

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01196

研究課題名(和文)次元交差領域における新しい物性化学

研究課題名(英文) Novel Solid-state Chemistry in Dimensional Crossover Region

研究代表者

北川 宏 (Kitagawa, Hiroshi)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90234244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：次元交差領域に存在する幾何学的構造体が示す特異な物性については、物性理論家を中心として以前から予言されてきたが、設計・構築が極めて困難なことから、当該研究の進展が長年阻まれてきた。本研究では、配位化学による合理的な構築手法を用いることによって、次元交差領域に存在する様々な幾何学的構造体を合成し、さらなる物質開発を進めて、次元交差領域に潜む新規物性の開拓を行い、体系的な次元交差科学を確立された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強い電子-格子相互作用や電子相関及び比較的大きな電子移動積分が導入可能な混合原子価金属錯体を基本骨格として、梯子構造を有する多彩な配位高分子群の設計・構築を行った。一次元電子系と二次元電子系の狭間に位置する梯子系は、鎖の本数や偶数・奇数鎖に強く依存した物性が発現されることが知られている。奇数鎖においてはギャップレスの磁性を示し、偶数鎖ではスピンギャップを示すことが知られており、将来的には量子デバイスへの応用が期待されている。

研究成果の概要(英文)：The unique physical properties are expected to exhibit by the geometrical structures existing in the dimensional crossing region, which has been predicted for a long time, mainly by physical property theorists. In this study, by using a rational construction method using coordination chemistry, various geometrical structures existing in the dimensional intersection region are synthesized, further material development is advanced, and novel physical properties hidden in the dimensional intersection region were promoted.

研究分野：錯体化学、固体物性化学

キーワード：金属錯体化学 無機化学 固体物性化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

系の次元性に強く依存する固体の電子物性については、バンド理論などの固体電子物性論の確立と共に、輸送物性、磁性、光物性、誘電物性などを中心に今日まで発展してきた。電子を止めたり(絶縁体)、動かしたり(金属)、抵抗が0になる超伝導体にしたり、電子相の自在制御が可能になってきている。純粋な0次元(原子)及び、1次元(擬1次元電子系)、2次元(擬2次元電子系)、3次元電子系のバルクの研究は、やり尽くされた感は否めない。しかもバルクの研究は、電子の自由度(電荷自由度、スピン自由度など)に起因する物性が殆どである。

今後、未知の物性現象を探索する上で重要なことは、電子の自由度に加えて、例えば水素(ヒドリド~プロチウム~プロトン)の自由度を融合させるなど、系の内部自由度を極限まで高めて、次元交差領域の物質開発を行うことである。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属イオンを有機配位子で架橋した金属錯体(配位高分子)を利用して、次元交差領域(次元クロスオーバー領域)に潜む未知の物性の創出を目指す。特に、1次元電子系と2次元電子系の狭間領域に位置する梯子系(ラダー)や管状系(チューブ)・螺旋系(ヘリックス)及び2次元電子系と3次元電子系の狭間領域に位置する表面集積ナノ細孔金属錯体(SurMOF)に注目し、様々な次元交差物質を開発し、次元交差領域に固有な新しい物性の探索を行う。

本研究の第一の目的は、幾何学的な構造体を設計・構築するのに最適な配位高分子錯体を用いて、次元性の自在制御を行い、様々な次元交差構造体の構築を徹底的に行うことである。具体的には、幾何学的な次元交差構造体を設計・構築するのに最適な、金属イオンと有機配位子からなる配位高分子を用いて、1次元電子系と2次元電子系の狭間領域に位置する、1)梯子系(ラダー)、2)管状系(チューブ)、3)螺旋系(ヘリックス)及び、2次元電子系と3次元電子系の狭間領域に位置する、4)表面集積ナノ細孔金属錯体(SurMOF)の作製を徹底的に行う。

