

Academic Program [Oral A] | 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏠 F1234(1234, Bldg. 12 [3F])

## [F1234-2pm] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Kazuhiro Uemura, Mikihiro Hayashi

### 🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[F1234-2pm-01]

Ion-Conductive Property of a Metal–Organic Framework Including Tetravalent Ions

○Mitsuki Kabaya<sup>1</sup>, Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup> (1. Tokyo Univ. of Sci.)

### 🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[F1234-2pm-02]

Synthesis and Ionic Conductivity of a Crystalline Anionic Metal–Organic Framework Including Magnesium Ions

○Shintaro Niwa<sup>1</sup>, Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup> (1. Tokyo Univ. of Sci.)

### 🇬🇧 English

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[F1234-2pm-03]

Synthesis of Hydrophobic Metal–Organic Frameworks for Proton Conduction

○Tuo Di<sup>1</sup>, Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

### 🇬🇧 English

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[F1234-2pm-04]

Synthesis and Proton Conductivity of Paddlewheel-type Dinuclear Platinum(III) Complex

○Penghao Wang<sup>1</sup>, Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup> (1. Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.)

### 🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[F1234-2pm-05]

Crystal and electronic structures of platinum and rhodium dinuclear complexes containing different halide ions

○Kazuhiro Uemura<sup>1</sup> (1. Faculty of Engineering, Gifu Univ.)

### 🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[F1234-2pm-06]

Structures and Electronic Properties of Paddlewheel-type Dinuclear Complexes with 2-Pyrenecarboxylate Bridging Ligands

○Ren Takaki<sup>1</sup>, Jenny Pirillo<sup>1</sup>, Liyuan Qu<sup>1</sup>, Shinpei Kusaka<sup>1</sup>, Yuh Hijikata<sup>1</sup>, Hiroaki Iguchi<sup>1</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>1</sup> (1. Nagoya Univ.)

### 🇯🇵 Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[F1234-2pm-07]

## Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers with Silver–Sulfur Network and Hydrophilic Chains

○Satori Fukuta<sup>1</sup>, Ryohei Akiyoshi<sup>1</sup>, Akinori Saeki<sup>2</sup>, Takanori Nakane<sup>2</sup>, Akihiro Kawamoto<sup>2</sup>, Genji Kurisu<sup>2</sup>, Daisuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kwansei Gakuin University, 2. Osaka University)

---

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[F1234-2pm-08]

## Synthesis of Semiconductive Coordination Polymers with Lead(II)-Sulfur Network and Substituent Effect

○Miyu Inoue<sup>1</sup>, Ryohei Akiyoshi<sup>1</sup>, Akinori Saeki<sup>2</sup>, Daisuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kwansei Gakuin University, 2. Osaka University)

---

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

Break

---

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[F1234-2pm-09]

## Conductance Measurements of Platinum Complex-Based Stacked Junctions

○Yuya Tanaka<sup>1</sup>, Kanji Homma<sup>2</sup>, Satoshi Kaneko<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>3</sup>, Tatsuhiko Ohto<sup>4</sup>, Tomoaki Nishion<sup>2</sup>, Michito Yoshizawa<sup>1</sup> (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech, 2. Sch. Sci., Tokyo Tech, 3. SANKEN, Osaka Univ., 4. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.)

---

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[F1234-2pm-10]

## Photocatalytic properties of sulfur-containing semiconducting coordination polymers

○Ayane Nishigaki<sup>1</sup>, Ryohei Akiyoshi<sup>1</sup>, Daisuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kwansei Gakuin University)

---

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[F1234-2pm-11]

## Gas Adsorption Properties of Porous Molecular Conductor with Three-Dimensional Coordination Network

○Umi Oka<sup>1</sup>, Jenny Pirillo<sup>1</sup>, Liyuan Qu<sup>1</sup>, Shinpei Kusaka<sup>1</sup>, Yuh Hijikata<sup>1</sup>, Hiroaki Iguchi<sup>1</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>1</sup> (1. Nagoya Univ.)

---

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[F1234-2pm-12]

## Synthesis and Electrochromic Properties of Coordination-Polymer Thin Films Prepared from Trinuclear Ruthenium Clusters and Pyrazine Derivatives

○Takanori Hoshio<sup>1</sup>, Naoki Shimomoto<sup>1</sup>, Yoshiki Ozawa<sup>1</sup>, Masaaki Abe<sup>1</sup> (1. Univ. of Hyogo)

---

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[F1234-2pm-13]

## Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Lead(II) Semiconductive Coordination Polymers with Long Alkyl Chain

○Shunya Takamura<sup>1</sup>, Ryohei Akiyoshi<sup>1</sup>, Saeki Akinori<sup>2</sup>, Daisuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kwansei Gakuin University, 2. University of Osaka)

---

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[F1234-2pm-14]

Thermal Conductivity of Nanoporous Metal Complexes Showing Crystal-to-Amorphous Transition

○Motoki Yoshimura<sup>1</sup>, Jenny Pirillo<sup>2</sup>, Liyuan Qu<sup>2</sup>, Shinpei Kusaka<sup>2</sup>, Yu Hijikata<sup>2</sup>, Hiroaki Iguchi<sup>2</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>2</sup> (1. Nagoya Univ., 2. Nagoya Univ.)

---

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[F1234-2pm-15]

Synthesis and Glassy Properties of One-Dimensional Copper(I) Semiconductive Coordination Polymers

○Kanaha Kitano<sup>1</sup>, Ryohei Akiyoshi<sup>1</sup>, Akinori Saeki<sup>2</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>1</sup>, Daisuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kwansei Gakuin University, 2. University of Osaka)

---

## 四価金属イオンを包接した配位高分子のイオン伝導特性

(東理大<sup>1)</sup>) ○蒲谷 弥希<sup>1</sup>・貞清 正彰<sup>1</sup>

Ion-Conductive Property of a Metal–Organic Framework Including Tetravalent Ions (<sup>1</sup>Tokyo University of Science) ○Mitsuki Kabaya,<sup>1</sup> Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup>

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids constructed through self-assembly of metal ions and organic ligands, and have attracted much attention as a new class of solid-state ion conductors. Although ionic conduction of tetravalent metal ion is expected to be impossible in solid at room temperature, we tried to explore the possibility of creation of novel tetravalent ion conductors using MOFs as the ion-conductive pathways. In this study, we selected hafnium (IV) triflate  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$  as the ionic carriers and MOF-808 as the mother framework. We synthesized  $\text{MOF-808} \supset \{\text{Hf}(\text{OTf})_4\}_x$  and characterized the prepared samples by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption isotherms measurements and ICP-AES measurements. The ionic conductivity of  $\text{MOF-808} \supset \{\text{Hf}(\text{OTf})_4\}_x$  was also evaluated through alternating current impedance method under dry nitrogen or the presence of guest vapors.

