

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810032

研究課題名(和文) 一次元金属錯体における電荷秩序融解に基づくダイナミクス創出

研究課題名(英文) Creation of dynamics based on the melting of charge-order in one-dimensional metal complexes

研究代表者

高石 慎也 (Takaishi, Shinya)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10396418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：申請者は、本研究課題において、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体という一次元金属錯体において、動的な電子状態を作り出すことで電荷のダイナミクスを創出することを目的としている。その中で、申請者は新たにPd(II)-Pd(IV)の混合原子価状態とPd(III)の平均原子価状態との間で相転移する錯体[Pd(cptn)₂Br]Br₂の開発に成功した。また、この錯体が広い温度領域で相分離していることを明らかにし、さらには走査トンネル顕微鏡を用いて局所電子状態の観測に成功した。また、スルホマロン酸ジエステルをカウンターイオンとして新しいPd錯体の開発に成功して、本錯体が室温付近で相転移を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Our research purpose is to create charge dynamics based on the charge bistability in quasi-one-dimensional halogen bridged metal complexes. In this study, we have succeeded in synthesizing the novel bromo-bridged palladium complex [Pd(cptn)₂Br]Br₂ (cptn=1R-2R-diaminocyclopentane). We have shown to show that this complex shows phase separation phenomena over wide temperature range. We also succeeded in visualize local electronic state by using scanning tunneling microscope. In addition, we synthesized new bromo-bridged palladium complex with new counterion. This complex showed phase transition between mixed-valence to averaged-valence state around room temperature. This is important when we use this complex as a photo switching optical materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：一次元電子系 MX錯体 平均原子価 相転移

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である擬一次元ハロゲン架橋金属錯体と呼ばれる錯体群(MX, MMX 型錯体)は、電子・格子・スピンの三者が強く相互作用する系であり、構成要素(中心金属・架橋ハロゲン・配位子・対イオン等)、あるいは外場により電子状態を調節できることにある。通常、電子状態を決定する最も大きな要因は、中心金属であり、配位子や対イオンによって摂動を加えることができる。MX系においては、同一サイト間の電子間静電反発(U)と電子-格子相互作用(S)の競合により、二つの相が安定化される。通常、Ni系では、 U により S は抑えられ、 Ni^{3+} - Ni^{3+} の平均原子価相を形成するのに対し、Pd, Pt系では、 S が支配的となり、 M^{2+} - M^{4+} の混合原子価相を形成することが知られている。一方、MMX系においては、M-Mユニット間にも電荷の自由度があるため、 U と S 、さらには隣接サイト間の電子間反発(V)の競合の結果、4種類の相が安定化される。このように、MX, MMX 錯体系は、複数の要素が競合した結果、多様な電子相をとることができる。そのため、中心金属・架橋ハロゲン・配位子・対イオンといった構成要素を適切に設定することにより、化合物の電子状態を相境界近傍に設定することが可能であり、このような相境界近傍では、双安定性に由来する電子状態のダイナミクス、および、それに起因した新規物性が期待される。

2. 研究の目的

申請者はこれまでにカウンターイオンに長鎖アルキル基を導入してアルキル基間の引力的相互作用を利用することにより従来は混合原子価状態をとると考えられていたPd錯体において初めてPd(III)の平均原子価状態を実現することに成功した。しかしながら、本物質系は長鎖アルキル基を含むために相転移に伴う構造変化が大きく、真の意味で相境界特有の物性を発現するには至らなかった。また、この化合物は結晶の機械的強度が低く、各種物性を測定する上で取扱いが非常に困難であるという欠点があった。したがって本研究では長鎖アルキル基を含まない化合物で混合原子価-平均原子価相転移を示す新規化合物を開発することを目的とした。そのために、本研究では1R-2R-シクロペンタンジアミン(cptn)を面内配位子とした新規臭素架橋パラジウム錯体の合成を行った。

3. 研究の方法

一次元金属錯体の合成はPd(II)錯体を電気化学的に酸化することで行った。単結晶構造解析はBruker社製APEX II CCD回折計を用いて行い、光学スペクトルは東京大学新領域

