

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21750053

研究課題名（和文）

スピン・電荷・格子結合に基づく一次元金属錯体の臨界相制御とダイナミクス創出

研究課題名（英文）

Critical phase control and creation of dynamics in one-dimensional metal complexes based on spin-charge-lattice coupling

研究代表者 高石 慎也 (TAKAISHI SHINYA)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10396418

研究成果の概要（和文）：擬一次元ハロゲン架橋錯体は非常に興味深い物性を示すことから非常に興味深い化合物群である。これらの錯体は、例外なく Ni 錯体は MH 状態、Pd 錯体は CDW 状態をとるが我々は以前の研究で、長鎖アルキル基をカウンターイオンに導入することにより、世界で初めて Pd-Br 錯体において、Pd(III)の MH 状態を実現することに成功した。本研究では、¹⁵N-NMR 法を用いて CDW 振幅を直接観測することを試み結果、相転移温度より高い温度領域で、CDW の振幅が温度低下とともに減少していく様子を初めて検出することに成功した。また、ヨウ素架橋 Pt 錯体に対し Pd 錯体と同様に長鎖アルキル基をカウンターイオンに導入した一連の錯体の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Quasi-one-dimensional metal complexes has been attracting much attention because they show physical properties. All of the Ni compounds and Pd and Pt compounds form MH and CDW states, respectively, without exception. In the our former research, we have succeeded in realizing Pd(III) MH state. In this study, we measured ¹⁵N-NMR spectra and succeeded in observing that CDW amplitude gradually decreased with decreasing temperature for the first time.

In addition, we tried to realize Pt(III) MH state by introducing long alkyl chains into iodo-bridged Pt compounds. As a result, we have clarified that Pt-Pt distance is gradually decreased with longing alkyl chain length.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：一次元錯体、相転移、Peierls 絶縁体、Mott 絶縁体、Pd(III)、混合原子価、平均原子価

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である電子・格子・スピンの三者が強く相互作用するハロゲン架橋一次元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、図 2 に示した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、図 3 に示した 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

金属錯体は元来、金属イオンが持つスピンや電荷といった電子状態の多様性に起因する、数多くの双安定性(高原子価・低原子価、高スピン・低スピンなど)を有している。このような双安定性を有する金属イオンを集積させることにより、双安定性をマクロスケールに連動させることが可能であると考えられる。三次元集積体においては、協同効果に基づく秩序状態が形成され、双安定状態間のクロスオーバーは相転移として観測される。一方、金属イオンを一次元集積させた一次元集積体においては、その相互作用が一次元方向に限定されるため、協同効果が三次元系に比べ弱く、個々の金属イオンがもつ自由度が色濃く残り、金属イオンが元来持っている揺らぎがその物性を支配することが期待される。このような一次元集積体では、双安定状態間の揺らぎに基づく動的な電子状態を創出することができると考えられる。このような系では、これまでになく全く新しい概念に基づく物性が期待されると考えられる。そこで、本研究課題では、一次元集積型金属錯体において、双安定状態間の揺らぎに基づいたダイ

ナミクスの創出、および、それに基づく新規物性を探索することを目的とした。

より具体的には、以下に示す目的を設定した。

(1). ^{15}N -NMR による平均原子価-混合原子価相転移を示す錯体の CDW 振幅の直接測定

MX 型ハロゲン架橋金属錯体は、Ni 錯体では平均原子価相、Pd, Pt 錯体では、混合原子価相を取ることが知られており、一例の例外もない。これは、Ni 錯体では基本的に($U>S$)なのに対し、Pd, Pt 錯体では($S>U$)であるためであることが理論的に明らかになっている。すなわち、 $U>S$ 状態と $S>U$ 状態のマクロ双安定状態にあるといえる。我々は以前の研究で世界で初めて Pd 錯体において平均原子価状態を実現することに成功した。これは、長鎖アルキル基をカウンターイオンに導入することにより、アルキル基間に働く引力的相互作用が化学的圧力として Pd-Pd 間距離を縮めることによって実現された。本研究では、 ^{15}N -NMR 測定を行うことにより、混合原子価-平均原子価相転移温度近傍における CDW 振幅を直接てきに明らかにすることを目的とした。