**Keywords :** Metal–organic framework; Tetravalent ions; Ionic conductor

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集積することによって形成される多孔質固体である。特に近年では、配位高分子のナノ細孔を利用した新たな固体イオン伝導体の研究が盛んに行われている。室温における固体中での高イオン伝導は、二価以下の価数のイオンについては多数報告されている一方で、四価金属イオンの固体中でのイオン伝導は高温でのみ可能であり、室温における高イオン伝導は困難であると考えられている<sup>1)</sup>。本研究では配位高分子のナノ細孔をイオン伝導の経路として利用することにより、室温において高イオン伝導を示す四価金属イオン伝導体を創出する可能性について検討するため、四価金属イオンを細孔内に包接した配位高分子を合成し、そのイオン伝導特性を評価した。

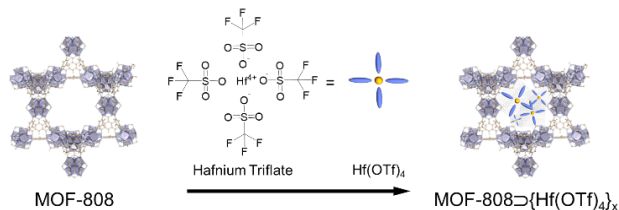


図 1.  $\text{MOF-808} \supset \{\text{Hf}(\text{OTf})_4\}_x$  の合成の概念図

包接する四価金属イオンとしてハフニウム(IV)トリフレート  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$  を選定し、それらに耐性のある母骨格として MOF-808 を選定した。MOF-808 を既報<sup>2)</sup>に従い合成し、 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$  を包接した試料  $\text{MOF-808} \supset \{\text{Hf}(\text{OTf})_4\}_x$  を合成した(図 1)。得られた試料は、粉末 X 線回折測定、窒素吸着等温線測定、および誘導結合プラズマ発光分光測定により同定し、包接する  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$  の最大量を決定した。最大のキャリア濃度を有する試料を用いて窒素流通下およびゲスト分子存在下における交流インピーダンス測定を行い、そのイオン伝導特性を評価した。

1) N. Imanaka, et al., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4481–4483.

2) H. Furukawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

## イオン交換によりマグネシウムイオンを導入した結晶性アニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性

(東理大<sup>1)</sup>) ○丹羽 真太郎<sup>1</sup>・貞清 正彰<sup>1</sup>

Synthesis and Ionic Conductivity of a Crystalline Anionic Metal–Organic Framework Including Magnesium Ions (<sup>1</sup>Tokyo University of Science) ○Shintaro Niwa,<sup>1</sup> Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup>

Porous metal–organic frameworks (MOFs) have been developed as ionic conductors because of their pores which act as ion-conducting pathways. We have focused on creating magnesium ion ( $\text{Mg}^{2+}$ )-conductive MOFs which are expected to be applied for next generation secondary batteries. We reported a  $\text{Mg}^{2+}$ -conductive anionic MOF, MOF-688-Mg, which was prepared by introduction of  $\text{Mg}^{2+}$  as a counter cation into its pores through ion exchange. However, MOF-688-Mg has low crystallinity. In this study, we selected a robust anionic MOF, SU-102, as the mother framework and synthesized a  $\text{Mg}^{2+}$ -containing MOF with high crystallinity (SU-102-Mg). It showed high ionic conductivity of around  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature.

**Keywords :** Metal–organic framework; Magnesium ion; Ionic conductor

配位高分子(PCP または MOF)は金属イオンと架橋配位子からなる多孔質結晶性固体である。MOF の細孔はイオン伝導経路として適しているため、イオン伝導性 MOF の研究は盛んに行われている。我々は次世代二次電池の電解質としても重要であり、報告例の少ないマグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )伝導体の創製を指向して研究を行っている。これまでに我々は、アニオン性 MOF の細孔内に  $\text{Mg}^{2+}$  のみを導入した MOF-688-Mg を合成し、そのイオン伝導度はアセトニトリル蒸気下において室温で  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度に達することを報告した<sup>1)</sup>。しかしながら、MOF-688-Mg は非晶質であり、優れたイオン伝導経路が実現できていない可能性が考えられた。そこで本研究では、より堅牢な構造をもつアニオン性 MOF である SU-102 を母骨格として選定することでさらなる  $\text{Mg}^{2+}$  伝導性の向上を目的とした<sup>2)</sup>。既報に従い、SU-102 を合成し、得られた試料を  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  (TFSI<sup>-</sup> = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)のアセトニトリル溶液に浸漬させることで  $\text{Mg}^{2+}$  を SU-102 の細孔内にイオン交換により導入し、SU-102-Mg を合成した。粉末 X 線回折(XRPD)測定の結果から SU-102-Mg はイオン交換後も高い結晶性を保っていることが明らかになった(図 1)。核磁気共鳴法(<sup>1</sup>H-NMR)及び誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)によりイオン交換が化学量論的に進行したことを確認し、先行研究<sup>1)</sup>と同様に有機溶媒蒸気下におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した。その結果、SU-102-Mg はアセトニトリル下において室温で  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度のイオン伝導度を示すことが明らかとなった。この結果から、ゲスト分子存在下においてもアニオン性骨格と  $\text{Mg}^{2+}$  の静電相互作用が強く、アニオン性 MOF ではイオン伝導度が比較的低い傾向にあることが示唆された。

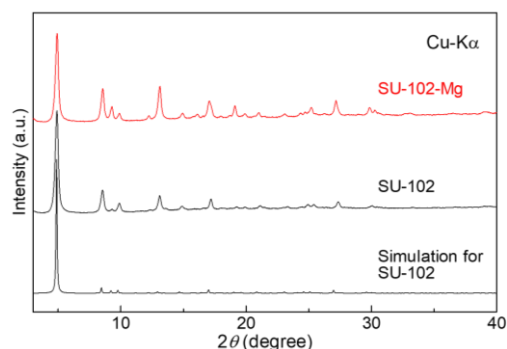


図 1. SU-102-Mg の XRPD パターン

1) S. Niwa, M. Sadakiyo, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 12037–12040.

2) E. S. Grape, A. K. Inge, et al., *Nat. Water* **2023**, 1, 433–442.

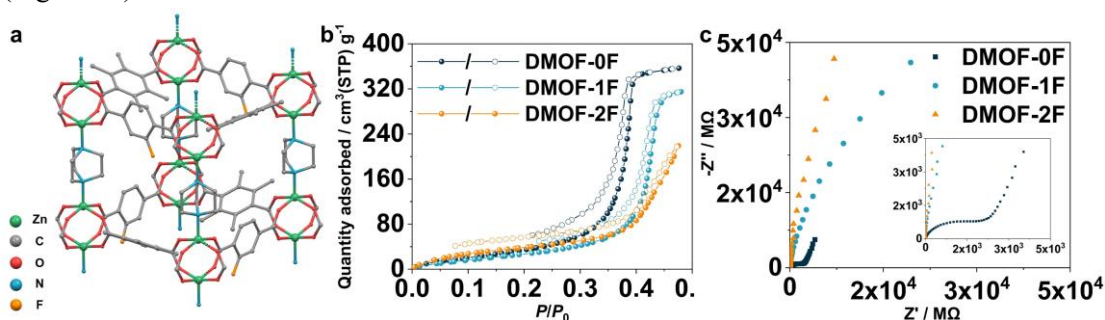
## Synthesis of Hydrophobic Metal-Organic Frameworks for Proton Conduction

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University) ○ Tuo Di,<sup>1</sup> Yukihiro Yoshida,<sup>1</sup> Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

**Keywords:** Metal–organic framework; Proton conduction; Hydrophobic framework

Whereas proton conduction in hydrophilic environment has been thoroughly investigated in past years, the effect of hydrophobicity on proton conduction remains obscure. A recent paper demonstrated that, although stable water clusters cannot be formed in hydrophobic channels, the hydrophobic channels can facilitate the fast diffusion of water by a virtue of unique arrangements under hydrophobic interactions.<sup>1</sup> In this study, a series of isoreticular metal-organic frameworks (MOFs),  $\text{Zn}_2(\text{BDC-F}_x)(\text{tmBDC})(\text{DABCO})$  ( $\text{BDC}^{2-}$ : terephthalate;  $\text{tmBDC}^{2-}$ : tetramethylterephthalate;  $\text{DABCO}$ : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) coined as **DMOF-0F** ( $x = 0$ ), **DMOF-1F** ( $x = 1$ ), and **DMOF-2F** ( $x = 2$ ) with 1D square channels having different hydrophilicity/hydrophobicity, were synthesized to clarify the correlation between proton conduction behavior and hydrophobicity.

