

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05143

研究課題名(和文) 異種金属一次元鎖錯体におけるパイバンドの創成

研究課題名(英文) Formation of pi-Bands in Heterometallic One-dimensional Chain Complexes

研究代表者

植村 一広 (Uemura, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：60386638

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)：異種金属一次元鎖錯体でパイバンドを実現するために、パイ軌道での金属結合形成を目指し、モリブデン複核錯体と白金複核錯体を用いて一次元多核化を検討した。両金属が規則的に並んだ一次元鎖錯体の単離には成功しなかったものの、その原因がモリブデン複核錯体の酸化と分解反応にあり、高酸化状態のポリオキソメタレートを生成することを明らかにした。ポリオキソメタレートと白金四核錯体の両方が規則的に並んだ一次元状および二次元状の混合原子価集積体の合成に成功し、不対電子が非局在化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリオキソメタレートは古くから知られ、固体酸触媒に使われてきた化合物であるが、骨格自体を導電物性に利用している研究はほとんどない。本研究で見出した、ポリオキソメタレートと白金四核錯体からなる混合原子価集積体は非局在化した電子を有し、比較的電気が流れやすいと考えている。この集積体は、2つの調整可能な物質を混合して得られることから、バンド構造、電荷輸送能、光吸収帯をチューニングできる化合物群といえ、太陽電池などに利用できれば、学術的・産業的にも大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to realize  $\pi$ -bands in heterometallic one-dimensional chains, molybdenum and platinum dinuclear complexes were mixed to form metal-metal bonds in the  $\pi$ -orbitals. Although it was not succeeded in isolating one-dimensional chains where both metals were regularly aligned, we found that in the reaction the oxidation and decomposition of the molybdenum dinuclear complex produced polyoxometalate with highly oxidized metals. We have succeeded in synthesizing one- or two-dimensional mixed-valence aggregates with delocalized unpaired electrons, where both polyoxometalate and tetranuclear platinum complexes are regularly aligned.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：一次元鎖 多核錯体 金属結合 結合

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

導電性有機分子のポリアセチレンやポリチオフェン等は、 $\pi$ 電子が電気伝導を担っている。有機分子は炭素同士の共有結合でできており、成熟した有機合成化学の助けもあり、 $\sigma$ および $\pi$ 結合の設計が容易になりつつある。ナノメートルの長さをもつオリゴチオフェンは非常に短い導線とみなせ、 $\pi$ 電子素子として物性研究が進展している。対照的に、金属結合からなる一次元状多核錯体および一次元鎖錯体の合成は、開拓段階にある。金属結合は、1964年のコットンによるレニウム複核錯体における四重結合の報告以来、系統的に合成研究されてきた。金属結合の面白さは多重性にある。金属の4つのd軌道( $d_{z^2}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ 、 $d_{xy}$ )が重なり合い、 $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\pi$ 、 $\delta$ の4つの結合性軌道と、対応する反結合性軌道を与え、金属の種類と酸化数によって、単結合から四重結合までとりうる。金属結合をもつ一次元状多核錯体として、長い多座配位子を用いて金属を並べる検討がされている一方、高分子状に連なった一次元鎖錯体の報告例は未だに少ない。

直接の金属結合で連なった一次元鎖錯体は、リトルの励起子機構高温超伝導モデルに相当し、未だ実現可能かわからない超伝導相は金属相の近傍に潜んでいるとされる。これまでに金属伝導を実現している一次元鎖錯体に、 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$  (KCP)がある。単一種金属からなる従来の一次元鎖錯体は、Pt、Ir、Rh、Pdのd8金属で構築されており、伝導帯と価電子帯は $\sigma$ バンドとなる。一方、我々は、2種類の金属間の $\sigma^*$  ( $d_{z^2}$ )軌道でのHOMO-LUMO相互作用を利用して、複数種の金属が規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体の合成と物性開拓を進めてきた。例えば、 $\sigma^*$ 軌道にHOMOをもつ白金複核錯体と、LUMOをもつロジウム複核錯体を混合すると、 $-Pt-Pt-Rh-Rh-Pt-Pt-$ と並んだ異種金属一次元鎖錯体が得られる。興味深いことに、この一次元鎖のバンド構造は、 $\sigma$ 性の価電子帯と伝導帯の間に、ロジウム複核錯体の $\pi^*$ 軌道がHOMOとして挿入しており、組み合わせる金属錯体を変えることで、HOMOを $\delta^*$ としたり、複数個の不對電子を局在化したり、 $\sigma$ 性バンドギャップを変えることに成功している。