(2). MX 型 Pt 錯体における混合原子価-平均原子価相転移の発現

先にも述べたとおり、我々は以前の研究で世界で初めて Pd 錯体において平均原子価状態を実現することに成功した。これは、長鎖アルキル基をカウンターイオンに導入することにより、アルキル基間に働く引力的相互作用が化学的圧力として Pd-Pd 間距離を縮めることによって実現された。本研究では、Pt 錯体において、平均原子価相を実現することができれば、Pd 系に比べ、Pt 系ではバンド幅が広がるために、バンドギャップを劇的に減少させることが可能であり、さらには、バンドギャップをゼロにできれば、金属伝導性が期待される。これまで、一次元電子系で金属状態が実現された例は、 $Br_{0.3}[Pt(CN)_4]$ と MMX 錯体 $Pt_2(S_2CR)_4I$ のみであり、金属伝導性を示す第 3 の化合物が合成できると考えられる。Pt 系で、平均原子価状態を実現させるためには、 S を減少させること、すなわち、金属間距離を減少させることにより、実現することができる。

3. 研究の方法

先に述べたように、Pt 錯体で、平均原子価相を実現するために、金属間距離を減少させるための物質設計を行った。金属間距離を減少させるためには、すでに対イオンのアルキル

基に働くファスナー効果が非常に有効であることが分かっているため、対イオンとして、スルホコハク酸ジアルキルエステルや、アスパラギン酸ジエステルを中心に用いた。この錯体の原子価状態を、ラマンスペクトル、光学電導度スペクトル、X線構造解析を用いて明らかにした。

4. 研究成果

(1). ^{15}N -NMR による平均原子価-混合原子価相転移を示す錯体の CDW 振幅の直接測定

約 205 K で平均原子価-混合原子価相転移を示す錯体 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ について ^{15}N -NMR スペクトルの温度変化の測定を行ったところ、室温から約 210 K の混合原子価領域において、ダブルットのピークが観測されたが、その 2 本のピークのケミカルシフトの差は室温から 210 K に向かって徐々に小さくなっていくことが明らかとなった。Pd-Pd 距離とケミカルシフトの差の相関をプロットしたところ、直線的な関係が得られ、また、参照化合物として $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のデータと比較したところ、他の Br 架橋 Pd 錯体においても、Pd-Pd 距離とケミカルシフトの差の間に明確な相関があることが明らかとなった。今後はより広範な化合物について ^{15}N -NMR スペクトルの測定を行い、Pd-Pd 距離とケミカルシフトの差の間の相関についてより詳細を明らかにしたい。

(2). MX 型 Pt 錯体における混合原子価-平均原子価相転移の発現

アスパラギン酸ジエステルをカウンターイオンに導入した錯体においては、Pt-Pt 距離が約 5.50 Å 程度であり、これまでに報告されている最も短い Pt-Pt 距離を持つ錯体 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{I}]_2$ (5.68 Å) と比較して約 0.2 Å 程度 Pt-Pt 距離を減少させることに成功した。また、アルキル鎖長を連続的に変化させていった結果、Pt-Pt 距離は隔奇性を伴いながらアルキル鎖長の増加とともに徐々に短くなることが明らかとなった。これは、アルキル基間に働く引力的相互作用が化学的圧力として働いていることを示している。X線構造解析の結果、架橋ヨウ素はディスオーダーすることなくほぼ金属間中央に位置しており、Pt(III)の平均原子価状態が実現されていることが示唆されたが、これを支持する分光学的データは未だ得られておらず、 ^{15}N NMR などの測定を行うことにより、今後明らかにしていきたい。

