

# 電荷の双安定性を利用した配位高分子の機能化

(東北大学大学院理学研究科) 高石 慎也

電子が持つ自由度にはスピンの自由度と電荷の自由度があると言われている。分子性固体を対象とする合成化学者にとって、これらの制御とは、構成要素である分子が持つスピン多重度と HOMO-LUMO 準位、すなわち酸化・還元電位をコントロールすることに対応すると思われる。しかしながら、固体中で電子物性や電子機能性を発現するにはこれだけでは不十分で、分子間の相互作用(軌道の重なり)をコントロールすることが重要であることはいうまでもない。これまでも、これらをコントロールすることで数多くの興味深い物性を示す化合物が合成されてきた。しかしながら、伝導性に関しては、構成要素である分子の開発に多くの労力が割かれ、分子間相互作用に関しては、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用や、S...S 接触を利用しているものの、分子のパッキングについては未だ偶発性に頼っているのが現状である。我々は、分子間相互作用として、より予測可能な配位結合を導入することで、積極的に空間自由度を活用し、スピン・電荷・空間(特に電荷と空間)の自由度を併せ持ち、さらに相乗的に働く系の構築を目的としている。そのような目的に基づき、本研究会では、以下に示す2つの研究内容について発表する。

## 1. 多孔性配位高分子への電気伝導性の付与

多孔性配位高分子は近年、気体吸蔵、分離、あるいは触媒といった幅広い分野において応用が期待されている化合物群である。しかしながら、電気伝導性という観点から多孔性配位高分子が研究された例はほとんどない。なぜなら、伝導性の獲得には分子を密にパッキングさせたほうが有利であるが、一方で、多孔性を持たせるには分子を疎にパッキングする必要があるため、これらを両立するのは非常に困難であるためであると思われる。

われわれは多孔性配位高分子のビルディングユニットに電子ドナー( $\text{Cu}^+$ )と電子アクセプター( $[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ ; (pdt= 2,3-pyrazine dithiolate)を用い、ることにより電気伝導性を有する多孔性配位高分子  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  を合成した。<sup>1</sup>

Fig. 1 に  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  の結晶構造を示す。  $\text{Cu}(\text{pdt})_2$  ユニットの窒素原子が Cu イオンに配位結合し、グリッド状に集積化し、 $3.4 \text{ \AA} \times 3.4 \text{ \AA}$  の一次元マイクロ孔を有することが明らかとなった。こ

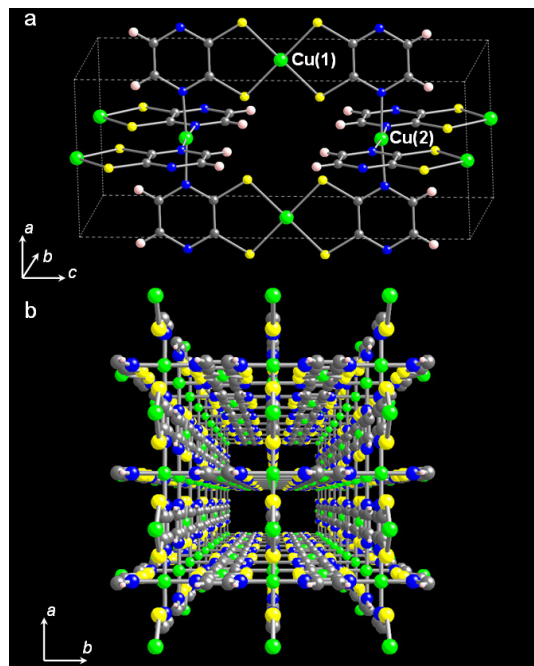


Fig. 1  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  の結晶構造

の錯体は室温で約  $1 \times 10^3 \Omega \text{cm}$  程度の電気伝導性を示した。本錯体の Cu イオンとともに  $2+$  であった。詳細については当日発表する。

## 2. CDW-MH 相転移を示すハロゲン架橋金属錯体の開発

擬一次元ハロゲン架橋錯体は大きな電荷移動吸収、高次の共鳴ラマン散乱、大きな Stokes シフトを伴う発光、など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、現在までに 300 種類以上の化合物が合成されているが、例外なく、Ni 錯体は  $\text{Ni}^{\text{III}}$  の Mott-Hubbard(MH)状態、Pd 錯体は  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{IV}}$  の電荷密度波(CDW)状態をとり、単一化合物で、両状態を取る化合物はなかった。われわれは最近、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、Pd-Br 錯体において、初めて CDW-MH 相転移を観測することに成功した。<sup>2</sup>

Fig. 2 に  $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2$  の 293 K における結晶構造を示す。この錯体は、三次元的に秩序化した CDW 状態を有しており、 $ab$  面内では CDW は逆位相に秩序化している。Pd-Pd 間平均距離は、約 5.31 Å である。この錯体の一次元鎖方向の平均 Pd-Pd 間距離は、温度減少とともに急激に減少し、室温から 100 K の間で約 2% の減少が観測された(Fig. 3)。また、

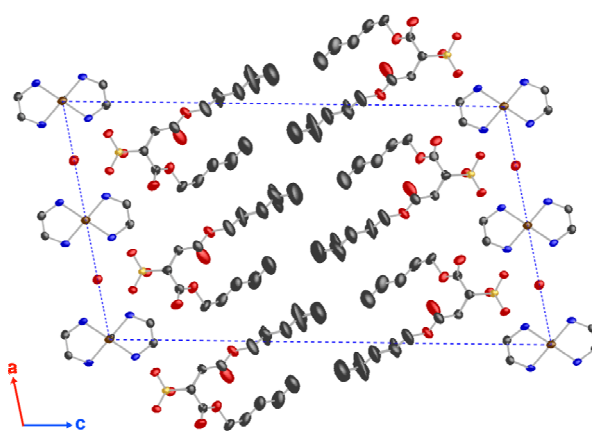


Fig. 2  $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2$  の結晶構造(293 K)

約 200 K にヒステリシスを伴う Pd-Pd 間距離の不連続が観測された。150 K において、結晶構造解析を行ったところ、2 倍周期構造に起因する超格子反射が消失し、すべての Pd が等価な、単周期構造が得られた。この結果は、約 200 K 付近で CDW 状態から、MH 状態へ相転移していることを示唆している。光学反射スペクトル、電気伝導度測定などの結果については当日報告する。

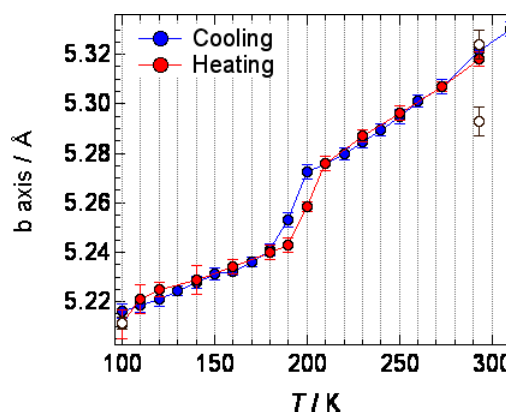


Fig. 3  $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2$  の平均 Pd-Pd 距離の温度依存性

### 【文献】

- (1) Shinya Takaishi, Miyuki Hosoda, Takashi, Kajiura, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Yasuyuki Nakanishi, Yasutaka Kitagawa, Kizashi Yamaguchi, Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048-9050.
- (2) Shinya Takaishi, Mitsuhiro Takamura, Takashi Kajiura, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, Muneaki Iwata, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, Hiroyuki Nishikawa, Hiroki Oshio, Kenichi Kato, Masaki Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12080-12084.