

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14233

研究課題名(和文)電子相制御に基づく一次元金属錯体の新機能創出

研究課題名(英文) Functional one-dimensional metal complexes developed by controlling their electronic states

研究代表者

井口 弘章 (Iguchi, Hiroaki)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：30709100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子が一方に束縛されている一次元電子系物質として知られるハロゲン架橋金属錯体(MX錯体)において、これまでにない電子状態の発現を目指して研究を行い、これまでで最小の光学ギャップを有するPt-Cl及びPt-Br錯体の合成、およびジグザグ鎖構造を有する初のPd(III)-Br錯体の合成に成功した。これら一次元鎖を縮める方向の戦略とは逆に、共役平面部位を有する配位子間の積層相互作用を利用して、一次元鎖を伸ばす方向にも研究を展開し、MX錯体としては初めて、Pt(II)とPt(IV)イオン間にほとんど相互作用がない状態を作り出すことにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一方に電子が束縛された一次元電子系では、我々が普段生活している三次元の世界とは全く異なる電子の状態が現れ、それが物質の新しい物性・機能に繋がっている。したがって、本研究で取り組んだように、新しい電子状態の発見や、その制御法の確立は、単に個々の新しい物質の開発と性質を明らかにすることだけにとどまらず、その根本である一次元電子系の理解を深めることになり、将来の有機機能性物質の開発に向けた基盤的知見となっている。

研究成果の概要(英文)：I have explored new electronic states of quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes (so-called MX chains) by modifying organic in-plane ligands. Introduction of multiple hydrogen bonds among ligands and counteranions gave the Pt-Cl and Pt-Br chains with the smallest optical gaps. Moreover, the first zigzag-type Pd-Br chain with unusual Pd(III) oxidation state was synthesized. It showed high electrical conductivity up to 0.05 S/cm. In contrast to the above strategy that shrinks M-X-M distances, I succeeded to obtain the Pt-Br chain with the longest M-X-M distance by using the pi-stacking interaction between in-plane ligands. Remarkably, this complex showed negligible intermetallic interaction, suggesting that the complex falls into Robin-Day class I state for the first time in MX chains.

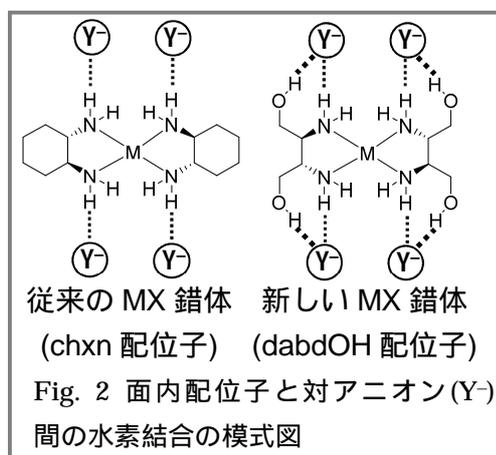
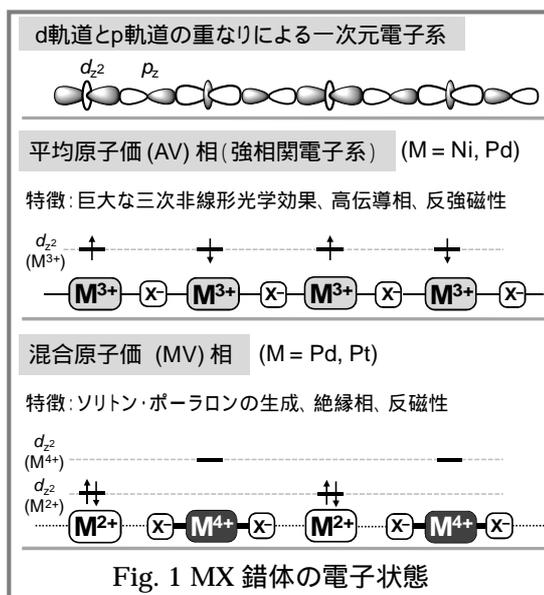
研究分野：錯体化学・物性化学

