

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17828

研究課題名(和文)分子吸脱着に劇的に応答する多孔性一次元電子系物質の創製

研究課題名(英文)Syntheses of molecule-responsive porous materials based on one-dimensional electron system

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)：分子の吸脱着が可能な多孔性一次元電子系物質の創製を目的に、(1)一次元鎖錯体(MX錯体)、(2) スタックカラム、を骨格に導入した多孔性配位高分子(MOF)の研究を行った。(1)では予期せず安定な平均原子価状態にあるPdBr錯体を得た。この錯体が3-38 Scm⁻¹と、これまでの最高記録から100万倍も高い電気伝導率をもつこと、443 Kという高温まで安定であることを明らかにした。この物性の発現には配位子を含む多重水素結合が重要であると結論付けた。(2)では、化学還元法や電解還元法を駆使して、スタックカラムを有するMOFの構築に成功し、還元による伝導性の発現にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, I have studied (1) quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes (MX chains) and (2) metal-organic frameworks (MOF) with pi-stacked column to develop the porous materials which can change their properties by molecular desorption and adsorption. In (1), the new PdBr chain, which shows the top record of the conductivity in MX chains (3-38 Scm⁻¹) and highest stability (Pd(III) state stable up to 443 K), was synthesized. The great functions of the PdBr chain can be originated from the multiple hydrogen-bond networks in the crystal. In (2), I found that both chemical reduction and electrochemical reduction method are useful to achieve the introduction of conductive pi-stacked column into the MOF.

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 有機伝導体 ナフタレンジイミド 配位高分子 電子・電気材料 結晶工学

1. 研究開始当初の背景

電子が一方方向に束縛されている一次元電子系物質は、電子と格子とが強く相関している物質であり、これまでの一次元鎖状混合原子価錯体や分子性導体の研究から、一次元電子系物質特有の電子状態やその相転移によって引き起こされる金属的伝導挙動、金属-絶縁体転移、巨大な三次非線形光学応答といった興味深い電子物性が見出されている。これらの物性は、光・圧力・温度といった外場によって電子状態もるとも劇的に変化させることが可能である。このような変化を分子の吸脱着によって引き起こすことができれば、新しい導電性分子センサーや、電極材料などの分子応答性電子材料の開発につながると期待される。しかし、一次元電子系物質における分子吸脱着に着目した研究は稀で、一般に一次元鎖間には分子間力や水素結合といった比較的弱い相互作用しか働いておらず、溶媒分子の脱離によって容易に結晶が劣化して物性測定が困難になるという大きな問題点があった。

一方、分子サイズの規則的な細孔を有する多孔性配位高分子 (MOF) は、溶液中で金属イオンと有機配位子が自己組織化して形成される結晶性物質であり、巨大なガス吸着能や高い分子選択性を有することから、分子の貯蔵や分離に有望な多孔性物質として近年注目を集めている。MOF には金属イオンと有機配位子の適切な組合せによって、磁気特性・発光性などの物性を付与することが可能であるが、一般に MOF は結晶全体に広がった分子軌道を持たないため、電子伝導性は極めて低く、電子物性に関する研究はほとんど進んでいない。

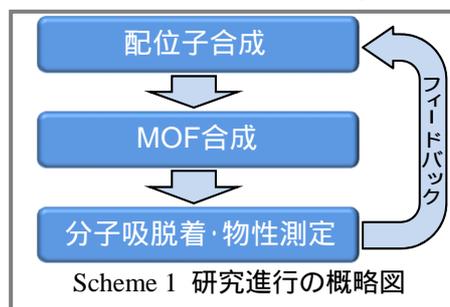
2. 研究の目的

本研究では、上記の一次元電子系物質及び MOF の短所をお互いの長所で補い合うべく、分子性導体や一次元鎖状混合原子価錯体を堅牢な MOF の骨格として導入することで、分子の吸脱着を経ても結晶が劣化しない安定な多孔性一次元電子系物質を合理的に設計する。これに様々な分子を吸脱着させることで構造変化や化学的ドーピングを引き起こし、世界初の金属的伝導性を示す MOF の合成を目指す。また、金属-絶縁体転移、巨大な三次非線形光学応答のスイッチングなど、一次元電子系物質特有の電子物性の劇的な変化を利用した、新しいスイッチング材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

