

二核錯体により構築された水素結合型固体の物性

(京大院・理¹, JASRI², 関西学院大院・理工³, CREST⁴)○林 幹大¹, 大坪 主弥¹, 前里 光彦¹, 杉本 邦久², 藤原 明比古³, 北川 宏^{1,4}Physical properties of a hydrogen bonded molecular solid
based on a bimetal complex(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹, JASRI/SPRING-8², Graduate school of Science and technology, Kwansai Univ.³, JST-CREST⁴)○Mikihiro HAYASHI¹, Kazuya OTSUBO¹, Mitsuhiro MAESATO¹, Kunihiro SUGIMOTO², Akihiko FUJIWARA³, Hiroshi KITAGAWA^{1,4}

【序論】二核金属錯体は、その多段階酸化還元活性な性質に基づく特異な電子状態、磁性、触媒活性などを示すため、分子性材料として活発に研究されている。なかでも、ノンイソセントな性質を持つ配位子の導入は二核錯体をより機能化し、複雑なレドックスを示す電子状態を与える。特に、電子供与部位 (D) と電子受容部位 (A) からなる D-A-D 型 (又は A-D-A 型) の電子状態を有す錯体の創製は重用であり、狭い HOMO-LUMO のエネルギーギャップや柔軟な酸化還元挙動から、光電変換系材料や分子エレクトロニクスデバイスなどへの応用が期待される。また、平面かつ直線型の D-A-D 分子は双極子が分子内で相殺され、固体中で一様に整列し、D と A を空間的に分離積層型に配置することが期待される。(図 1a) このような分子性固体は高いキャリア移動を示すことが予想されるが、既存の D-A-D 分子では分子内電荷移動の寄与 ($D-A-D \leftrightarrow D^{\delta+}-A^{\delta-}-D \leftrightarrow D-A^{\delta-}-D^{\delta+}$) が小さいため、実現されていない。⁽¹⁾

水素結合は、例えば高プロトン伝導やプロトン共役電子移動 (PCET) など、機能化されたネットワークを与える相互作用である。その機能はプロトン供与部位 (D) と受容部位 (A) の組み合わせにより支配される。特に、化学的かつ電氣的に同様な部位で構成された水素結合 ($D \cdots D$ 又は $A \cdots A$) は、共有結合性を帯び、生体内での PCET を利用した酵素反応や、有機伝導体における有機ラジカル間の電荷の非局在化など、興味深い現象が報告されている。⁽²⁾ そこで、本研究では、 $D \cdots D$ 型の水素結合を導入した D-A-D 型の二核錯体の電気伝導を中心とした物性測定と、キャリア生成機構の解明を目的とした。