### 2. 研究の目的

本研究では、有機導体の伝導電子である $\pi$ 電子を、異種金属一次元鎖錯体で実現するために、2つの金属錯体間で $\pi$ 結合を形成させ、それを無限化することで $\pi$ 性バンドをつくることを目的とした。2つの金属錯体間で $\pi$ 結合を形成させるために、モリブデン複核錯体の $[Mo_2(O_2CR)_4]$  ( $R = CH_3$ 、 $CF_3$ )と白金四核錯体の $[Pt_2(piam)_2(NH_3)_4]_2(PF_6)_4$  ( $piam = pivalamidate$ )を選んだ。複核錯体の電子構造で考えると、 $[Mo_2(O_2CR)_4]$ の $\sigma^*$ 、 $\pi^*$ 、 $\delta^*$ は空いており、いずれも埋まった白金四核錯体と結合を形成するはずである。結果的には成功していないが、その合成過程において、酸化触媒として工業利用されているポリオキシメタレートと白金四核錯体が会合した混合原子価集積体が得られたので、その結晶構造と物性も追跡した。

### 3. 研究の方法

カルボン酸架橋モリブデン複核錯体と、白金複核錯体を合成し、 $^1H$ NMR、質量分析、IR、元素分析で、単離を確認した。その後、原料錯体を混合して、新しい異種金属一次元鎖錯体を合成した。合成溶媒、温度、濃度を最適化して良質の単結晶を育成し、単結晶X線構造解析で構造を確認した。得られた集積体の元素分析、IR、XPS測定で、集積体中の金属酸化数を明らかにした。また、拡散反射スペクトルでバンド構造を明らかにした。不對電子がある場合、ESR測定で不對電子の有無を確認し、帯磁率測定で、集積体中の不對電子の量、金属電荷分布、電子局在/非局在性、電子構造を明らかにした。

### 4. 研究成果

既報を参考に、モリブデン複核錯体の $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$ と、 $cis-[Pt(NH_3)_2(piam)_2]$ から白金複核錯体の $[Pt_2(piam)_2(NH_3)_4]X_2$  ( $X = NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ )を合成した。両者をMeOH、EtOH、THF、MeCN、 $Me_2CO$ 、 $H_2O$ の各溶媒中で、2:1で混合して反応を試みた。しかし、 $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$ の溶解度が悪く、白金複核錯体のアニオンを変えて溶解度の改善を試みたが、うまくいかなかった。そこで、溶媒中で混合後、懸濁のまま強攪拌したところ、時間とともに粉末の色が変化することがわかった。特に、 $H_2O$ 中では顕著であり、混合当初の黄色粉末が紫色粉末へと変化した。この紫色粉末のXPS測定の結果、モリブデンと白金が存在することがわかり、どちらの金属も、より高酸化状態種があることがわかった。粉末X線回折の結果、格子体積 $1200 \text{ \AA}^3$ の結晶性の粉末であり、元素分析から炭素含有量が少ないこともわかった。また、紫色粉末のESR測定の結果、 $g_{\perp} = 2.28$ 、 $g_{\parallel} = 1.80$ の軸対称シグナルを示し、Pt(+3)を含む混合原子価状態を形成していると考えられる。XPS測定の結果からも、Pt(+2)とPt(+3)の2種類がみられた。また、紫色粉末の拡散反射スペクトルは、原料錯体と異なる1.74と2.35 eVに吸収を示した。

続いて、モリブデン複核錯体の溶解性を改善するために、 $[Mo_2(O_2CCF_3)_4]$ を用いて合成を進めた。 $[Mo_2(O_2CCF_3)_4]$ と $[Pt_2(piam)_2(NH_3)_4]_2X_4$ を各種溶媒中で混合し静置すると、 $X = PF_6^-$ 、溶媒がMeCNのとき、黒色単結晶が析出した。単結晶X線構造解析の結果、 $[Mo_2(O_2CCF_3)_4]$ は分解し、モリブデン12核クラスターのポリオキシメタレートの $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ となり、白金複核錯体も分解し $[Pt_2(NCMe)_2(NH_3)_2]^{2+}$ となり、2つが共晶化していた(図1)。 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 中ではMo(+6)と高酸

化状態をとることから、反応の過程でモリブデンは+2 から+6 へと酸化したと考えられる。そこで、酸化反応を抑制するために嫌気下での合成を検討した。アルゴン下で、 $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ を脱水溶媒中 1:2 で混合したところ、混合直後はいずれも黄色を呈していたが、次第に溶液の色が変わり、MeOH で褐色、EtOH で赤色、Me<sub>2</sub>CO で黒色、THF で赤色となり、MeCN では黄色のままだった。さらに、トルエンもしくはヘキサンを貧溶媒として加えたが、良質の単結晶を得るに至っていない。赤色は、白金複核錯体が会合し四核化し、その2電子酸化体に特徴的であり、両者が異種金属結合を形成していることが示唆された。