本研究の第二の目的は、MX-chainを基盤材料として、次元交差領域に特有な新規な物性の探索を行うことである。1)梯子鎖数を制御して、偶数・奇数や鎖数に固有な電気伝導性、磁性の探索を行う。特に偶数鎖のラダー系に於いては、物性理論家により、キャリア注入による超伝導性発現が予想されている。また、無限ナノシート構造を有するラダー系の構築と物性探索も行う。2)ナノチャンネル構造を有する3本鎖チューブ錯体ではスピンや電荷のフラストレーションによる特異な物性が期待される。4本鎖チューブ錯体では、特異な電子伝導性や超プロトン伝導性が期待される。特に疎水場ナノチャンネルの構築により、極めて珍しい水ナノチューブの構築が可能で有り、バルク水の構造とは極めて異なる一次元水クラスター構造により、極めて高いプロトン輸送が期待される。また、様々な電子ドナー・アクセプター分子を内包させることによって、電子伝導体や超伝導体の開発を併せて行う。3)右巻き型・左巻き型の3本鎖型三重螺旋構造錯体を開発し、キラル磁性体の開発や電流磁場発生に取り組む。特に電界効果トランジスター(FET)による電荷注入により、世界初となる「自然分晶結晶による電流磁場発生」を高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)により観察を試みる。4)Layer-by-Layer法によって、ナノチャンネルに垂直な面に多種の多孔性配位高分子のナノ表面錯体の成長を行わせ、チャンネルのナノ接合を行い、一方向性功能・物性の発現を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究を推進するにあたっての基本的な考えと目標本研究の基本的な構想は、バルク物質における物性研究の行き詰まり感が物性科学分野に漂う中で、次元交差領域に存在する幾何学的構造体が持つ潜在的且つポジティブな特性を基礎から応用まで総合的に理解するとともに、その特性・物性を徹底的に解明することである。本研究では、以下の二つの達成目標を掲げる。

- (1) 次元交差領域に存在する多彩な新規幾何学的構造体の設計・構築
- (2) 次元交差領域に潜む未知物性の徹底的な探索

### 4. 研究成果

次元交差領域に存在する幾何学的構造体が示す特異な物性については、物性理論家を中心として以前から予言されてきたが、設計・構築が極めて困難なことから、当該研究の進展が長年阻まれてきた。本研究では、配位化学による合理的な構築手法を用いることによって、次元交差領域に存在する様々な幾何学的構造体を合成し、さらなる物質開発を進めて、次元交差領域に潜む新規物性の開拓を行い、体系的な次元交差科学を確立された。その結果、次のような成果が得られた。

#### (1) 梯子構造を有する多彩な配位高分子群の設計・構築と物性探索

強い電子-格子相互作用や電子相関及び比較的大きな電子移動積分が導入可能な混合原子価金属錯体を基本骨格として、梯子構造を有する多彩な配位高分子群の設計・構築を行った。一次元電子系と二次元電子系の狭間に位置する梯子系は、鎖の本数や偶数・奇数鎖に強く依存した物性が発現されることが知られている。奇数鎖においてはギャップレスの磁性を示し、偶数鎖ではスピンギャップを示すことが知られている。また、偶数本鎖ではキャリア注入で超伝導が発現することが予言されている。梯子系の研究例はこれまで少数の金属酸化物に限られ、しかもその本数鎖は3つが限界であった。最近我々は、 $[(PtBrdien)_2bpy]Br_4$ において、特異な逆位相電荷密度波(CDW: Charge-Density-Wave)状態を発見した。また、阿弥陀くじ梯子型ナノシートの合成にも成功した。このナノシートは、無限系としては極めて珍しいNi(II)-Ni(III)の混合原子価を示し、特異な磁性を示すことがわかりつつある。本研究主眼では、速度論的合成手法と熱力学的合成手法を駆使することによって、Ni, Pd, Ptイオンを基盤として、3本鎖、4本鎖、5本鎖、無限鎖数の梯子系の構築に挑戦した。また、チューブ状の多孔性金属錯体の合成も幾つか行った。その結果、目的の構造体のパーツの合成に多数成功した。