Three above-mentioned MOFs, which were prepared by a solvothermal method, have isomorphous structures. The 2D square grids were constructed by bridging Zn dimers with bis-bidentate 2-fluoro-BDC ligands in a square-planar geometry in the *ab* plane. The paddlewheel units are connected by nitrogen atoms of DABCO molecules along the *c*-axis, thereby expanding to the 3D network structure (Figure 1a). Different hydrophobic channels while keeping the channel structure unchanged can be acquired by varying the number of F atoms on the ligands. It is possible that the structural features lead to a different water network manner from those of reported MOFs. Water vapor sorption measurements showed a gradual decrease in water uptake with the increase in the number of F atoms on the ligands (Figure 1b), which is an increase in framework hydrophobicity. In relation, the MOFs with a higher number of F atoms showed a lower proton conductivity under a given temperature and relative humidity (Figure 1c).



**Figure 1.** (a) Framework structure of **DMOF-1F**, where hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Water vapor sorption isotherms of three MOFs. (c) Nyquist plots of three MOFs at 45 °C and 50% RH.

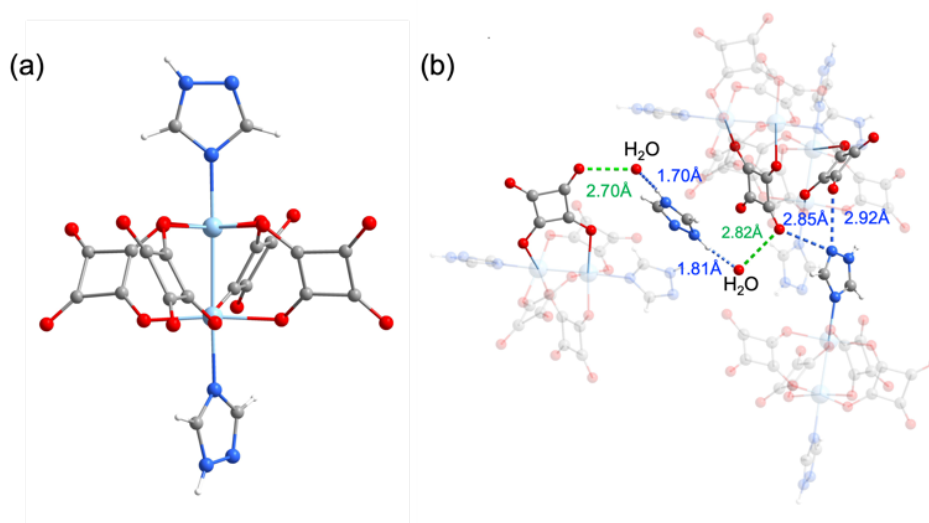
1) Y. Itoh *et al.*, *Science* **2022**, 376, 738.

## Synthesis and Proton Conductivity of Paddlewheel-Type Dinuclear Platinum(III) Complexes

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University) ○Penghao Wang,<sup>1</sup> Yukihiro Yoshida,<sup>1</sup> Hiroshi Kitagawa<sup>1</sup>

**Keywords:** Platinum complex, Dimer structure, Proton conductivity

Pt-based paddlewheel unit is well known by its potential to have various valence state of Pt ions. If basic ligands that can serve as a proton hopping site coordinate to the Pt ions, the change in the valence state possibly affects the basic ability of the ligands to control the proton migration in the solid. In this study, the paddlewheel-type Pt(III) complex anion with squarate ( $\text{sq}^{2-}$ ) ligands ( $\text{p}K_{\text{a}2}$  of  $\text{H}_2\text{sq}$ : 3.5; Fig. 1a) was combined with a protonated 1,2,4-triazolium (Htrz) cation ( $\text{p}K_{\text{a}}$  = 2.5) as a proton source;  $(\text{Htrz})_2[\text{Pt}_2(\text{sq})_4(\text{trz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{sq})_4(\text{trz})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Single-crystal X-ray structure analyses revealed that both complexes involved paddlewheel-type Pt dimer units, in which the valence state of Pt ions was estimated to be +3 based on XPS analyses. Proton conductivity of **1** under a certain condition was significantly higher than that of **2** because of the continuous hydrogen bond pathway including the Htrz cations (Fig. 1b); for example,  $\sigma = 1.00 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  for **1** and  $8.53 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  for **2** at 25 °C and 98% RH. This result indicates that the protonated triazolium cation has a great ability to form an infinite hydrogen bond pathway for enhancing the proton conductivity. The proton conductivity of **1** under 98% RH is more than 5 orders magnitude higher than that under 30% RH at 25 °C, while the corresponding increase of **2** is only about  $10^2$  times. Although there is a large difference in proton conductivity, both showed comparable activation energies under 98% RH ( $E_{\text{a}} = 0.64 \text{ eV}$  for **1** and 0.61 eV for **2**). The high  $E_{\text{a}}$  values may be associated with the possible inclusion of proton tautomeric process in the proton migration.



**Figure 1.** (a) Pt-based paddlewheel structure of **1**. (b) Hydrogen bond pathway composed of squarate, triazole, water, and triazolium cations in **1**. Atoms color: C, gray; H, white; N, blue; O, red; Pt, cyan. The green and blue dotted lines represent O...O and O...N hydrogen bonds.



## ハライドイオンの異なる白金-ロジウム複核錯体の結晶および電子構造

(岐阜大工<sup>1)</sup>) ○植村 一広<sup>1</sup>

Crystal and electronic structures of platinum and rhodium dinuclear complexes containing different halide ions (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Kazuhiro Uemura<sup>1</sup>

[PtRhX<sub>3</sub>(en)(piam)<sub>2</sub>] (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, or I<sup>-</sup>, en = ethylenediamine, piam = pivalamidate) has dinuclear structure where platinum and rhodium atoms are bridged by two piam ligands, and rhodium is axially and equatorially coordinated by three halide ions. Single-crystal X-ray analyses revealed that Pt–Rh and Rh–X distances in I<sup>-</sup> coordinated complex are longer than those in Cl<sup>-</sup> coordinated one. The electronic structures will also be shown, discussing the crystal structures, DFT calculations, absorption spectra, and cyclic voltammetry.