本研究では以下の2つのアプローチにより、堅牢な MOF として多孔性一次元電子系物質の合成を行った。Scheme 1 に示した手順で実験を行い、合成された MOF の分子吸脱着前後における各種物性測定によって得られた結果は、配位子の設計にフィードバックし、より高い伝導性や物性変換特性などの機能を発

現するように最適化を行った。



(1) アプローチ1: 一次元鎖錯体 (MX 錯体) を主骨格とした MOF の構築

Pt 錯体は置換不活性であることから、錯形成後に有機合成反応によって配位子を修飾可能である。安定な Pt 錯体を有する MX 錯体を合成するため、安価なキラル試薬である L-酒石酸を原料として Scheme 2 のようにヒドロキシメチル基を有するエチレンジアミン配位 (2S,3S)-2,3-diaminobutane-1,4-diol (dabdOH) を合成する。これを PtX₂ (X: ハロゲン化物イオン) と反応させて Pt(II) 錯体である [Pt^{II}(dabdOH)₂]X₂ を合成する。次に、Pt(II) 錯体をハロゲン酸化して Pt(IV) 錯体 [Pt^{IV}(dabdOH)₂X₂]X₂ を得た後、錯体の状態で縮合反応を行い、[Pt^{II}(dabdOR)₂]X₂、[Pt^{IV}(dabdOR)₂X₂]X₂ (R: ピリジル基、アセチルアセトナト基などの配位性官能基) を合成する。こうして得られた Pt(II)、Pt(IV) 錯体の混合溶液を Mn²⁺ などの 3d 遷移金属イオン (六配位) や Ag⁺ イオン (直線型二配位) の溶液と反応させることで、一次元鎖錯体を骨格とした MOF を得る。

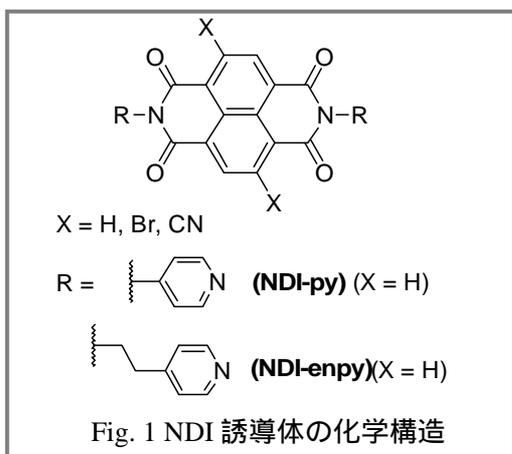
(2) アプローチ2: スタックカラムを有する MOF の構築

本アプローチでは、MOF の骨格間に 積層構造を導入し、これを還元することで分子性導体とした、ポーラス分子性導体 (PMC) を創製する。PMC の合成では、共役平面を有する配位子と金属イオンとの反応による MOF 形成と同時に、配位子同士の π-スタッキングによる一次元カラム構造を構築させる必要がある。このような条件に適した配位子として、広い 共役平面と高い電子受容能を有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体 (Fig.1) を利用する。金属イオンとしては、比較的柔軟な配位構造を有し、結晶化が比較的容易と考えられる Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ を中心に用いる。実際の PMC 合成としては以下の 化学還元法、電解還元法の 2 通りの方法を用いた。