創成科学研究科の岡本博教授との共同研究により行った。温度可変走査トンネル顕微鏡による表面観察は筑波大学数理物質科学研究科の重川秀実教授との共同研究で行った。ESRスペクトルの測定は名古屋大学の黒田新一教授との共同研究により行った。

4. 研究成果

図1に $[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ の結晶構造を示す。基本的な結晶構造は既知化合物である $[Pd(chxn)_2Br]Br_2$ の構造と非常に似た構造をとっているが、Pd-Pd間距離に着目すると $[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ のほうがわずかに短いことが分かった。両錯体の結晶構造を注意深く観測したところ、cptn配位子に比べてchxn配位子のほうが若干嵩高いために、立体的反発によってPd-Pd距離が長くなっていることが分かった。

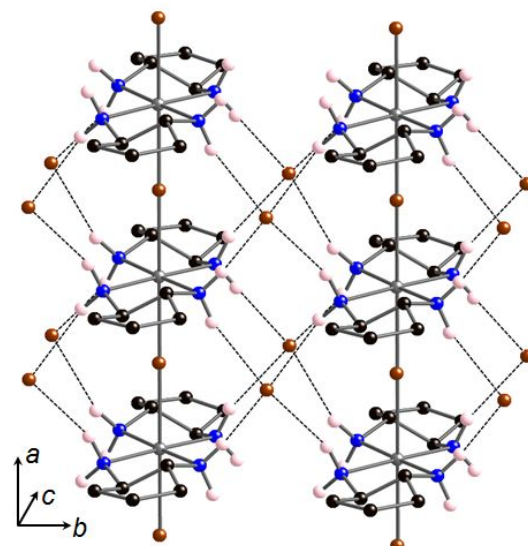


図1 $[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ の結晶構造

この錯体の電子状態を明らかにするためにESRスペクトルの測定を行い、スペクトルの積分強度からスピン磁化率を算出した。この結果を図2に示す。室温付近ではこの錯体のスピン磁化率は 10^{-6} emu mol $^{-1}$ オーダーであり、この錯体が混合原子価状態をとっていることを示唆する結果が得られた。しかしながら、100 Kから200 Kの間で磁化率が1桁程度変化していることから、この温度領域において混合原子価-平均原子価相転移を起こしていることが示唆された。以前我々の研究グループが報告した混合原子価-平均原子価相転移を示す錯体では非常に急峻なスピン磁化率の変化が観測されたのに対し、本錯体ではその変化は非常になだらかであった。

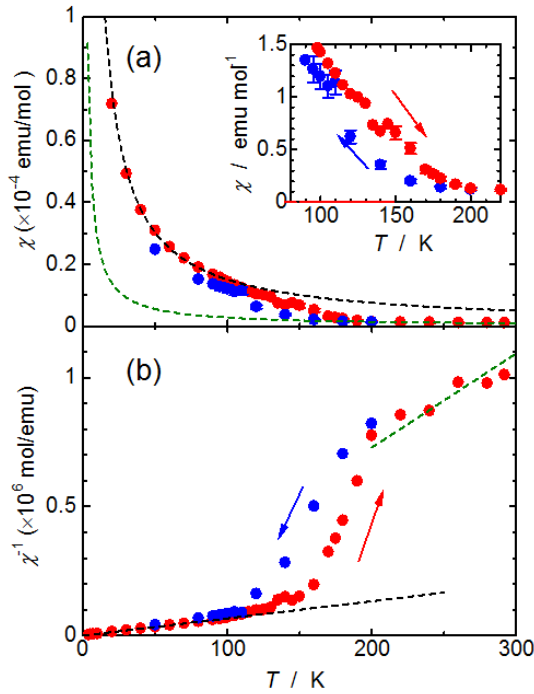


図2 [Pd(cptn)2Br]Br2 のスピン磁化率の温度依存性 (青色:cooling,赤色: heating)