キーワード：一次元電子系 強相関電子系 分子性導体 配位高分子 電気伝導 結晶工学

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

電子が一方に束縛されている一次元電子系物質は、電子と格子との強い相関に基づく多様な電子状態と特異な電子物性を有している。なかでも、有機物特有の設計性と、無機物特有の豊富な電子機能を併せ持つ擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) は、巨大な三次の非線形光学効果を示すなど、ユニークな電子物性をもつ物質群である。Fig. 1 に示したように、MX 錯体では金属イオン M (M = Ni, Pd, Pt) の  $d_{z^2}$  軌道とハロゲン化物イオン X (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) の  $p_z$  軌道が重なって一次元電子系が構築され、M(III)平均原子価相 (AV 相) か、M(II/IV)混合原子価相 (MV 相) のいずれかの電子状態をとることが知られていた。AV 相は、金属イオン上の不対電子間に強い斥力が働く「強相関電子系」であり、光刺激に対する応答がドミノ倒しの如く広がって巨大かつ高速に応答する超高速光スイッチング現象や、巨大な三次の非線形光学効果、高い電気伝導性といった興味深い機能を有している。これまで AV 相は M = Ni に固有の電子状態であり、M = Pd, Pt では AV 相にはなり得ないと考えられてきた。しかし我々は近年、金属イオンに配位している面内配位子にヒドロキシ基を導入した (2*S*,3*S*)-2,3-diaminobutane-1,4-diol (dabdOH) を用いて対イオンとの間に多重水素結合を導入し (Fig. 2 参照)、M-X-M 間距離を縮めることで、AV 相に近づけていく手法の構築に成功した。特に M = Pd, X = Br の組み合わせでは、443 K という高温まで AV 相を安定化し、38 S/cm という MX 錯体で最高の電気伝導率を発現させることに成功している [1]。しかし、Pd と Br 以外の組み合わせでは未だ AV 相の報告は皆無であった。したがって、面内配位子、金属イオン、架橋ハロゲン、対イオンといった構成要素をより広範囲に探索することで、MX 錯体の電子状態の制御法を確立していくことが求められている。



[1] H. Iguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 139, 2017, 6562.

## 2. 研究の目的

MX 錯体の未踏の電子状態にひそむ新しい機能の創出を目指し、本研究では 3 年間をかけて以下の 2 つのテーマを目的に取り組んできた。

【テーマ 1】AV 相の実現による初の金属伝導性の発現とスピンラダー化合物への展開

【テーマ 2】MX 錯体への多孔性の導入による初の化学ドーピングの実現

テーマ 1 は、背景で述べた多重水素結合を用いる独自の AV 相安定化手法により、AV 相が実現される構成要素の組み合わせを見出し、さらにラダー型 MX 錯体を構築することで、スピンラダー化合物への展開を目指すものである。

テーマ 2 は、MX 錯体を含む多孔性骨格を構築し、分子を挿入・脱離させることで、MX 錯体として初の化学ドーピングを目指すものである。

## 3. 研究の方法

テーマ 1 では、多重水素結合を構築できる dabdOH 配位子を用いて、構成要素の組み合わせを幅広く変えることで、多種多様な MX 錯体を合成し、その構造と電子状態・電子物性の相関を明らかにするべく実験を行った。テーマ 2 では、多孔性を導入する必要があることから、骨格には剛

直性を有する芳香族性配位子が求められる。これまでのMX錯体の研究では、芳香族性を有する窒素原子ですべての配位座を埋めた場合、MX錯体を合成する際に金属イオンの酸化よりも配位子の酸化が優先されてしまい、また対イオンとの水素結合形成も不利になることから、MX錯体が構築できないと考えられてきた。そこで、本テーマでは、配位座の半分は脂肪族アミン、残り半分は芳香族性窒素となるような配位子として2-aminomethylpyridine (amp) に着目し、これを用いたMX錯体合成を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) dabdOH配位子を用いた最も高伝導かつ光学ギャップの小さなPt-X錯体の開発

dabdOH配位子を用いて対アニオンがハロゲン化物イオンとなるMX錯体  $[\text{Pt}(\text{dabdOH})_2\text{X}]_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) を合成した。Pt-Cl, Pt-Br錯体のPt-X-Pt間距離はそれぞれ  $5.0747(8) \text{ \AA}$ ,  $5.261(2) \text{ \AA}$  であり、このうち前者は既存のPt-Cl錯体の中で最も短い値であった。これらの錯体の光学ギャップは、小さなPt-X-Pt間距離を反映して、Fig. 3に示したように既存のPt-X錯体の中で最小となった。さらにPt-Br錯体は室温で  $1.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の電気伝導性を示し、Pd-Br錯体と比べると低いが、既報のPt-Br錯体の中では最も伝導性が高いことが明らかになった。これらはMX錯体の研究におけるマイルストーンに値する結果である。また、種々の測定から、電子状態はPt(II/IV) MV相であることが明らかとなった。このことから、架橋ハロゲンであるClやBrは軌道のエネルギーがPtイオンの  $d_z^2$  軌道からやや離れており、AV相の実現には不向きであるという知見が得られた。