#### (2) MX-tube 錯体を用いた疎水性ナノ細孔の精密なデザインと疎水性ナノ細孔内での物性発現

電子アクセプター分子を架橋配位子に用いてMX-tube 錯体を合成し、電子ドナー分子を包接させて金属的な電気伝導性の発現を狙った。さらに、疎水性ナノ細孔の形状制御を狙って、環状三角形錯体をテンプレートとした三角柱状の形状を有するMX-tube 錯体の合成を行った。新規の環状パラジウム三角形錯体の合成に成功し、種々のゲスト分子との共結晶化、およびその相互作用について明らかにした。また、電子アクセプター分子を配位子として用いた新規環状白金四角形錯体の合成に成功し、その還元活性について明らかにした。さらに、これらの環状錯体をテンプレートとしてMX-tube 錯体の合成を進めた。現在のところ、環状四角形錯体を酸化的高分子化することで、高い結晶性を有する生成物を得ている。Raman

スペクトルからは MX 構造を有していることが示唆され、この生成物が MX-tube 錯体であることが示唆された。環状三角形錯体についても同様にして MX-tube 錯体の合成を試みているが、成功には至っていない。サイクリックボルタンメトリーの結果からは Br 体についてはパラジウムの酸化に由来する酸化波が観測されており、MX-tube 錯体の合成を行うことができると考えられる。

### (3) 電気伝導性を示す三次元構造体 MMX-MOF の合成

金属伝導性を示す一次元八口ゲン架橋複核金属錯体(MMX-chain)に着目し MMX-chain の配位子部分に別の金属との配位サイトを付与し金属イオンを介して MMX-chain 同士を連結することで骨格が電気伝導性を示す三次元構造体(MMX-MOF)の合成を目指し、MMX-chain の構成ユニットである白金二価および三価複核錯体の合成を試みた。 $\text{trans-PtCl}_2(\text{NPh})_2$ 、ヨウ素、Hcdtb(= 4-Cyanodithiobenzoic acid) から溶媒熱合成法により白金三価複核錯体  $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4\text{I}_2$ (錯体 1)を、錯体 1 を電解還元して白金二価複核錯体  $\text{Pt}_2(\text{cdtb})_4$ (錯体 2)を合成した。試行の結果錯体 1、2 の単結晶合成に成功し単結晶 X 線構造解析によりパドルホイール型の明瞭な複核構造を持つことを確認した。錯体 2 の Pt-Pt 間距離は  $2.757(1)\text{\AA}$  で錯体 1 における距離( $2.582(1)\text{\AA}$ )よりも伸長していた。これは白金複核ユニットの  $d_{\sigma^*}$  に電子が存在し Pt-Pt 間の結合性が失われたためと考えられる。また Raman スペクトル測定から複核構造に特徴的な振動モード(錯体 1:  $\nu(\text{Pt-Pt})111\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Pt-I})217\text{ cm}^{-1}$ ; 錯体 2:  $\nu(\text{Pt-Pt})135\text{ cm}^{-1}$ )が観測された。さらに UV-vis スペクトル測定と理論計算(密度汎関数法)との比較から電子遷移の帰属を行った結果、錯体 1 はヨウ素の  $p_z$  軌道から白金複核ユニットの  $d_{\sigma^*}$  軌道への遷移に対応する HOMO-LUMO 間の吸収バンド(2 eV 付近:  $d_{\sigma^*} \rightarrow \sigma(\text{I})$ )が観測された。現在これら錯体と金属イオンの自己集合による MOF としての集積化を試みている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 47
2. 論文標題 Crystal Structure-Dependent Thermal Stability and Catalytic Performance of AuRu <sub>3</sub> Solid-Solution Alloy Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 559-561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.180047	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 -
1. 著者名 F. Wang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, H. Kitagawa	4. 巻 57
2. 論文標題 Solid-Solution Alloy Nanoparticles of the Immiscible Ir-Cu System with a Wide Composition Range for Enhanced Electrocatalytic Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 4505-4509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ange.201800650	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 -
1. 著者名 Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au-Ru solid-solution alloy nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 510-510
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-02933-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Double Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Pd Nanoparticles by 20 at% Replacement with Ir; Systematic Control of Hydrogen Storage in Pd-M Nanoparticles (M = Ir, Pt, Au)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5536-5540
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8SC01460D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 S. Dekura, H. Kobayashi, R. Ikeda, M. Maesato, H. Yoshino, M. Ohba, T. Ishimoto, S. Kawaguchi, Y. Kubota, S. Yoshioka, S. Matsumura, T. Sugiyama, H. Kitagawa	4. 巻 57
2. 論文標題 A Comprehensive Study on the Electronic State of Hydrogen in $\beta$ -Phase PdH(D) <sub>x</sub> -Does a Chemical Bond Between Pd and H(D) Exist?	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9823-9827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201805753	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 -