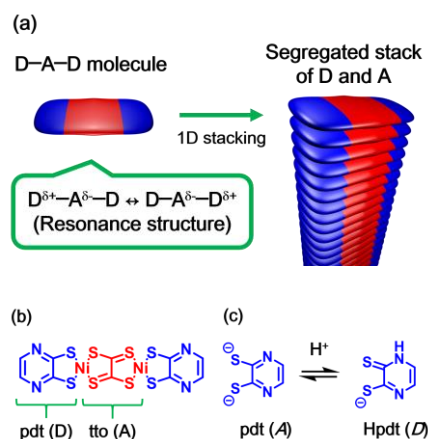


図 1 (a) 概念図 (b) 錯体 1 (c) pdt 配位子におけるプロトン脱着反応

【結果と考察】本研究では、対象の二核錯体として、両末端をピラジンジチオラート (pdt) 配位子でキャップしたテトラチオオキサレート (tto) 架橋ニッケル二核錯体 (錯体 1) を用いた。当研究室では、tto 骨格が強い電子受容能 (A) を示す最小のノンイノセントな架橋配位子であり、それ故に錯体 1 はコンパクトで平面性が高く、狭い HOMO-LUMO ギャップ (1.19 eV) を持つ D-A-D 分子であることを明らかにしている。(図 1b) また、錯体 1 の末端 pdt 部位は電子供与部位 (D) であると同時にプロトン供与、受容部位 (Dかつ A) でもある。(図 1c) 錯体 1 はプロトン付加反応を経て単一成分の錯体 $1H_2$ として自己集積し、その構造は 1 次元の D-A-D 積層カラムと、それに垂直な 2 次元の $D \cdots D$ 型水素結合ネットワークから成る事を単結晶 X 線構造解析により確認した。(図 2a) 圧縮ペレットによる錯体 $1H_2$ の電気抵抗率測定から、半導体的な電気伝導挙動 ($9.1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$ (rt), 0.3 eV) を観測した。X 線光電子分光測定により、錯体 $1H_2$ の tto 部位に由来するスペクトル (Ni2p, S2p) は錯体 1 のそれと比較して低エネルギーシフトを示し、自己集積による僅かな分子内電荷移動が示唆される。また、高圧化 ($\sim 8.8 \text{ GPa}$) における錯体 $1H_2$ の電気抵抗率は大きな減少 ($6.3 \Omega \text{ cm}^{-1}$ (rt), 0.1 eV) を示した。(図 2b) 加圧による錯体 $1H_2$ のラマンスペクトルの変化を観測すると、 $D \cdots D$ 型水素結合に関連する分子振動の明瞭なブロードニングに加え、 1100 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 辺りのピークの増大を確認した。(図 2c) これら分子振動のエネルギー変化から、高圧下では $D \cdots D$ 型水素結合様式の変化を伴う特異な電子状態が発現し、強い分子内電荷移動の寄与を得たと考えられる。詳細な機構は当日議論する予定である。

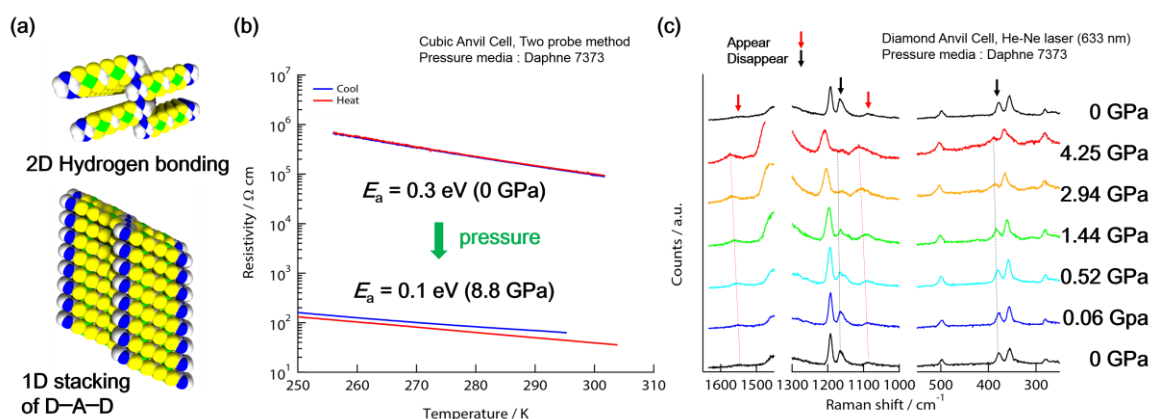


図 2 (a) 錯体 $1H_2$ の結晶構造 (b) 錯体 $1H_2$ の常圧下と高圧下の電気伝導挙動 (c) 錯体 $1H_2$ のラマンスペクトルの圧力応答

【参考文献】 (1) (a) J. Y. Becker *et al.* *J. Org. Chem.* **53**, 1689 (1988). (b) F. Dumur, *et al.* *J. Org. Chem.* **69**, 2164 (2004). (2) (a) W. W. Cleland, *et al.* *Science*, **264**, 1887 (1994). (b) A. Ueda, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014).