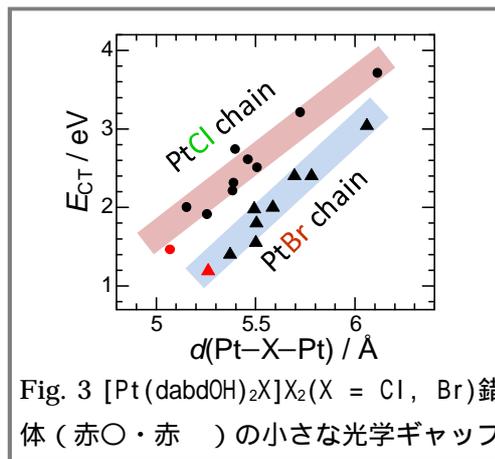


Fig. 3  $[\text{Pt}(\text{dabdOH})_2\text{X}]_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 錯体 (赤○・赤△) の小さな光学ギャップ

##### (2) ジグザグ鎖構造を有するPd(III)-Br錯体の開発

dabdOH配位子を用いて硫酸イオンを対アニオンに含むPd-Br錯体を合成した。この錯体は、多重水素結合の効果により、ジグザグ構造にもかかわらずPd(III)AV相となる初めての錯体であることが明らかとなった。この錯体のPd-Br-Pd間距離は、既存のあらゆるPd-Br錯体の中で最短であったが、室温電気伝導率は  $0.05 \text{ S/cm}$  とやや低く、ジグザグ構造によりキャリアの易動度が減少したことが示唆された。対アニオンを硝酸イオンに替えた場合は、このジグザグ構造は現れず、対イオンの構造がジグザグ構造の形成に重要であることが明らかとなった。

##### (3) amp配位子を含むMX錯体の合成

テーマ2を進めるための最初の段階として、2-aminomethylpyridine (amp) を面内配位子に有するMX錯体の合成に初めて成功した。これは単一鎖のMX錯体として、面内配位子に芳香族部位を有する初めての錯体である。芳香族部位は有機合成反応により様々な置換基を導入可能なので、ピリジル基等の導入などにより、多孔性MX錯体への発展が期待できる。なお、このMX錯体の合成に化学酸化法を用いた場合は対イオンとしてPt(IV)錯体を含むことが明らかとなり、この錯体が2つのMX鎖間に挿入されることで積層構造を構築し、結晶構造を安定化していることが明らかとなった。一方で電解酸化法によって合成すると、対イオンとしてのPt(IV)錯体は含まれず、MX錯体の一次元鎖同士がamp配位子のピリジル部位で交互に噛み合った構造が得られた。この時、Pt-Br-Pt間距離は積層距離の2倍に一致するため、 $6.6978(15) \text{ \AA}$  とこれまで報告されたあらゆるMX錯体の中で最長を記録した。この錯体の吸収スペクトルにはMX錯体であれば観測されるはずの電荷移動遷移による吸収が確認できなかった。ラマン散乱スペクトル測定等から、この錯体はMX錯体の構造を有してはいるものの、Pt(II)とPt(IV)イオン間に相互作用がない、Robin-Day class Iの状態か、それに極めて近い状態であることが明らかとなった。すなわち、MX錯体の新たな電子状態を開拓したものといえる。