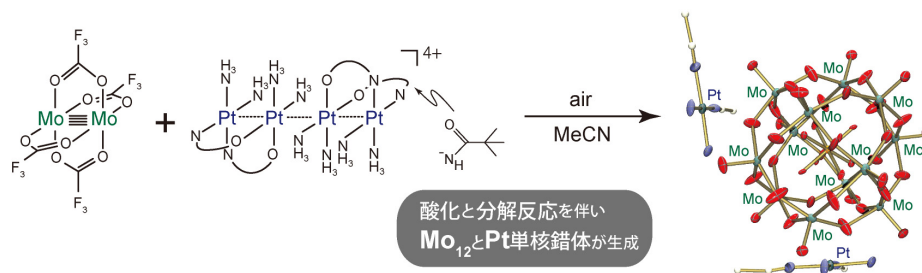


図 1.  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の反応と、得られた結晶の構造

次に、偶然の分解反応から見出した、ケージ型の Keggin 構造をもつ  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金四核錯体からなる集積体の合成を検討した。 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_4$ と $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ をMeOH中 1:2:80で混合し、Et<sub>2</sub>Oを蒸気拡散したところ、緑色単結晶の $[\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_2\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2n} \cdot 2n\text{Et}_2\text{O} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ が析出し、時間とともに、赤色金属光沢をもつ濃青色単結晶の $[\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_4\{\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}\}]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n}$ が析出した。単結晶X線構造解析の結果、緑色単結晶は、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金四核錯体が静電的に会合し繰り返し並んだ一次元構造を形成していた(図2)。組成と金属間距離の比較から白金はPt(+2.25)、モリブデンはMo(+6)の金属酸化状態をもち、不対電子が白金四核錯体上を非局在化していると考えられる。一方、濃青色単結晶は、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ が節となり、白金四核錯体が架橋した二次元シート構造を形成していた。白金の金属間距離はPt-Pt=2.780(2)、2.827(2)、2.825(2) Åで、白金四核錯体は白金ブルーとなり、白金の金属酸化数はPt(+2.25)であった。組成を考慮すると、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ の電荷は-4で、原料から一電子還元し、モリブデンの金属酸化数はMo(+5.92)と考えられる。