中性 スタック MOF の化学還元による PMC の合成

この手法では、まず Fig. 1 に示した NDI 系配位子を合成し、直管中での溶液拡散法により、種々の金属イオンとゆっくり反応させ

ることで、MOF 結晶の合成を行った。次に、MOF が溶解しない溶媒中にヒドラジンを加えて MOF を内部まで還元し、PMC を合成した。



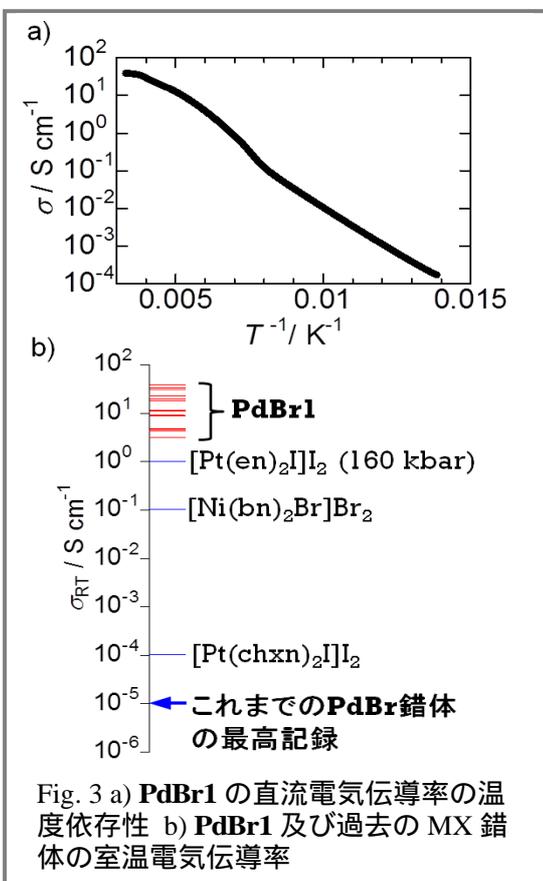
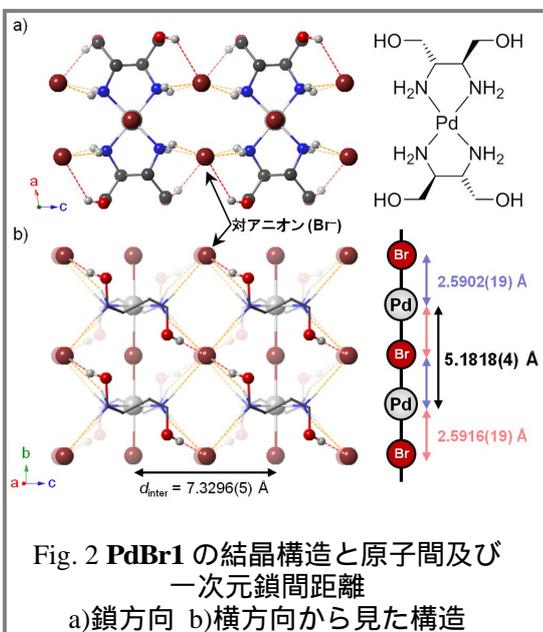
電解還元法による PMC の直接合成

この手法では、Fig. 1 に示した NDI 系配位子と金属イオンを混合しても固体が析出しない条件を見出し、この状態で白金-イリジウム合金電極を用いて定電流電解還元を行い、電極上に直接 PMC 結晶を析出させた。

4. 研究成果

(1) アプローチ 1: 一次元鎖錯体 (MX 錯体) を主骨格とした MOF の構築

dabdOH 配位子の合成に成功したので、MOF 合成の前に dabdOH 配位子を含む一般的な MX 錯体の合成を行ったところ、予想外に M-X-M 間距離が短くなることが明らかとなった。M = Pd、X = Br の場合は Pd-Br-Pd 間距離が短くなると、Pd(II)と Pd(IV)イオンが交互に配列した混合原子価 (MV) 状態から、より高い機能を有する Pd(III)平均原子価 (AV) 状態になることが知られている。本系では、Pd(II)錯体 $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{dabdOH})_2]\text{Br}_2$ を合成し、臭素酸化によって一次元臭素架橋 Pd 錯体 $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (**PdBr1**) を合成した。この結晶構造を Fig. 2 に示した。**PdBr1** では、ヒドロキシ基と対アニオン (Br⁻) との間にもう一つ水素結合 (赤点線) が追加され、対アニオンを MX 鎖から離す効果があることが明らかとなった。これはすなわち、多重水素結合の導入による新しい電子状態制御法を発見したことを意味する。これにより、Pd-Br-Pd 間距離は 5.1818(4) Å とこれまでに知られている PdBr 錯体では最も短くなり、室温でも平均原子価 (AV) 相であった。種々の測定から、**PdBr1** では、分解が始まる 443 K という高温まで AV 相が安定化されていることが明らかとなった。これは、過去に報告されている M = Pd の MX 錯体の最高記録を 133 K も上回る値であり、水素結合を導入するというアプローチの有効性を示している。さらに、12 個の結晶の電気伝導率を測定したところ、Fig. 3 に示したように、室温で 3-38 S cm⁻¹ にも達し、既存の PdBr 錯体の記録の 1 万倍という極めて高い値を示した。この記録は M



= Ni や Pt といった他の MX 錯体のデータを含めても最も高く、**PdBr1** は MX 錯体で最も電気伝導率の高い物質であった。このように、配位子と対アニオン間に水素結合という新たな相互作用を導入するというアプローチは、一次元鎖を圧縮する極めて有効な手法であることが確かめられた。この成果は論文として最近報告することができた。(H. Iguchi et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6562-6565.) 今後はこの MX 錯体を基盤とした MOF 合成が期待される。