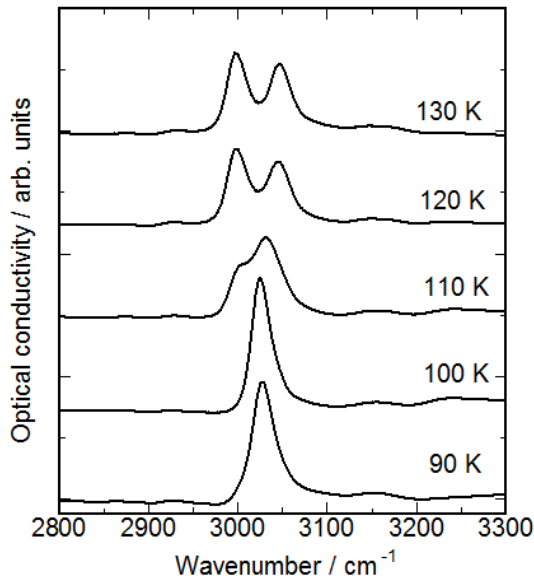


図3 [Pd(cptn)2Br]Br2 の IR スペクトル

この混合原子価 - 平均原子価相転移は FT-IR によっても確認された。図3に [Pd(cptn)2]Br2 の IR スペクトルの温度以前性を示す。約 110 K 付近で N-H 対称伸縮振動に帰属されるピークが二本から一本に変化しているのが分かる。これは、この温度領域でこの錯体が混合原子価 - 平均原子価相転移を示したことを示している。しかしながら、FT-IR スペクトルのそくていにおいて、相転移温度が、結晶中の測定場所によって異なることが明らかとなり、この錯体が相分離現象を示していることが示唆された。そこで、この錯体の光学顕微鏡像の温度変化を測定した。これを図4に示す。

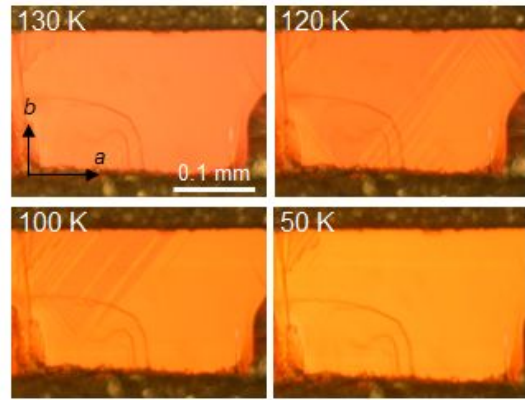


図4 [Pd(cptn)2Br]Br2 の光学顕微鏡像

図4からわかるようにこの錯体は比較的広い温度領域において相分離を示していることが明らかとなり、Raman 顕微鏡を用いた Raman スペクトルの測定から、赤色に見える領域は混合原子価状態、黄色に見える領域は平均原子価状態をとっていることが明らかとなった。この相分離の起源は今のところ明らかとなっていないが、おそらく、本錯体では平均原子価相と混合原子価相の構造変化が小さいためにこのような相分離現象が観測されたものと考えられる。

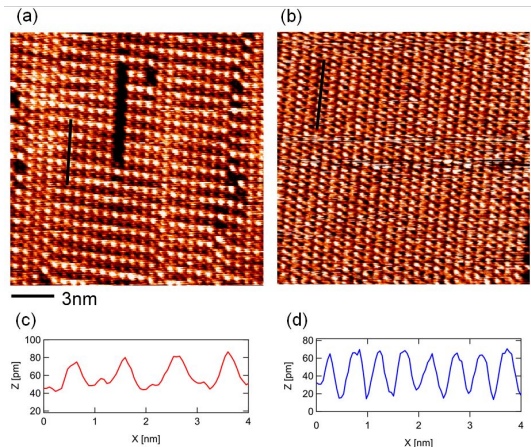


図5 [Pd(cptn)2Br]Br2 の STM 像 (a) 114 K, (b) 106 K

また、この錯体の電子状態を温度可変 STM 測定によってもあきらかにした。図5に [Pd(cptn)2Br]Br2 の STM 像を示す。114 K では混合原子価状態を反映して二倍周期構造に由来するスポットが観測されたのに対し、106 K では平均原子価状態と解釈される短周期構造に由来するスポットが観測された。我々が知る限り、温度によっておこる電荷移動相転移に伴うの局所電子状態の変化を STM でとらえた初めての例である。