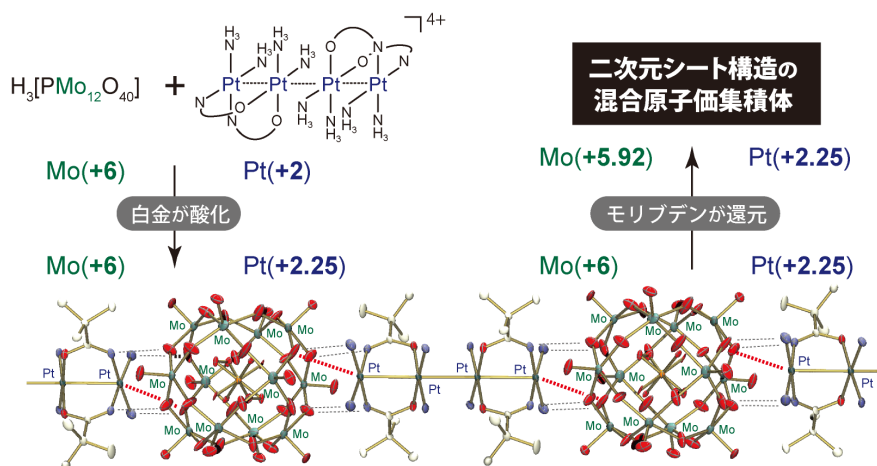


図 2.  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の反応と、得られた結晶の構造

濃青色単結晶のESR測定の結果、 $g_{\perp} = 2.38$ 、 $g_{\parallel} = 1.95$ の軸対称シグナルと、 $g = 2.10$ の等方的シグナルが重なったシグナルを観測した。軸対称シグナルは白金ブルー由来で、白金四核上を非局在化した $d^2$ スピンと考えられる。一方、等方的シグナルは $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 上に非局在化した $d_{xy}$ スピンと考えられる。XPS測定での白金部位では、原料に比べてブロードであり、Pt(+2)とPt(+3)にピーク分割でき、Pt(+2.25)の金属酸化数を支持する結果が得られた。IR測定の結果を比較すると、Mo=O伸縮に由来するピークが、 $\text{H}_3[\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]$ では $963\text{ cm}^{-1}$ 、濃青色単結晶では $958\text{ cm}^{-1}$ と低波数シフトしており、一電子還元を支持していた。拡散反射スペクトルの結果、1.73と2.43 eVに原料にはない吸収がみられた。2.43 eVの吸収は、白金四核錯体中の混合原子価状態に特有のIVCTバンドであり、1.73 eVの吸収は、白金四核錯体から $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ への電荷移動吸収と考えられ、研究当初に見出した紫色粉末でもみられ、同様の構造体を形成していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Uemura Kazuhiro, Ito Daiki, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Saeki Akinori	4. 巻 5
2. 論文標題 Modulation of Band Gaps toward Varying Conductivities in Heterometallic One-Dimensional Chains by Ligand Alteration and Third Metal Insertion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 30502-30518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04317	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 K. Uemura, R. Miyake	4. 巻 59
2. 論文標題 Paramagnetic One-Dimensional Chain Complex Consisting of Three Kinds of Metallic Species Showing Magnetic Interaction through Metal-Metal Bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 1692-1701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02844	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. Uemura, T. Tomida, M. Yoshida	4. 巻 270
2. 論文標題 Improving Isosteric Heat of CO <sub>2</sub> Adsorption by Introducing Nitro Moieties into Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Solid State Chem.	6. 最初と最後の頁 11-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2018.10.039	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22件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 植村一広、長谷川遥、高森敦志
2. 発表標題 ポリオキシメタレートと白金四核錯体からなる混合原子価一次元集積体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高森敦志、植村一広
2. 発表標題 トランス架橋白金-異種金属三核錯体を用いた常磁性多核集積体の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木友佑、高森敦志、植村一広
2. 発表標題 ランタン型複核錯体による白金-マンガン三核錯体の常磁性一次元伸長化と磁氣的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川遥、高森敦志、植村一広
2. 発表標題 白金四核錯体によるドーソン型ポリオキシメタレートの混合原子価一次元伸長化と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高森敦志、植村一広
2. 発表標題 レドックス活性なトランス架橋型白金-M-白金三核錯体の合成と異種金属多核集積化
3. 学会等名 2020年度ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木友佑、海老原昌弘、植村一広
2. 発表標題 第一遷移金属を含む常磁性異種金属一次元鎖錯体の合成と磁性
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池田友哉、海老原昌弘、植村一広
2. 発表標題 白金-ロジウム複核錯体と平面性単核錯体との2段階一次元多核化反応
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高森敦志、植村一広
2. 発表標題 トランス架橋型異種金属一次元鎖錯体の合成と構造および諸物性
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木友佑、海老原昌弘、植村一広
2. 発表標題 酸化還元活性な白金-マンガン三核錯体のスピン状態と異種金属一次元鎖化
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 池田友哉, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 白金-ロジウム複核錯体と平面性単核錯体との一次元多核化反応の追跡
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 植村一広, 三宅里果
2. 発表標題 三核錯体元素ブロックが規則的に並んだ常磁性一次元鎖の合成と磁性
3. 学会等名 第68回高分子討論会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Uemura, R. Miyake
2. 発表標題 Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Behaviors of Heterometallic One-dimensional Chains Regularly Aligned as -Rh-Rh-Pt-M-Pt-
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植村一広, 佐橋あすか
2. 発表標題 異種金属一次元鎖錯体の電気伝導度測定
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐橋あすか, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 モリブデン-異種金属一次元鎖錯体の合成と物性
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 毛受茜理, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 ジチオ酢酸架橋白金複核錯体の異種金属一次元多核化能
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐橋あすか, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 モリブデン-白金結合をもつ一次元鎖錯体の合成と物性
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 毛受茜理, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 ランタン型白金複核錯体のロジウムとの異種金属結合形成条件の探索
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 植村一広, 斉藤篤生
2. 発表標題 4 箇所の配位子置換活性部位をもつ白金-ロジウム複核錯体の一次元多核化能
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐橋あすか, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 白金複核錯体とモリブデン複核錯体による 結合の形成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 毛受茜理, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 ロジウムとの異種金属結合によるpop架橋ランタン型白金複核錯体の多核化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植村一広
2. 発表標題 Heterometallic one-dimensional chain complexes constructed by two kinds of multinuclear element-block showing band gap modulations
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三宅里果, 海老原昌弘, 植村一広
2. 発表標題 コバルトが組み込まれた異種金属一次元鎖錯体の構造と磁気特性
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
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
---------	---------