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 21 件)

1 Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Water-Vapor-Induced Reversible Switching of Electronic States in an MMX-Type Chain Complex with Retention of Single Crystallinity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 122, 562-565. 査読有

2 Shinya Takaishi, Hashen Wu, Jimin Xie, Takashi Kajiwara, Brian K. Breedlove, Hitoshi Miyasaka, and Masahiro Yamashita, Structural Study of Electronic States in Quasi-one-dimensional Halogen-bridged Mixed-metal Complexes, $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3694-3696. 査読有

3 Masahiro Yamashita, Wu Hashen, Jimin Xie, Mari Sasaki, Shinya Takaishi, Direct observation of local structures in quasi-one-dimensional complexes by scanning tunneling microscopy (STM), *Molecular Electronic and Related Materials- Control and Probe with Light*, **2010**, 135-153. 査読有

4 Hironari Isshiki, Jie Liu, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Shinya Takaishi, Tadahiro Komeda, Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Tris(phthalocyaninato) yttrium Triple-Decker Molecules Deposited on Au(111), *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 12202-12206. 査読有

5 Masahiro Yamashita, Shinya Takaishi, Stabilization of Pd(III) States in Nano-Wire Coordination Complexes, *ChemComm*. **2010**, 46, 4438-4448. 査読有

6 Hironori Ohchi, Kazuyuki Takahashi, Jun-ichi Yamaura, Shinya Takaishi, Hatsumi Mori, Dielectric response of novel one-dimensional hydrogen-bonded molecular crystal $[\text{4,6-dmpH}][\text{Hca}]$, *Physica B*, **2010**, 405, S341-343. 査読有

7 Takashi Kajiwara, Hiroki Tanaka, Motohiro Nakano, Shinya Takaishi, Yasuhiro Nakazawa, Masahiro Yamashita, Single-Chain Magnets Constructed by Using the Strict Orthogonality of Easy-Planes: Use of Structural Flexibility to Control the Magnetic Properties, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8358-8370. 査読有

8 Hironari Isshiki, Jie Liu, Keiichi Kato,

Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Shinya Takaishi, Tadahiro Komeda, Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Tris(phthalocyaninato)yttrium Triple-Decker Molecules Deposited on Au(111), *Japanese J. Applied Phys.* **2010**, 49, 08LB11. 査読有

9 Natsuko Motokawa, Satoshi Matsunaga, Shinya Takaishi, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Kim R. Dunbar, Reversible Magnetism between an Antiferromagnet and a Ferromagnet Related to Solvation/Desolvation in a Robust Layered [Ru₂]₂ TCNQ Charge-Transfer System, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11943-11951. 査読有

10 Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Kohei Takahashi, Shinya Takaishi and Masahiro Yamashita, Structural Design of Easy-axis Magnetic Anisotropy and Determination of Anisotropic Parameters of Ln(III)-Cu(II) Single-Molecule Magnets, *Chem. Euro. J.*, **2010**, 17, 196-205. 査読有

11 Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Direct Synthesis and Crystal Structure of Dehydrated State in Vapochromic MMX-type Quasi-One-Dimensional Iodide-Bridged Platinum Complexes, *Inorg. Organomet. Polym.*, **2009**, 19, 85-90. 査読有

12 Hideo Kishida, Takafumi Ito, Arao Nakamura, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Current oscillation originating from negative differential resistance in one-dimensional halogen-bridged nickel compounds, *J. Appl. Phys.*, **2009**, 15, 7446-7451. 査読有

13 Yan Feng Zhang, Hironari Isshiki, Keiichi Katoh, Yusuke Yoshida, Masahiro Yamashita, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Takashi Kajiwara, Shinya Takaishi, Tadahiro Komeda, Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Bis(phthalocyaninato)yttrium Growth on Au(111): From Individual Molecules to Two-Dimensional Domains, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 9826-9830. 査読有