1. 著者名 B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, M. Haneda, W. Xie, Y. Nanba, M. Koyama, F. Wang, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 57
2. 論文標題 Copper Substitution Induced CO Adsorption Site Change of a Ruthenium Catalyst for Highly Enhanced CO Oxidation Activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201402680	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 -

1. 著者名 K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, W. Xie, M. Koyama, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Emergence of High ORR Activity through Controlling Local Density-of-States by Alloying Immiscible Au and Ir	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 652-656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.5b01100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Watanabe, T. Haraguchi, K. Otsubo, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa	4. 巻 346
2. 論文標題 highly crystalline oriented Metal-Organic framework thin film with an inorganic Pillar	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 123-138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC03828C	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 -

1. 著者名 K. Otsubo, T. Haraguchi, H. Kitagawa	4. 巻 346
2. 論文標題 Nanoscale Crystalline Architectures of Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 123-138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2017.03.022	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 -

1. 著者名 R. Hashiguchi, K. Otsubo, M. Maesato, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa	4. 巻 56
2. 論文標題 Mixed Valence Nickel Bis(azamacrocyclic) Compounds with Ghost Leg type Sheets	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 3838-3841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201610515	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 -

1. 著者名 B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 139
2. 論文標題 Solid-Solution Alloying of Immiscible Ru and Cu with Enhanced CO Oxidation Activity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 4643-4646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b01186	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 -

1. 著者名 K. Kobayashi, H. Kobayashi, M. Maesato, M. Hayashi, T. Yamamoto, S. Yoshioka, S. Matsumura, T. Sugiyama, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Nakanishi, H. Kitagawa	4. 巻 56
2. 論文標題 Discovery of Hexagonal Structured Pd-B Nanocrystals	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 6578-6582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703209	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 -

1. 著者名 R. Nakayama, N. Suzuki, M. Maesato, T. Nagaoka, M. Arita, H. Kitagawa	4. 巻 88
2. 論文標題 A compact low-temperature hydrogen ion beam apparatus for in situ physical property measurements	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 123904-123904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5004517	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10件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Inter-Element Fusion for New Nanomaterials on the Basis of DOS Engineering
3. 学会等名 19th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Confined Water Clusters and High Proton Conduction in Synthetic Hydrophobic Nanotubes
3. 学会等名 INDABA9 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 MOF Devices and Applications
3. 学会等名 AiMES2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Toward dimensional crossover on conductive coordination networks
3. 学会等名 AsCA2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Conductive Coordination Networks
3. 学会等名 INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL AND INORGANIC CHEMISTRY-II (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Electrically conductive coordination networks
3. 学会等名 ACS National Meeting & Expo2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Conductive coordination networks
3. 学会等名 The 2nd Jaolan -US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Highly Conductive Coordination Polymers
3. 学会等名 9th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry(ISNSC9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Electrically conductive MOFs
3. 学会等名 6th Asian Conference on Coordination Chemistry(ACCC6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Dimensional crossover in coordination chemistry
3. 学会等名 Joint UK-Japan Symposium on Nanomaterials, Catalysis and Hydrogen Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017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
研究 分担者	前里 光彦  (Maesato Mitsuhiko)  (60324604)	京都大学・理学研究科・准教授    (14301)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大坪 主弥  (Otsubo Kazuya)  (90601005)	京都大学・理学研究科・助教       (14301)	