##### (4) 配位性ピリジル基を有するamp配位子及び金属錯体の合成

amp配位子がMX錯体を構築できたことから、次にamp配位子にピリジル基を導入して別種金属イオンへの配位能を付与した新しい配位子を合成した。この配位子を用いてPt錯体の合成を進め、別種金属イオンを含まないMX錯体と、別種金属イオンとして  $\text{Zn}^{2+}$  イオンにピリジル基が配位したPt(II)錯体の合成に成功した。これらの知見を活かすことで、MX錯体の状態で別種金属イオンにも配位し、多孔性骨格を構築した多孔性MX錯体の合成がまもなく達成できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Mian Mohammad Rasel, Afrin Unjila, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Yoshida Takefumi, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Yamashita Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Conductive zigzag Pd(III)-Br chain complex realized by a multiple-hydrogen-bond approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3999 ~ 4004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce00332h	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 Fuku Kentaro, Miyata Momoka, Takaishi Shinya, Yoshida Takefumi, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Emergence of electrical conductivity in a flexible coordination polymer by using chemical reduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8619 ~ 8622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc03062g	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 Koyama Shohei, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Preliminary chemical reduction for synthesizing a stable porous molecular conductor with neutral metal nodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13109 ~ 13112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc03541f	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 Koyama Shohei, Kawai Morio, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Kanno Manabu, Iguchi Hiroaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis, Structure and Physical Properties of (trans-TTF-py <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> (PF <sub>6</sub> ) · EtOH: A Molecular Conductor with Weak CH · · · N Hydrogen Bondings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1081 ~ 1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10121081	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 Mian Mohammad Rasel, Wakizaka Masanori, Yoshida Takefumi, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Afrin Unjila, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Tanaka Hisaaki, Kuroda Shin-ichi, Breedlove Brian K., Yamashita Masahiro	4. 巻 50
2. 論文標題 An unusual Pd(III) oxidation state in the Pd-Cl chain complex with high thermal stability and electrical conductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1614 ~ 1619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt03848b	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 Qu Liyuan, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Habib Faiza, Leong Chanel F., D' Alessandro Deanna M., Yoshida Takefumi, Abe Hitoshi, Nishibori Eiji, Yamashita Masahiro	4. 巻 141
2. 論文標題 Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6802 ~ 6806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01717	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 該当する

1. 著者名 Afrin Unjila, Iguchi Hiroaki, Mian Mohammad Rasel, Takaishi Shinya, Yamakawa Hiromichi, Terashige Tsubasa, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Yamashita Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 MX-type single chain complexes with an aromatic in-plane ligand: incorporation of aromatic interactions for stabilizing the chain structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7828 ~ 7834
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00784A	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 Koyama Shohei, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Cosquer Goulven, Kumagai Shohei, Takeya Jun, Okamoto Toshihiro, Yamashita Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Formation of Pores and $\pi$ -Stacked Columns in Benzothienobenzothiophene-based Linear Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 756 ~ 759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190276	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 Mian M. Rasel, Iguchi H., Takaishi S., Afrin U., Miyamoto T., Okamoto H., Yamashita M.	4. 巻 58
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 114 ~ 120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01910	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 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 7件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors: -Radical-Based Self-Assembly for Constructing Electron-Conductive Coordination Networks
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 一次元電子系物質の電子状態制御: ナノワイヤー金属錯体から多孔性分子導体まで
3. 学会等名 2020年度東北大学多元物質科学研究所高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM)若手フォーラム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Liyuan Qu, Shohei Koyama, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Constructed from Linear Coordination Polymers with -Radicals
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井口弘章、瞿李元、小山翔平、高石慎也、山下正廣
2. 発表標題 ナフタレンジイミド配位子の還元をトリガーとした多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Liyuan Qu, Shohei Koyama, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors: Conductive Soft Crystals Self-Assembled from Coordination Polymers with $\cdot$ -Radicals
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Soft Crystals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Self-Assembled from Coordination Polymers with $\cdot$ -Radicals
3. 学会等名 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (QSCC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Self-Assembled from Coordination Polymers with $\cdot$ -Radicals
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Naphthalenediimide-based Porous Molecular Conductors Constructed from Linear Coordination Polymers
3. 学会等名 The 13rd Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Unjila Afrin, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 MX-type Single Chain Complexes with Aromatic In-plane Ligands
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井口弘章、瞿李元、高石慎也、山下正廣
2. 発表標題 Syntheses of Porous Molecular Conductors by Electrochemical Self-Assembly of Coordination Polymers
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 N: 自己組織化材料とその機能XVI
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Liyuan Qu, Shohei Koyama, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Development of Porous Molecular Conductors Constructed from Threefold Stack of Linear Coordination Polymers
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Mohammad RaseI Mian, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Highly Conductive and Thermally Stable Pd(III)-Br Chain Complex
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), S34 session (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井口弘章、瞿李元、宮田百香、上野健太、高石慎也、山下正廣
2. 発表標題 ナフタレンジイミド型配位子を用いた多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Liyuan Qu, Shohei Koyama, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Synthesized by Using $\pi$ - $\pi$ Interaction and Coordination to Metal Ion
3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 高導電性ナノワイヤー金属錯体と多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 第3回有機若手ワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 一次元金属錯体の電子状態制御と多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部 愛媛地区化学講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Self-Assembled by Radical-Radical Interaction among Coordination Polymers
3. 学会等名 MOF2018 Young Investigator Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Liyuan Qu, Shohei Koyama, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Porous Molecular Conductors Constructed from Coordination Polymers with p-Radicals
3. 学会等名 6th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストラリア	シドニー大学			