**Keywords :** Dinuclear complex; Hetero-metal; Electronic structure; Electrolytic spectra

これまで、合成に成功している白金-ロジウム複核錯体の[PtRhCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(piam)<sub>2</sub>] (piam = pivalamidate) は、白金とロジウムが2つのピバロアミデートによって架橋された構造をとる(図1)<sup>1)</sup>。形式的な金属酸化数はPt(+2)–Rh(+3)で、両金属 d<sup>2</sup> 軌道による σ\* 軌道に LUMO をもち、配位子を変えて電子構造および多核化形成能をコントロールできる。例えば、PPh<sub>3</sub> を加えると、ロジウムのアキシャル位に配位し、[PtRhCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(piam)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> となり、平面性の[MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> と、Ph–Pt–M–Pt–Rh と金属結合で一次元伸長化できる<sup>2)</sup>。本研究では、[PtRhCl<sub>3</sub>(en)(piam)<sub>2</sub>] (**1**, en = ethylenediamine) の3つのCl<sup>-</sup>を、Br<sup>-</sup>もしくはI<sup>-</sup>と変え、電子構造および酸化還元能を追跡した。

既報<sup>1)</sup>に基づき、**1** を合成した。**1** を MeCN 中、3 等量の AgNO<sub>3</sub> と一晩攪拌し、析出した白色粉末を除去後、KBr もしくは KI を加えて、[PtRhBr<sub>3</sub>(en)(piam)<sub>2</sub>] (**2**) と [PtRhI<sub>3</sub>(en)(piam)<sub>2</sub>] (**3**) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**2** と **3** は複核構造を維持し、ロジウムには3つのBr<sup>-</sup>もしくはI<sup>-</sup>が配位していることがわかった(図1)。Pt–Rh 間距離は、**1**: 2.5717(6)、2.5830(6) Å、**2**: 2.5907(10) Å、**3**: 2.6473(16) Å であり、ロジウムとハライドイオンの結合距離も、**1** < **2** < **3** であった。MeCN 中での紫外可視吸収スペクトルは、**1** < **2** < **3** と長波長シフトしていた。当日は、DFT 計算と酸化還元挙動の結果についても発表する予定である。

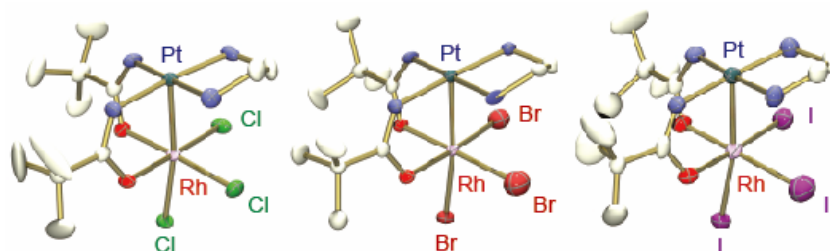


図 1. **1** (左)、**2** (中央)、**3** (右) の複核構造.

1) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 809. 2) *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202204057.



## 2-ピレンカルボン酸架橋パドルホイール型二核錯体の構造と電子物性

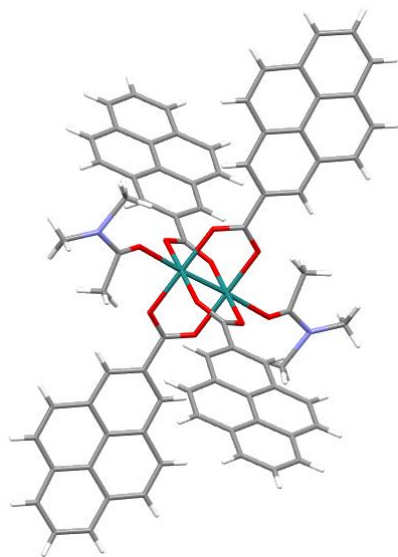
(名大院工) ○高木 恋・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Structures and Electronic Properties of Paddlewheel-type Dinuclear Complexes with 2-Pyrenecarboxylate Bridging Ligands (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)  
○Ren Takaki, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

The redox properties of dinuclear ruthenium and rhodium complexes have been widely studied. In addition, some dinuclear rhodium complexes with  $\pi$ -conjugated planar ligands have been known to form porous frameworks in the solid state by stacking interactions between the ligands. In this study, we synthesized dinuclear ruthenium and rhodium complexes bridged by 2-pyrenecarboxylate ligands as large  $\pi$ -conjugated planar moieties. Although the Ruthenium complexes were in the Ru(II,II) oxidation state, where the  $\delta^*$  orbital is doubly occupied, the larger the stacking interaction, the higher the electrical conductivity was. This result suggests that a  $\delta$ - $\pi$  conjugation affects the electrical conductivity.

**Keywords :** Paddle-wheel type complex; Electrical conductivity;  $\pi$ -Stacking; Ruthenium

パドルホイール型二核錯体は2つの金属イオンを4つの配位子が架橋した十字型錯体であり、金属イオンのd軌道同士の相互作用に基づく多様なフロンティア軌道を有する。この錯体はその電子構造に由来した磁性や触媒特性などのユニークな性質を示し、中でもルテニウムやロジウムの二核錯体における中心金属の酸化還元特性は広く研究されている。また、ロジウム二核錯体などでは固体中で $\pi$ 共役平面分子同士の積層相互作用により、多孔性フレームワークが形成されることも知られている<sup>1)</sup>。本研究では、広い $\pi$ 共役平面部位を有する2-ピレンカルボン酸配位子(pyrCOO<sup>-</sup>)で架橋されたルテニウム、ロジウムの二核錯体[M<sub>2</sub>(pyrCOO)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>] (M: Ru, Rh; L: 軸配位した溶媒分子)を合成した(図)。これらの錯体では、 $\delta^*$ 軌道と配位子の $\pi$ 軌道とが相互作用した $\delta$ - $\pi$ 共役に由来する電子物性が発現すると期待されるが、合成されたルテニウム二核錯体の酸化状態はRu(II,II)であり、 $\delta^*$ 軌道は完全に占有されていると考えられる。しかし、ルテニウム錯体のペレット試料の電気伝導度測定を行ったところ、ピレン骨格の積層相互作用が大きいものほど伝導度が高くなる傾向があり、 $\delta$ - $\pi$ 共役が伝導物性に影響を与えている可能性が示唆された。



1) S. Masaoka et al, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 6122

## 銀-硫黄ネットワーク及び親水性側鎖を有する二次元配位高分子の合成と物性評価

(関西学院大理<sup>1</sup>・阪大院工<sup>2</sup>・阪大蛋白研<sup>3</sup>) ○福田 沙取<sup>1</sup>・秋吉 亮平<sup>1</sup>・佐伯 昭紀<sup>2</sup>・中根 崇智<sup>3</sup>・川本 晃大<sup>3</sup>・栗栖 源嗣<sup>3</sup>・田中 大輔<sup>1</sup>

Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers with Silver-Sulfur Network and Hydrophilic Chains (<sup>1</sup>*School of Science, Kwansei Gakuin University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka University*, <sup>3</sup>*Institute for Protein Research, Osaka University*) ○Satori Fukuta,<sup>1</sup> Ryohei Akiyoshi,<sup>1</sup> Akinori Saeki,<sup>2</sup> Takanori Nakane,<sup>3</sup> Akihiro Kawamoto,<sup>3</sup> Genji Kurisu,<sup>3</sup> Tanaka Daisuke,<sup>1</sup>

Sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) have attracted much attention due to their high charge mobility arising from  $(-M-S-)_n$  network. However, typical S-CPs featured a rigid structures with hydrophobicity, thereby restricting processability and application range. In this study, we report semiconductive Ag(I) coordination polymers  $[Ag(MEE)]_n$  and  $[Ag(MEEE)]_n$  (MEE = 2-(2-mercaptoethoxy)ethanol, MEEE = 2-[2-(2-mercaptoethoxy)ethoxy]ethanol) with both inorganic  $(-Ag-S-)_n$  structures and hydrophilic chains. The obtained compounds exhibited photoconductivity originating from the inorganic  $(-Ag-S-)_n$  network and water dispersibility derived from the hydrophilic side chains.