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 12 件)

1. Kenichi Maruyama, Jinpeng Li, Wataru Takahashi, Shu Hotta, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Taishi Takenobu, Fabrication of one-dimensional grating structure on organic single-crystal surface, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2014**, 53(2S), 02BC19. 査読有
DOI:10.7567/JJAP.53.02BC19

2. Iguchi, Hiroaki, Takaishi, Shinya, Yamashita, Masahiro, Recent Progress in MMX-Chain Complexes: Unique Electronic States and Characteristics Developed by Introducing Binary Counteractions, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 69-79. 査読有

DOI: <http://doi.org/10.1246/cl.130961>

3. Shinya Takaishi, Hiroshi Kitagawa, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Ryuichi Ikeda, Magnetic Anisotropy in a spin 1/2 Quasi-One-Dimensional Antiferromagnetic Copper(II) Complex $\text{CuCl}_2(\text{pdz})$ with a Staggered g-tensor, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 11529-11532.

DOI: 10.1039/C4DT00809J

4. H. Iguchi, S. Kitao, M. Seto, S. Takaishi, and M. Yamashita, Predominance of Covalency in Water-Vapor-Responsive MMX-Type Chain Complexes revealed by ^{129}I Moesbauer Spectroscopy, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 8767-8773.

DOI: 10.1039/C4DT00627E

5. H. Iguchi, A. Nafady, S. Takaishi, M. Yamashita, and A. M. Bond, Solid-State Electrochemistry of Semiconducting MMX-Type Diplatinum-Iodide Chain Complexes, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4022-4028.

DOI: 10.1021/ic00145a015

6. H. Matsuzaki, M. Iwata, K. Iwano, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, H. Okamoto, Excitation-Photon-Energy Selectivity of Photo-Conversion in Halogen Bridged Pd-Chain Compounds Mott Insulator to Metal or Charge-Density-Wave State, *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, 113, 096403.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.096403>

7. S. Kumagai, S. Takaishi, B. K. Breedlove, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, and M. Yamashita, Bromide-Bridged Palladium(III) Chain Complex Showing Charge Bistability Near Room Temperature, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 8382-8384.

DOI: 10.1039/C4CC02547D

8. Shohei Kumagai, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Kenichi Kato, Masaki Takata, Continuous Control of Optical Gaps in

Quasi-One-Dimensional Bromide-Bridged Platinum Complexes by Utilizing Chemical Pressure, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 11764-11769.

DOI: 10.1021/ic502071u

9. Shinya Takaishi, Mami Hada, Nozomi Ishihara, Brian K. Breedlove, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Coordination mode-tuned stacking motif in alkali metal salts of $\text{Ni}(\text{pdt})_2$ complexes (pdt = 2,3-pyrazinedithiol) and its physical properties, *Polyhedron*, **2013**, 52, 333-338. 査読有

DOI: 10.1016/j.poly.2012.09.014

10. Minseob Shin, Shinya Takaishi, Shohei Kumagai, Yutaro Ueda, Brian K. Breedlove, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yusuke Wakabayashi, Masahiro Yamashita, Smallest optical gap for quasi-one-dimensional iodo-bridged platinum compounds, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 6277-6280. 査読有

DOI: 10.1039/C3DT32890B

11. Shinya Takaishi, Erica J. DeMarco, Michael J. Pellin, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, Solvent-assisted linker exchange (SALE) and post-assembly metallation in porphyrinic metal-organic framework materials, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1509-1513. 査読有