(2) アプローチ 2: スタックカラムを有する MOF の構築

中性 スタック MOF の化学還元による PMC の合成

配位部位として 2-pyridylethyl 基を導入した NDI 誘導体 (NDI-epy) と Cu^{2+} とを反応させた場合に、Fig. 4 に示した結晶構造を有する MOF $[\text{Cu}(\text{NDI-epy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (1) が得られた。1 は 2 つの Cu^{2+} イオン間が 2 つの NDI-epy 分子によって架橋された四角形ユニット (Fig. 4a) が一次元鎖状に配列しており、四角形ユニット内及びユニット間に - スタッキングが存在して一次元積層構造を形成している (Fig. 4b)。四角形ユニット内に存在するクロロホルム分子は強く保持されており、150 °C 以上という高温でようやく脱離することが明らかとなった。脱離後の構造解析にはまだ成功していないが、クロロホルムの抜けた後にはナノ細孔ができると考えられる。そこで、還元力を有するヒ

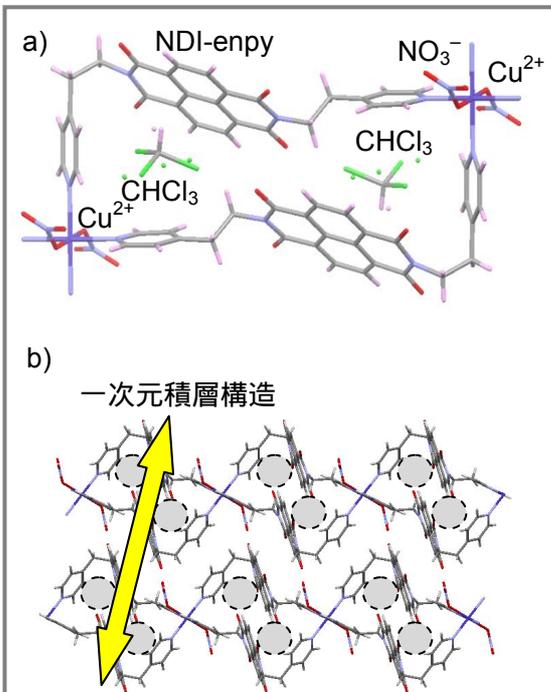


Fig. 4 $[\text{Cu}(\text{NDI-epy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (1) の結晶構造. a) 四角形ユニット拡大図. b) パッキング構造: 矢印は一次元積層構造を、点線枠内 (灰色) はナノ細孔を示す.

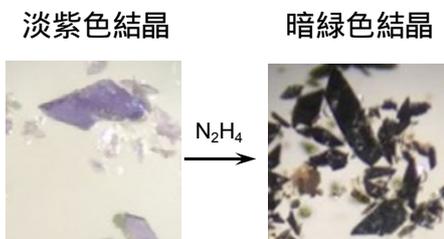


Fig.5 化学還元に伴う 1 の結晶色変化

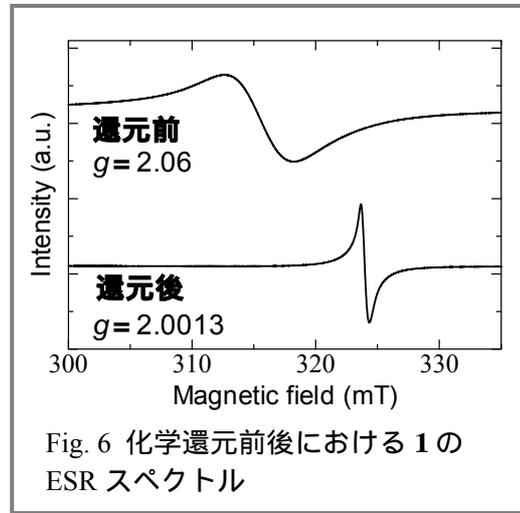


Fig. 6 化学還元前後における 1 の ESR スペクトル

ドラジン分子の溶液に暴露したところ、MOF 結晶の色が青紫色から黒色へと変化した (Fig. 5)。過去の研究から NDI ラジカルが黒色を呈することが明らかとなっており、1 もヒドラジン分子の還元作用によって、NDI 積層カラムに電子がドーピングされたと考えられる。電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル (Fig. 6) より、ヒドラジン還元によって、 Cu^{2+} 由来のブロードなシグナルが消失し、代わりに有機ラジカルに特徴的な極めてシャープなシグナルが観測されたことから、銅イオンは非磁性の Cu^+ に、NDI-epy はアニオンラジカルへとそれぞれ還元されたことが明らかとなった。還元前後のペレット試料の直流電気伝導率を測定したところ、還元前は測定限界以下 ($< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) だったものが、還元後は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ の半導体に変化したことから、PMC の合成に成功したといえる。

