2016**, 34, 23-27. (査読有)
- 13 Shi Wang, Wu-Tan Xu, Wen-Rui He, [Shinya Takaishi](#), Yong-Hua Li, Masahiro Yamashita, Wei

Huang, Structural insights into the counterion effects on the manganese(III) spin crossover system with hexadentate Schiff-base ligands, *Dalton Trans*, **2016**, 45, 5676-5688. (査読有)

- 14 Yuka Hosomi, Shoji Yoshida, A. Taninaka, Takefumi Yoshida, Shinya Takaishi, O. Takeuchi, Masahiro Yamashita, Hidemi Shigekawa, Temperature dependence of Peierls-Hubbard Phase Transition in [Pd(cptn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> Studied by Scanning Tunneling Microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2016**, 55, 08NB16. (査読有)

〔学会発表〕(計6件)

- 1 金和希、高石慎也、井口弘章、本間格、小林弘明、雁部祥行、山下正廣、大容量カソード材料を指向した酸化還元活性な配位高分子の合成、日本化学会第99回春季年会、甲南大学、2019年3月17日
- 2 内田海路、高石慎也、井口弘章、山下正廣、水素錯体のMOFへの固定化による新規吸着様式の開拓、日本化学会第99回春季年会、甲南大学、2019年3月17日
- 3 Shinya Takaishi, Continuous Carrier Control in the Electron Conductive Metal-Organic Framework Cu[Cu(pdt)<sub>2</sub>] & M(dhbq)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 43thICCC, Sendai, July 31 2018.
- 4 Shinya Takaishi, Takuro Okamura, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, 3D Hofmann Clathrate [M<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> (M = Co, Ni) Synthesized by Postsynthetic Reductive Elimination, 6thACCC, Melbourne, July 26 2017.
- 5 Shinya Takaishi, Takuro Okamura, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Three dimensional Porous Hofmann Clathrate [M<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> (M = Co, Ni) Synthesized by Postsynthetic Reductive Elimination, 錯体化学会第67回討論会、北海道大学、2017年9月17日
- 6 Shinya Takaishi, Highly selective H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> sorption over N<sub>2</sub> in metal-organic framework with dynamic aperture, MOF2016, Long Beach, Sep13 2016.

〔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：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。