**Keywords :** Coordination Polymer; Semiconductive Property; Ag

硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子 (S-CPs) は、金属-硫黄無機構造に起因する高いキャリア移動特性の発現が期待され、活発に研究が行われている。しかし、既存の S-CPs の大半は、構造が硬くまた疎水性であるため、加工プロセスや応用範囲に制約がある。本研究では、親水性エチレングリコール鎖を有する含硫黄配位子を用いて S-CPs を構築することで、高いキャリア移動特性および構造柔軟性・親水性の両方を有する半導体 S-CPs の合成を目指した。

硝酸銀と 2-(2-メルカプトエトキシ)エタノール (MEE) をアセトニトリル溶媒中で室温攪拌することで白色粉末を得た。得られた粉末は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたマイクロ電子線回折法 (microED) により構造決定した。その結果、Ag-MEE は AgS 一次元鎖構造を形成しており、一次元鎖が Ag-Ag 結合により連結されることで、ac 面に沿った二次元レイヤー構造を形成していた (図 1)。また、時間分解マイクロ波伝導測定 (TRMC) を行ったところ、Ag-MEE は  $\Phi\Sigma\mu_{\max} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示し、光伝導性を示すことが明らかになった。更に、Ag-MEE は水に対して良い分散性を示し、水に分散する二次元半導体配位高分子の合成に成功した。発表当日は、2-[2-(2-メルカプトエトキシ)エトキシ]エタノール (MEEE) を用いて得られた二次元配位高分子 Ag-MEEE についても議論する。

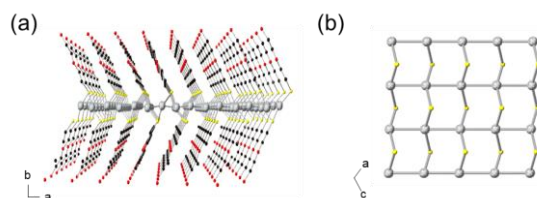


図 1. (a) Ag-MEE の結晶構造, (b) AgS の構造

謝辞: 本研究で使用した MEE と MEEE は旭化学工業株式会社様からご提供をいただきました。ご厚意に感謝申し上げます。

## 鉛-硫黄無機構造を有する半導体配位高分子の系統的な合成と置換基効果

(関西学院大理<sup>1</sup>・阪大院工<sup>2</sup>) ○井上 実優<sup>1</sup>・秋吉 亮平<sup>1</sup>・佐伯 昭紀<sup>1</sup>・田中 大輔<sup>1</sup>  
 Synthesis of Semiconductive Coordination Polymers with Lead(II)-Sulfur Network and Substituent Effect (<sup>1</sup>*School of Science, Kwansei Gakuin University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Miyu Inoue,<sup>1</sup> Ryohei Akiyoshi,<sup>1</sup> Akinori Saeki,<sup>2</sup> Daisuke Tanaka<sup>1</sup>

Sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) with  $(-M-S-)_n$  network have attracted much attention because of their unique optoelectronic properties. In these systems, the dimensionality of inorganic  $(-M-S-)_n$  moieties have a significant influence on the resulting semiconductive properties. In this study, we demonstrated the engineering of  $(-Pb-S-)_n$  dimensionality in Pb(II) S-CPs  $[Pb(p-SPhX)_2]_n$  (HSPH = benzenethiol, X = F, Cl, Br, I) by changing the halogen substituent species employed on HSPH ligands. Among the systematically synthesized Pb(II) S-CPs, **KGF-70** comprising HSPHI ligand exhibit the formation of a two-dimensional architecture with a large band dispersion.

**Keywords :** Coordination Polymer; Lead; Semiconductive Property; Crystal Engineering

硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子 (S-CPs) は、金属-硫黄無機構造に由来する可視光吸収や高いキャリア移動特性を示すため、光触媒や電子デバイス等への応用が期待され活発に研究されている<sup>1)</sup>。特に、S-CPs 中の金属-硫黄無機構造の次元性は、電子物性に大きな影響を及ぼすことが知られている。当研究室では、鉛二価イオンとベンゼンチオール誘導体 (HSPH) から成る S-CPs  $[Pb(SPh)_2]_n$  の系統的な合成に成功しており、置換基の種類や位置が鉛-硫黄無機構造の次元性およびバンドギャップ、キャリア移動特性に強く影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究では、HSPH 骨格に種々のハロゲンを導入することで、次元性変化の支配因子の解明を目指した。特に、 $[Pb(p-SPhX)_2]_n$  (X = F, Cl, Br, I) の組成を有する Pb(II)S-CP を系統的に合成し、結晶構造および半導体特性を評価した。単結晶 X 線構造解析の結果、X = F, Cl, Br では一次元鎖構造、X = I では一次元鎖構造に加えて二次元層状構造を形成しており、置換基の電子求引性が得られる鉛-硫黄無機ネットワークに影響を及ぼすことが示唆された。第一原理計算の結果、二次元層状構造を有する **KGF-70** (X = I) は大きなバンド分散を示し、高いキャリア移動特性の発現が期待される。発表当日は、結晶構造の詳細およびバンドギャップ、キャリア移動特性について議論する。

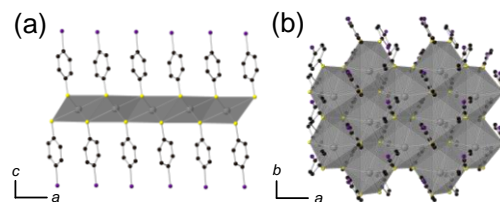


Figure 1. (a)(b) **KGF-70** の単結晶構造

1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.

## 白金錯体スタックジャンクションの電気伝導度計測

(東工大 化生研<sup>1</sup>、東工大 理<sup>2</sup>、阪大 産研<sup>3</sup>、名大 工<sup>4</sup>) ○田中裕也<sup>1</sup>・本間寛治<sup>2</sup>・金子哲<sup>2</sup>・小本祐貴<sup>3</sup>・大戸達彦<sup>4</sup>・西野智昭<sup>2</sup>・吉沢道人<sup>1</sup>

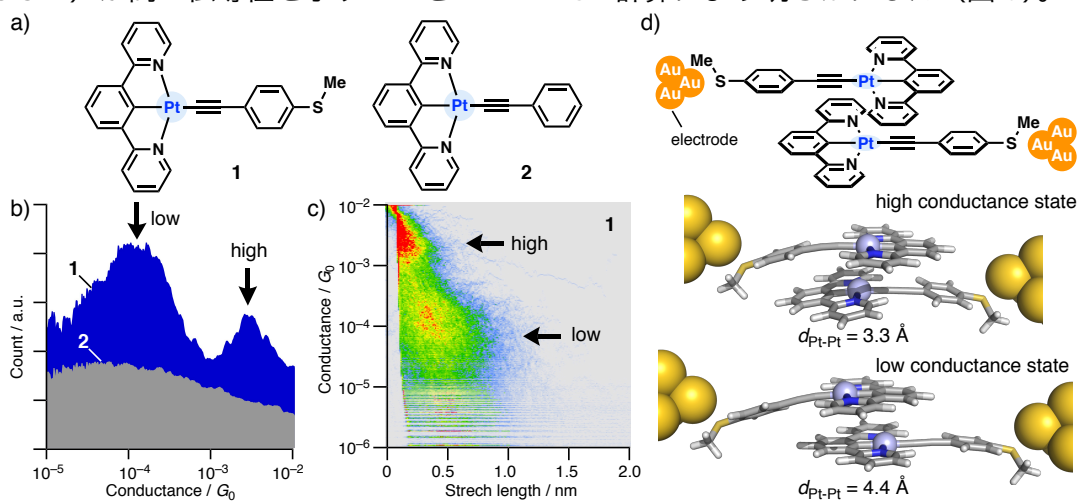
Conductance Measurements of Platinum Complex-Based Stacked Junctions (*Lab. for Chem. & Life Sci. and Sch. Sci., Tokyo Tech, SANKEN, Osaka Univ., Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.*) ○Yuya Tanaka, Kanji Homma, Satoshi Kaneko, Yuki Komoto, Tatsuhiko Ohto, Tomoaki Nishino, Michito Yoshizawa

In this study, we report electrical conductance measurements of a novel square-planar platinum(II) complex featuring a thioether group. Two distinct conductance peaks, corresponding to high- and low-conducting states, were observed in the STM-BJ measurements. Flicker noise and machine learning analysis suggested that the high-conductance state is mediated through two molecules, and the transition between high- and low-conductance states occurs in a continuous stretching process. DFT-NEGF calculations indicated that the high conductance state arises from the stacking arrangement with Pt...Pt interaction.