DOI: 10.1039/C2SC21516K

12. Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Deli Jiang, Jimin Xie, Masahiro Yamashita, Atsuko Uchida, Hitoshi Kawaji, Negative Differential Resistance in MX- and MMX-Type Iodide-Bridged Platinum Complexes, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13812-13814. 査読有

DOI: 10.1021/ic402277x

[学会発表](計 32 件)

1. Shohei Kumagai, Gregor Kieslich, Anthony K. Cheetham, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, "Dense Formate Frameworks with and ABX₃ Perovskite-like Architecture: Tuning Properties by A-site Substitution", 日本化学会第 95 春季年会、2015.3.26, 日本大学(千葉県船橋市)

2. Shuai Mu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Design of the red luminescent organic semiconductor for OLET by modulating the crystal structure
日本化学会第 95 春季年会、2015.3.26, 日本大学(千葉県船橋市)

3. Shinya Takaishi, Takefumi Yoshida, Shohei Kumagai, Masahiro Yamashita, Hiroshi Okamoto, Yuka, Hosomi, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Mixed-valence to averaged-valence phase transition in quasi-one-dimensional bromo-bridged palladium complexes, 日本化学会第 95 春季年会、2015.3.28, 日本大学(千葉

県船橋市)

4. Bin Wu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Synthesis, structures and properties of metal-organic frameworks for selective gas adsorption, 日本化学会第 95 春季年会、2015.3.28, 日本大学(千葉県船橋市)

5. 吉田健文・井口弘章・高石慎也・ブライアンキース プリードラブ・山下正廣”モノチオ酢酸配位子を用いた Bi-Pt ヘテロ金属錯体の合成と電子状態”日本化学会第 95 春季年会、2015.3.29, 日本大学(千葉県船橋市)

6. 高石慎也、CDW-MH Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Metal Complexes & Recent Progresses in Halogen-Bridged Metal Complexes (Toward Electronic Devices)、Symposium on Recent Development in Electron and X-ray Physics、2015.2.17 東北大学(宮城県仙台市)

7. 高石慎也、擬一次元 Br 架橋 Pd 錯体における MH-CDW 相転移、第二回東北大学リーディング大学院研究会プログラム「金属錯体の個体物性最前線-金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして」、2015.2.20, 東北大学(宮城県仙台市)

8. Shinya Takaishi, Control of Packing Motif and Physical Properties in Coordination Polymers based on 2,3-pyrazinedithiolate Complexes, France-Japan joint workshop FRONTIER2014, 2014.12.8, Nantes University, France

9. Bin Wu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Structures, Synthesis of Metal Organic Frameworks with Highly Pi-Conjugated Ligand, 2014.9.29, MOF2014, Kobe international conference center(兵庫県神戸市)

10. Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-Ichi Kuroda, Ayman Nafady, Alan Bond, Masahiro Yamashita, MMX-Chain-Based Flexible Framework: Changing The Electronic States and Conductivity by Dehydration and Electrochemical Oxidation, 2014.9.29, MOF2014, Kobe international conference center(兵庫県神戸市)

11. Shinichi Tomoguchi, Shinya Takaishi, Hiroaki Iguchi, Keichi Katoh, Brian Breedlove, Masahiro Yamashita, In Situ Synthesis Metal Organic Frameworks Inserted Ferrocenium Ion Derivatives That Can Orientate Along Magnetic Field, 2014.9.30, MOF2014, Kobe international conference center(兵庫県神戸市)

12. Yamato Shida, Shinya Takaishi, Masahiro

Yamashita, Synthesis of Porous Material That Has Tetrphenylmethane Unit to Store Hydrogen Gas, 2014.9.30, MOF2014, Kobe international conference center(兵庫県神戸市)

13. Shinya Takaishi, MV-AV Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Metal Complexes, The 16th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2014.10.24, 東北大学(宮城県仙台市)

14. 吉田健文・高石慎也・井口弘章・山下正廣”走査型トンネル顕微鏡による臭素架橋 Pd 錯体の電子状態観察”錯体化学会第 64 回討論会、2014.9.18, 中央大学(東京都)