14 Takashi Kajiwara, Kohei Takahashi, Hiraizumi Tomonari, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Structural correlations between the crystal field and magnetic anisotropy of Ln-Cu single-molecule magnets, *CrystEngComm*, **2009**,

11, 2110-2116. 査読有

15 Takashi Kajiwara, Kohei Takahashi, Tomonari Hiraizumi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Coordination enhancement of single-molecule magnet behavior of Tb(III)-Cu(II) dinuclear systems, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1860-1863. 査読有

16 K. Kimura, Hiroyuki Matsuzaki, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroshi Okamoto, Ultrafast photoinduced transitions in charge density wave, Mott insulator, and metallic phases of an iodine-bridged platinum compound, *Physical Review B*, **2009**, 79, 075116:1-5. 査読有

17 Shoichi Tao, Tatuo Miyagoe, Hiroyuki Matsuzaki, Hideki Ohtsu, Miki Hasegawa, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroshi Okamoto, Ultrafast optical responses in one-dimensional Mott insulators of halogen-bridged Ni compounds, *Journal of Physics: Conference Series*, **2009**, 148, 012011:1-3. 査読有

18 Shinya Takaishi, Miyuki Hosoda, Takashi, Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Yasuyuki Nakanishi, Yasutaka Kitagawa, Kizashi Yamaguchi, Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Electroconductive porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)₂] Composed of Donor and Acceptor Building Units, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9048-9050. 査読有

19 Keiichi Katoh, Yusuke Yoshida, Masahiro Yusuke, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Takashi Kajiwara, Shinya Takashi, Naoto Ishikawa, Hironari Isshiki, Yanfeng Zhang, Tadahiro Komeda, Masakazu Yamagishi, Jun Takeya, Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III) and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9967-9976. 査読有

20 Mari Sasaki, Hashen Wu, Daisuke Kawakami, Shinya Takaishi, Takashi Kajiwara, Hitoshi Miyasaka, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Hideo Kishida, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shi-ichi Kuroda, Effect of an In-Plane Ligand on the Electronic Structures of Bromo-Bridged Nano-Wire Ni-Pd Mixed-Metal Complexes,

[Ni_{1-x}Pd_x(bn)₂Br]Br₂ (bn = 2S,3S-diaminobutane), *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7446-7451. 査読有

21 Eri Hirahara, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Observation of the Properties of a Single Unit of a Limited CDW Structure in a Pt-II/Pt-IV Host-Guest Binary System Based on a Square-Shaped Complex, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 1442-1450. 査読有

[学会発表] (計 6 件)

1 高石慎也, 電荷双安定性に由来する擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の動的挙動創出と可視化, 日本化学会春季年会, 2011,03,26, 神奈川大学 (神奈川)

2 高石慎也, 電荷双安定性に由来する擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の動的挙動創出と可視化, 第 60 回錯体化学討論会, 2010,9,29, 大阪 (大阪)

3 Shinya Takaishi, Jin-peng Li, M. Yamashita, T. Takenobu, Y. Iwasa, Enhancement of Luminescence Intensity in TMPY/Perylene Co-Single Crystal, ICSM2010, 2010,7,6, 京都国際会議場 (京都)

4 高石慎也, 電荷の双安定性を利用した配位高分子の機能化, 日本化学会春季年会シンポジウム, 2010,3,26, 近畿大学

5 高石慎也・細田深雪・山下正廣, CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF CONDUCTIVE METAL-ORGANIC FRAMEWORK, Cu[Cu(pdt)₂], 第 2 回アジア錯体化学会議 (ACCC2009), 2009,11,2, 南京(中国)

6 高石慎也, 酸化状態の双安定性を利用した配位高分子の機能化化学系学協会東北大会2009,9,20, 日本大学郡山キャンパス(郡山)

[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 :
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・助教

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 :