**Keywords:** platinum complex, stacking, conductance, STM break junction, Pt...Pt interaction

白金(II)錯体は白金-白金間相互作用により単分子状態では見られない特異な光物性を発現するが、その電気伝導特性は未解明であった。今回、チオエーテル基を持つ新規な平面四配位型白金(II)錯体 **1** のスタッキング状態での電気伝導性を解明した。

白金錯体 **1** の電気伝導度計測を STM-ブレイクジャンクション法により行ったところ、一次元および二次元ヒストグラムで高低二つの伝導ピークが観測された(図 b、c)。錯体 **2** では伝導ピークが観測されなかったことから、**1** のチオエーテルアンカーが金電極と接合していることが示された(図 a、b)。フリッカーノイズおよび機械学習による解析から高伝導状態が二分子間伝導であること、高伝導と低伝導状態が連続した過程で生じていることがそれぞれ示唆された。二つの伝導ピークが白金錯体の異なるスタック状態に起因し、白金-白金間相互作用を持つスタック状態 ( $d_{\text{Pt-Pt}} \leq 3.3 \text{ \AA}$ ) が高い伝導性を示すことを DFT-NEGF 計算により明らかにした(図 d)。





## 含硫黄配位半導体配位高分子の光触媒特性の評価

(関学大理<sup>1)</sup> ○西垣 綾音・秋吉 亮平・田中 大輔

Photocatalytic characterization of sulfur-containing semiconducting coordination polymers for water-splitting hydrogen evolution (*Kwansei Gakuin University*) ○Ayane Nishigaki, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka.

Recently, photocatalysts for water splitting have attracted attention as environment-friendly methods of hydrogen production. Coordination polymers (CPs) are crystalline materials comprising an assembly of metal ions or clusters linked by organic ligands. In particular, coordination polymers containing a sulfur coordination atom (S-CPs) are promising candidate as photocatalyst because of their narrow band gap and high carrier mobility. In this study, we report the synthesis of three-dimensional Pb(II) S-CPs  $[\text{PbBr}(\text{SPhNH}_2)]_n$  ( $\text{HSPhNH}_2 = 4\text{-aminothiophenol}$ ) composed of both  $(\text{-Pb-Br-})_n$  and  $(\text{-Pb-S-})_n$  chains, and its semiconductor and photocatalytic properties for water splitting were evaluated.

**Keywords :** Coordination Polymer; Semiconductive Property; Photocatalyst; Lead

近年、環境負荷の小さい水素製造法として水の可視光分解が注目を集めている。配位高分子は金属イオンと有機配位子の無限架橋により構築される結晶性材料であり、特に硫黄を配位元素とした配位高分子(S-CPs)<sup>1)</sup>は狭いバンドギャップや高いキャリア移動特性を示すことから、可視光駆動型光触媒への応用が期待されている<sup>2)</sup>。本研究では、臭化鉛と4-アミノチオフェノール(4-HSPH $\text{NH}_2$ )から成る新規三次元含硫黄配位高分子を合成し、半導体特性および光触媒特性を評価した。

臭化鉛および4-HSPH $\text{NH}_2$ を、MeOH : DMF = 1 : 1 混合溶媒中でソルボサーマル合成を行うことで、 $[\text{PbBr}(\text{SPhNH}_2)]_n$ の組成を有する三次元配位高分子(KGF-43(Br))を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、KGF-43(Br)は $(\text{-Pb-Br-})_n$ 鎖と $(\text{-Pb-S-})_n$ 鎖を有する三次元構造を形成していることがわかった。紫外可視遠赤外分光測定の結果、KGF-43(Br)は2.08 eVのバンドギャップを有しており、可視光吸収を示すことが明らかになった。続いて、犠牲還元剤にL-アスコルビン酸ナトリウム、助触媒に $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ を用いて水素発生光触媒特性を評価した。その結果、光照射下で $13.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ の水素が生成し、KGF-43(Br)は水分解水素発生反応を促進する光触媒として機能することがわかった。

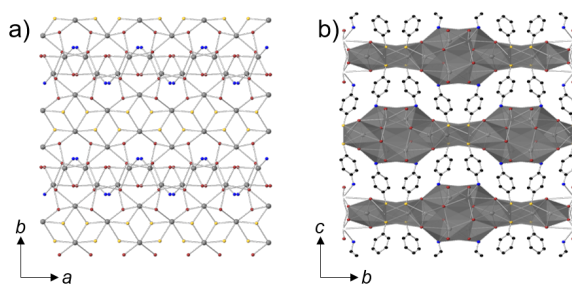


図 1. KGF-43(Br)の結晶構造

### 【参考文献】

- 1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 523.
- 2) Y. Kamakura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 27.

## 三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体のガス吸着特性

(名大院工) ○岡 海未・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Gas Adsorption Properties of Porous Molecular Conductor with Three-Dimensional Coordination Network (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Umi Oka, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Porous molecular conductors (PMCs) are a group of materials that combine the characteristics of metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors, formed by the self-assembly of metal ions and partially reduced organic ligands. PMCs reported so far form porous structures, which are stabilized only by  $\pi$ -stacking interactions between low-dimensional backbones. Thus, they changed to nonporous structures after the activation, and their pores have not been utilized. Recently, we developed a PMC that has a three-dimensional framework by introducing pillars between low-dimensional backbones to prevent the collapse of pores in the activation process. In this PMC (PMC-3D-1), sulfate ions and  $\text{Zn}^{2+}$  ions forms ladder-type pillar in a three-dimensional framework, which does not change to a nonporous structure like conventional PMC in the activation process. However, the adsorption property of PMC-3D-1 has not been studied because of the difficulty in synthesizing large amount of samples in a pure phase.

In this study, we optimized the synthetic condition to obtain the PMC-3D-1 without impurities and measured adsorption isotherms under several gases to confirm that the pores are actually available. Hydrogen, carbon dioxide, nitrogen, and oxygen were selected and their adsorption properties were evaluated. As a result, we found that hydrogen and carbon dioxide gases were adsorbed/desorbed, indicating that the pores can be utilized.

**Keywords :** *Naphthalenediimide (NDI); MOF; Molecular conductor; Adsorption properties; Electrical conductivity*

多孔性分子導体 (PMC) は、金属イオンと有機配位子の自己集合により形成される金属-有機構造体 (MOF) と分子性導体の長所を併せ持つ物質群である。これまでに報告されてきた PMC は低次元骨格同士の  $\pi$  積層相互作用のみによって多孔性構造を形成していたため、細孔内の分子を取り除く活性化過程で非多孔性構造へと変化してしまい、細孔の利用には至っていなかった。最近我々は低次元配位高分子骨格間に柱状配位子を導入することにより三次元骨格を構築し、活性化による構造の崩壊が起きない PMC を報告した<sup>1)</sup>。この PMC (PMC-3D-1) では硫酸イオンと  $\text{Zn}^{2+}$  イオンがラダー型の柱構造を構築し、活性化を経ても従来の PMC のような非多孔性構造への変化は確認されず、高い構造安定性を示した。しかし、PMC-3D-1 の合成時には多型が生じやすく、純粋な試料を大量に要するガス吸着測定を行うことはできていなかった。

本研究では、合成条件の最適化によって純粋な PMC-3D-1 の合成に成功したので、細孔が実際に利用可能かを調べるためにガス吸着測定を行った。水素、二酸化炭素、窒素、酸素の4種類のガスの吸着等温線を測定したところ、水素と二酸化炭素については可逆な吸脱着を示したことから、細孔の存在を確認することができた。

1) K. Hirakawa, H. Iguchi et al., *錯体化学討論会* **2022**, 1PA-79.

## ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム

(兵庫県立大院理<sup>1</sup>) ○星尾 隆徳<sup>1</sup>・下元 直樹<sup>1</sup>・小澤 芳樹<sup>1</sup>、阿部 正明<sup>1</sup>

Synthesis and Electrochromic Properties of Coordination-Polymer Thin Films Prepared from Trinuclear Ruthenium Clusters and Pyrazine Derivatives (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Takanori Hoshio<sup>1</sup>, Naoki Shimomoto<sup>1</sup>, Yoshiki Ozawa<sup>1</sup>, Masaaki Abe<sup>1</sup>

We have previously found that an oxo-centered triruthenium ( $\text{Ru}_3$ ) cluster with terminal pyrazine (pz) ligands is an excellent monomer for spontaneous formation of redox-active coordination-polymer films which exhibit reversible multistep redox processes and multistate electrochromic (EC) response. In this study, a range of pyrazine derivatives have been introduced into the  $\text{Ru}_3$  cluster core to study ligand effects on film formation processes, solid-state characteristics, and tuning ability under electrochemical conditions. Herein we report a new coordination-polymer film with 2,5-dimethylpyrazine (2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$ ), providing higher  $\sigma$ -donating ability and higher  $\pi^*$  orbital energy than pz. The film was prepared by immersing an ITO-modified glass substrate into an acetonic solution containing monomer precursor **1** and 2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$  under refluxing conditions. The pz-based  $\text{Ru}_3$  film gives a mixed-valence (+2,+2,+3) film in air and exhibit an IVCT band in the NIR region (Fig. 2, solid line). As a result of electronic effect of 2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$ , the new 2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$ -based  $\text{Ru}_3$  film is stabilized at one-electron-oxidized (+3,+3,+3) level, showing notable decrease in the NIR band with appearance of a new band in the visible region (Fig. 2, broken line).

**Keywords:** Ruthenium, Trinuclear complexes, Thin film, Pyrazine derivatives, Redox property

我々の研究室では先に、末端配位子にピラジンを有するルテニウム三核錯体のモノマー(Fig. 1)が、溶液内において自発的にポリマー化、薄膜成長し、その薄膜が計4つの酸化状態から成る可逆的なマルチレドックス特性およびマルチエレクトロクロミズム(EC)特性を示すことを見出している。本研究では、このマルチレドックス薄膜の薄膜形成とマルチEC特性への配位子効果を検討するため、新たに2,5-ジメチルピラジン(2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$ )等のピラジン誘導体を架橋配位子とした配位高分子薄膜を合成し、その機能評価を行った。溶媒分子が配位するモノマー前駆体とピラジン誘導体を混合した溶液中にITO修飾ガラス基板を浸漬し、還流温度で一定時間保持することで、配位高分子薄膜を作製した。既知のピラジン(pz)薄膜は大気中、開回路時に混合原子価  $\text{Ru}_3(+2,+3,+3)$  を取り NIR 吸収を示すが、新たな2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$  薄膜では Me 基の電子供与効果により酸化還元電位が負側へシフトするため、 $\text{Ru}_3(+3,+3,+3)$  がより安定化されることが UV-vis-NIR スペクトル(Fig. 2)より確認された。

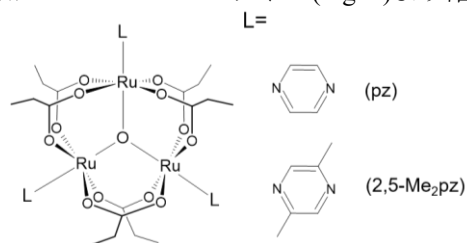


Fig. 1. 薄膜内のモノマー構造と配位子

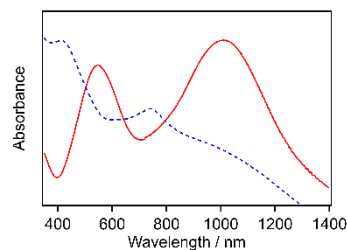


Fig. 2. 開回路時の薄膜 UV-vis-NIR スペクトル (L = pz (実線)および 2,5- $\text{Me}_2\text{pz}$ (破線))



## 長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価

(関西学院大理<sup>1</sup>・阪大院工<sup>2</sup>) ○高村 駿也<sup>1</sup>・秋吉 亮平<sup>1</sup>・佐伯 昭紀<sup>2</sup>・田中 大輔<sup>1</sup>  
 Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Lead(II) Coordination Polymers with Long Alkyl Chain (<sup>1</sup>Kwansei Gakuin University, <sup>2</sup>Osaka University) ○Shunya Takamura,<sup>1</sup> Ryohei Akiyoshi,<sup>1</sup> Saeki Akiknori,<sup>2</sup> Daisuke Tanaka<sup>2</sup>

Semiconductive materials based on pure inorganic materials are well known to exhibit highly charge mobility. However, typical inorganic materials featured rigid and brittle structures, thus restricting application range and process. In this study, we aimed to fabricate semiconductive materials with both high charge mobility and flexible structure by synthesizing sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) with inorganic  $(-M-S-)_n$  structures and long alkyl chain substituents. Specifically, we synthesized two-dimensional lead(II) S-CPs with a formula of  $[Pb(SPhOC_n)_2]$  ( $HSPHOC_n$  = alkoxybenzenethiol), and evaluated their semiconductive properties and phase transition behavior.

**Keywords :** Coordination Polymer; Lead; Semiconductive Property ; Phase Transition

無機半導体は優れたキャリア移動特性を示す反面、硬くて脆い構造のため応用範囲が制約されている。一方、当研究室では、含硫黄配位子を用いて金属-硫黄無機構造を構築することで、無機半導体のようにバンド伝導を示す半導体配位高分子の合成に成功している。本研究では、長鎖アルキル基を導入した含硫黄配位子を用いて、金属-硫黄無機構造を組み上げることで、バンド伝導に基づく高いキャリア移動特性と長鎖アルキル基に由来する構造柔軟性の両方を兼ね備えた半導体配位高分子の合成を目指した。具体的には、鉛二価イオンと修飾性に優れるベンゼンチオール誘導体から成る半導体配位高分子を合成し、半導体特性ならびに相転移挙動を評価した。

硝酸鉛および *p*-ブトキシベンゼンチオール (*p*-HSPHOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) を水/DMF 混合溶媒中で 80℃、48 時間加熱することで、 $[Pb(p-SPhOC_4H_9)_2]$  の組成を有する二次元配位高分子 **KGF-34(C4)** を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、**KGF-34(C4)** は  $[PbS_6]$  の六配位八面体型構造を取っており、それらが陵共有により連結されることで二次元レイヤー構造を形成していた (図 1)。更に、示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察により、**KGF-34(C4)** は 114℃ で結晶-結晶相転移を示すことがわかった。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、**KGF-34(C4)** は  $\phi\Sigma\mu_{\max} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $\phi$ : 電荷キャリアの生成量子収率,  $\Sigma\mu_{\max}$ : 正孔と電子の移動度の和) を示し、優れた光伝導特性を有することがわかった。発表当日は、異なる鎖長を有する化合物についても発表する。