15. 井口弘章、北尾真司、瀬戸誠、高石慎也、山下正廣、¹²⁹I メスバウアースペクトルによる MMX 型 Chain 錯体の電子状態の考察”、錯体化学会第 64 回討論会、2014.9.19, 中央大学(東京都)

16. 熊谷翔平、高石慎也、山下正廣、一次元ハロゲン架橋金属錯体の FET 特性、錯体化学会第 64 回討論会、2014.9.18, 中央大学(東京都)

17. Bin Wu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Structures, Synthesis of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks, 錯体化学会第 64 回討論会、2014.9.19, 中央大学(東京都)

18. 友口真一、高石慎也、井口弘章、影澤幸一、Brian K. Breedlove, 加藤恵一、山下正廣、フェロセニウム化合物の多孔性配位高分子への導入と磁気特性、錯体化学会第 64 回討論会、2014.9.19, 中央大学(東京都)

19. 豊福 宣行、眞木晴季、高石慎也、山下正廣、テトラフェニルメタンデンドリマー構造を用いた水素結合フレームワークの合成、第 25 回基礎有機化学討論会、2014.9.7, 東北大学(宮城県仙台市)

20. Mengqi Gao, 高石慎也、山下正廣、テトラフェニルメタン骨格を用いた多孔性有機高分子の開発とその気体吸蔵特性の評価、第 25 回基礎有機化学討論会、2014.9.8, 東北大学(宮城県仙台市)

21. 志田大和、高石慎也、山下正廣、テトラフェニルメタン骨格を有するケージ分子を元とした大きな表面積を持つ COF の合成、第 25 回基礎有機化学討論会、2014.9.7, 東北大学(宮城県仙台市)

22. Shinya Takaishi, CDW-MH Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged

Metal Complexes, Frontier2013, 2013.12.3, 東北大学(宮城県仙台市)

23. 高石慎也、謝 奇霖、山下正廣、テトラフェニルメタン骨格からなる共有結合型ナノクラスターの合成とその二次展開による多孔性配位高分子の開発、錯体化学第 63 回討論会, 2013.11.3, 琉球大学(沖縄県中頭郡西原町)

24. Shinichi Tomoguchi, Shinya Takaishi, Brain K Breedlove, Masahiro Yamashita, Insertion of single-molecule-magnets into Metal Organic Frameworks, 2013.09.30, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

25. Bin Wu, Shinya Takaishi, Brain K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Structures, synthesis of highly pi-conjugated metal-organic frameworks, 2013.09.29, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

26. ChiLin Hsieh, Shinya Takaishi, Hiroaki Iguchi, Brain K Breedlove, Masahiro Yamashita, Assembling covalent porous organic material via functional control of tetraphenylmethane skeleton, 2013.09.29, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

27. Shuai Mu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Synthesis, Structure and Optical Properties of DPh-BTBT/P2V2TT Co-crystal System, 2013.09.29, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

28. Shinya Takaishi, Syntheses of Covalent Molecular Clusters and their Secondary Expansion, 2013.09.28, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

29. Takashi Funada, Shinya Takaishi, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Takashi Funada, Shinya Takaishi, Hiroaki Iguchi, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Synthesis of Clathrate Hydrate form Super-Huge-Space cluster consisting of Tetraphenylmethane Frameworks, 2013.09.28, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

30. Haruki Maki, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Haruki Maki, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Synthesis of Hydrogen Bonded Frameworks Consisting of

Tetraphenylmethane Dendrimer Ligand, 2013.09.28, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

31. Shida Yamato, Takaishi Shinya, Iguchi Hiroaki, Breedlove Brian, Yamashita Masahiro, Neutron Inelastic Scattering Study of MX Complex, 2013.09.28, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 東北大学(宮城県仙台市)

32. Shinya Takaishi, Functionalization of Coordination Polymers by Charge Bistability, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR), 2013.6.25, Jeju, Korea

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者
高石 慎也 (TAKAISHI, Shinya)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：10396418

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：