電解還元法による PMC の直接合成

ピリジル基を導入した NDI 系配位子 (NDI-py) と ZnI_2 または $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を極性溶媒中で混合し、電解還元を行うことで、 $\{[\text{ZnI}_2(\text{NDI-py})]_2[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4(\text{NDI-py})] \cdot \text{solvent}\}$ (2) と $[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_x \cdot \text{solvent}$ (3) という 2 種類の単結晶を得ることができた。2 は、2 種類のジグザグ型一次元配位高分子 (四面体型 $[\text{ZnI}_2(\text{NDI-py})]$ を含む) と 1 種類の直線型一次元配位高分子 (八面体型 $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4(\text{NDI-py})]$ を含む) が自己組織化してできており、分子式から NDI 骨格の平均電荷は -0.67 と非整数であり、高い電気伝導性が期待された。実際は空気酸化や溶媒脱離による劣化の影響で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度にとどまっているが、今後の分子構造の最適化により、より安定な結晶を得ることができれば、1 万倍以上の高伝導化も期待される。3 は、2 とは異なり、 $[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{OH}_2)_4]$ を含む 1 種類の直線型一次元配位高分子が 3 通りの方向に配列して自己組織化してできており、六方晶系の高い対称性を有していた。いずれにおいても NDI 骨格部位が約 60° 回転しながら積層した一次元カラム構造と、溶媒が含まれるナノ細孔を有していることから、目的の PMC が

合成できたといえる。

現状ではまだ空気に対する安定性や溶媒脱離による結晶性の劣化の問題が残っており、これらを解決していくことで、新しいスイッチング材料の創製が可能になると期待される。

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 1 件)

Mohammad Rasel Mian, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Hideaki Murasugi, Tatsuya 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. *Journal of the American Chemical Society*. 査読有、139 巻、2017 年、pp6562-6565. DOI: 10.1021/jacs.7b02558

[学会発表](計 19 件)

井口弘章、Porous Molecular Conductors Self-Assembled from Coordination Polymers with \cdot -Radicals、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 19 日、慶応大学(神奈川県・横浜市)

井口弘章、臭素架橋 Pd(III)ナノワイヤー金属錯体の開発と電子物性、第 26 回日本 MRS 年次大会 C-2: 自己組織化材料とその機能 XIV、2016 年 12 月 20 日、横浜市開港記念会館(神奈川県・横浜市)

井口弘章、一次元電子系(金属)錯体の電子状態制御、若手研究者のための機能性材料シンポジウム 2016、2016 年 12 月 8 日、山形大学(山形県・山形市)

井口弘章、一次元電子系錯体の電子状態制御、第 9 回 ChemBio ハイブリッドレクチャー、2016 年 10 月 8 日、東京大学(東京都・文京区)

井口弘章、ヒドロキシ基を導入した MX 錯体における室温平均原子価相の実現、第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 14 日、神戸ファッションマート(兵庫県・神戸市)

Hiroaki Iguchi、One-Dimensional Organic-Inorganic Perovskite: Hybrid of PbBr_5 Chain and Conductive Naphthalenediimide Column、42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-42)、2016 年 7 月 7 日、ブレスト(フランス)

井口弘章、ナフタレンジイミド誘導体を用いた導電性結晶の開発、第 33 回無機・分析化学コロキウム、2016 年 6 月 3 日、川渡セミナーセンター(宮城県・大崎市)

Hiroaki Iguchi、Controlling the electronic states and physical properties

of semiconducting MX- and MMX-type chain complexes、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)、2015 年 12 月 17 日、ホノルル(アメリカ)

井口弘章、擬一次元八口ゲン架橋金属錯体における特異な電子状態とその制御、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 17 日、東北大学(宮城県・仙台市)

Hiroaki Iguchi、Room-Temperature Averaged Valence State in MX-Chain Complexes Stabilized by Ligand-Anion Interaction、The 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5)、2015 年 7 月 14 日、香港(中国)

[その他]

ホームページ等

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

井口 弘章 (IGUCHI, HIROAKI)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30709100