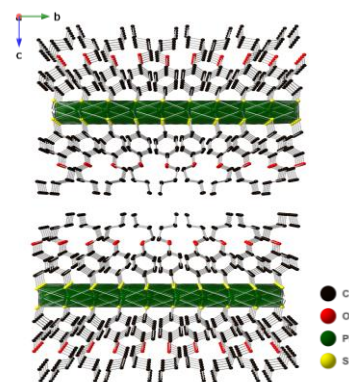


図 1. **KGF-34(C4)** の結晶構造

## 結晶-アモルファス転移するナノポーラス金属錯体の熱伝導特性

(名大工<sup>1</sup>・名大院工<sup>2</sup>) ○吉村 元希<sup>1</sup>・ Pirillo Jenny<sup>2</sup>・ Qu Liyuan<sup>2</sup>・ 日下 心平<sup>2</sup>・ 土方 優<sup>2</sup>・ 井口 弘章<sup>2</sup>・ 松田 亮太郎<sup>2</sup>

Thermal Conductivity of Nanoporous Metal Complexes Showing Crystal-to-Amorphous Transition (<sup>1</sup>*School of Engineering, Nagoya University*・<sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Motoki Yoshimura,<sup>1</sup> Pirillo Jenny,<sup>2</sup> Qu Liyuan,<sup>2</sup> Shinpei Kusaka,<sup>2</sup> Yuh Hijikata,<sup>2</sup> Hiroaki Iguchi,<sup>2</sup> Ryotaro Matsuda<sup>2</sup>

In recent years, efficient heat dissipation from instruments and utilization of waste heat have been increasingly demanded, and thermal management materials that enable advanced heat flow control have attracted much attention. In particular, "thermal switches" that can switch thermal conductivity in response to external stimuli have been widely studied. Phase changes such as reversible 3D to 2D structure transitions and magnetic phase transitions have been used as the source mechanisms of thermal switches. However, thermal conductivity changes of current thermal switch materials are several tens of times under extreme conditions and only a few times under mild conditions. Thus, the development of materials that can produce larger thermal conductivity changes is desired. In this study, we focused on the crystal-amorphous transition of nanoporous metal complexes (NMC), which are porous materials obtained by the self-assembly of metal ions and organic ligands. Some NMCs exhibit a reversible crystal-amorphous transition, in which the crystallinity changes by guest molecule adsorption and desorption. As the thermal conductivity changes by several hundred times between crystalline and amorphous states for some materials, such NMCs are expected to exhibit much higher thermal switching properties than conventional materials. In fact, we investigated the thermal conductivity of NMC in both crystalline and amorphous states.

**Keywords :** *Nanoporous metal complex; Metal-organic framework; Thermal conductivity; Amorphous; Crystal*

近年、機器が発する熱の効率の良い放熱や、廃熱の有効利用の必要性が高まっており、熱流制御の高度化を可能にする熱マネジメント材料が注目を集めている。特に外部刺激に応答して熱伝導率を切り替えることのできる“熱スイッチ”がよく研究されている。これまで、可逆な 3D 構造-2D 構造転移や磁気相転移などの相変化が熱スイッチの駆動源として用いられてきた。しかし、現在報告されている熱スイッチ材料の熱伝導率の変化割合は、極端な条件においては数十倍程度、穏やかな条件においては数倍程度に留まっており、より大きな熱伝導率の変化を生み出せる材料の開発が望まれている。本研究では、大きな熱伝導率の変化が期待される相転移としてナノポーラス金属錯体(NMC)の結晶-アモルファス転移に着目した。NMC は金属イオンと有機配位子の自己集合により得られる多孔性材料である。一部の NMC は構造内にゲスト分子が出入りする際に結晶性が変化し、可逆な結晶-アモルファス転移を示すことが知られている。結晶とアモルファスでは、数百倍の熱伝導率の変化がみられる材料の存在が報告されており、このような NMC では従来材料よりはるかに高い熱スイッチ特性を示すと期待できる。そこで実際に NMC の結晶状態とアモルファス状態のそれぞれにおいて熱伝導特性を調べた。

## 一次元銅一価半導体配位高分子の合成とガラス特性

(<sup>1</sup>関西学院大・<sup>2</sup>阪大院工) ○北野 奏葉<sup>1</sup>・秋吉 亮平<sup>1</sup>・佐伯 昭紀<sup>2</sup>・吉川 浩史<sup>1</sup>・田中 大輔<sup>1</sup>

Synthesis and Glassy Properties of One-Dimensional Copper(I) Semiconductive Coordination Polymers (Kwansei Gakuin University, Osaka University) ○ Kanaha Kitano,<sup>1</sup> Ryohei Akiyoshi,<sup>1</sup> Akinori Saeki,<sup>2</sup> Hirofumi Yoshikawa,<sup>1</sup> Daisuke Tanaka<sup>1</sup>

Recently, coordination polymer glasses with amorphous structures have attracted much attention. However, most of them have been studied mainly for their proton conductivity, luminescence, and adsorption properties, and the coordination polymer glasses that exhibit semiconductive and conductive properties are extremely limited. In this study, we aimed to fabricate glassy materials based on sulfur-coordinated coordination polymers which are expected to exhibit excellent semiconductive properties.

**Keywords :** Glass; Coordination Polymer; Semiconductive Property; Copper

近年、非晶質な構造を有する配位高分子ガラスが、成形加工性の向上やドーピングによる機能調整などの利点から注目を集めている。しかし、その多くはプロトン伝導性や発光特性、吸着特性を中心に研究が行われており、半導体特性や電気伝導性を示す配位高分子ガラスは極めて限定的である。本研究では、硫黄を配位元素とする含硫黄配位高分子(S-CPs)<sup>1)</sup>に着目し、半導体特性を示す配位高分子ガラスの合成を目指した。特に、銅一価イオンと 1-メチルイミダゾール-2-チオール (mimt) から成る一次元配位高分子を合成し、ガラス特性および半導体特性の評価を行った。

ヨウ化銅および mimt のアセトニトリル溶液を混合し、濃縮することで[CuI(mimt)]の組成を有する一次元配位高分子 (KGF-28')を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、KGF-28'は $(-\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}-\text{I}-)_n$ 鎖を有する一次元構造を形成していることが分かった(図 1a)。続いて、示差走査熱量測定および温度可変粉末 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を用いてガラス特性を評価した。その結果、KGF-28'は昇温するに従って 180°Cで融解し、その後冷却すると 50°Cでガラス転移を示した。再び加熱すると 115°Cで結晶化することが明らかになった(図 1b)。また、時間分解マイクロ波伝導測定から、KGF-28'ガラスは光伝導性を示し、半導体特性を有する配位高分子ガラスの合成に成功した。

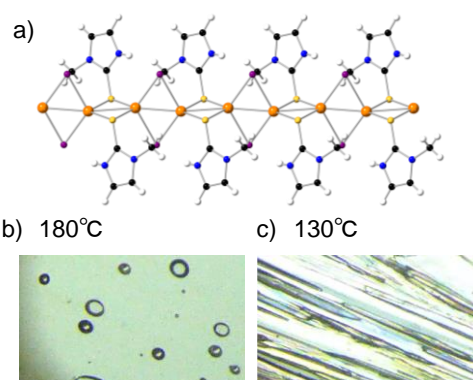


図 1. (a) KGF-28'の単結晶構造、(b) 180°C (融解後)、(c) 130°C (結晶化後)の顕微鏡画像

1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.