

## 2A04

### 長鎖アルキル基の導入による擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の 混合原子価-平均原子価相転移

(東北大院理<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、東大新領域<sup>3</sup>、名大院工<sup>4</sup>、青山学院大理工<sup>5</sup>、筑波大数理<sup>6</sup>)

○高村光仁<sup>1</sup>、高石慎也<sup>1,2</sup>、梶原孝志<sup>1,2</sup>、宮坂 等<sup>1,2</sup>、山下正廣<sup>1,2</sup>、松崎弘幸<sup>3</sup>、  
岡本 博<sup>3</sup>、田中久暁<sup>4</sup>、黒田新一<sup>4</sup>、岩堀史靖<sup>5</sup>、西川浩之<sup>6</sup>、大塩寛紀<sup>6</sup>

【序章】 擬一元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) は、中心金属  $M$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) をハロゲンイオン  $X$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) が架橋した一次元構造を形成している。また、アミン類の平面配位子  $A$  とカウンターイオン  $Y$  とで構成され、分子設計が容易な化合物群である (図 1)。これらの構成要素の適切な組み合わせにより、強い電荷移動吸収や大きな三次非線形光学効果など、様々な物性を示すため多くの興味を集めている。本錯体の電子状態は、主に電子格子相互作用 ( $S$ ) とオンサイトクーロン反発 ( $U$ ) との二つの物理パラメータの大小関係で決められる。これまでに数多くの MX 錯体が合成されてきているが、Ni 錯体では  $M^{\text{III}}$  の平均原子価状態 ( $S < U$ ) を、Pd, Pt 錯体では  $M^{\text{II}}-M^{\text{IV}}$  の混合原子価状態 ( $S > U$ ) をそれぞれ例外なく取ることが知られている。

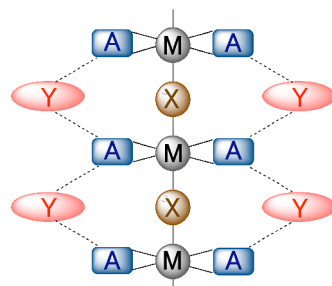


図 1. ハロゲン架橋金属錯体の模式図

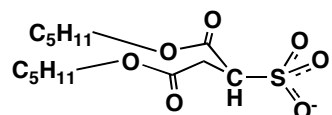


図 2. C<sub>5</sub>-Y の模式図

以前に、ハロゲン架橋 Pd 錯体に外部圧力を掛けることで、平均原子価状態に近い挙動を示すことが報告されている<sup>1)</sup> が、混合原子価-平均原子価間の相転移は未だ見出されていない。そこで、カウンターイオンにアルキル基を導入したスルホコハク酸塩 C<sub>5</sub>-Y<sup>2)</sup> (図 2) を用い、アルキル鎖間の疎水性相互作用に基づく化学的圧力による効果の検討を試みた。本研究では、 $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4$  (en: ethylenediamine) (**1**) を合成し、単結晶 X 線構造解析や光学伝導度スペクトル測定、ESR スペクトル測定、伝導度スペクトル測定などを行うことで、温度変化に伴う明瞭な混合原子価-平均原子価相転移が観測されたので報告する。

【実験】  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2]\text{Br}_2$  と C<sub>5</sub>-Y を水-THF 混合溶媒中で臭素を気相拡散することで、黒色薄板状結晶 **1** を得た。

【結果・考察】 錯体 **1** の単結晶 X 線構造解析により、一次元方向の格子定数 (Pd-Pd 間距離) の温度依存性を見てみると、温度低下につれて、アルキル鎖の温度因子が小さくなると共に一次元鎖が収縮していくが、205 K 付近で Pd-Pd 間距離が不連続に減少し、相転移の存在が示唆された (図 3)。また、相転移前後の X 線回折像

を観察すると、高温相では超格子反射が観測されたが、低温相では超格子反射は消失していた。従って、高温相では Pd イオンの環境が 2 種類 ( $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{4+}$ ) あるのに対し、低温相では 1 種類 ( $\text{Pd}^{3+}$ ) に変化したと考えられる。すなわち、混合原子価-平均原子価相転移が起きたと推測される。そこで、この相転移の起源を確かめるために、ESR スペクトルを測定した。ESR スペクトルから得られたスピン磁化率の温度変化より、205 K 付近で高温相から低温相へ相転移する時、100 倍以上の磁化率の増大が観測された (図 4)。これは、高温相では非磁性な平均原子価状態 ( $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{4+}$  ( $S=0$ )) であるが、相転移後の低温相では、 $\text{Pd}^{3+}$  ( $S=1/2$ ) からなる常磁性の平均原子価状態に変化したことに由来し、相転移の起源は電子状態の変化に起因していることが示された。さらに、単結晶の反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換することによって得られた光学伝導度スペクトルより、バンドギャップエネルギー  $E_{\text{CT}}$  の温度変化を見た。すると、高温相では温度低下につれて  $E_{\text{CT}}$  は減少していくが、207 K 付近で先程と同様に不連続点があり、その後の低温相で  $E_{\text{CT}}$  は一定だった (図 5)。この挙動は電子遷移の起源の変化から説明できる。高温相では、電子遷移の起源は  $\text{Pd}^{2+}$  から  $\text{Pd}^{4+}$  への電荷移動吸収として帰属され、 $E_{\text{CT}} = 2S-U$  と表される<sup>3)</sup>。温度低下に伴う Pd-Pd 間距離の減少から、架橋  $\text{Br}^-$  が Pd-Pd 間の中央へよるため  $S$  が減少し、結果  $E_{\text{CT}}$  は減少したと考えられる。一方、低温相では、隣接  $\text{Pd}^{3+}d_z^2$  軌道間の遷移と帰属され、 $E_{\text{CT}} = U$  と表される<sup>3)</sup>。従って、 $U$  は金属固有のパラメータなので、温度によらず  $E_{\text{CT}}$  は一定であったと予想される。

1) K. Okaniwa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1991**, 60, 997

2) N. Kimizuka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 389

3) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1984**, 53, 302

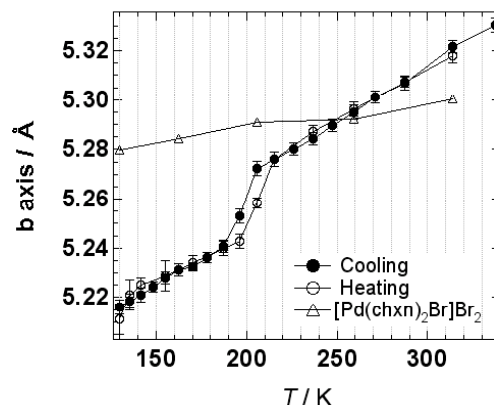


図 3. Pd-Pd 間距離の温度依存性

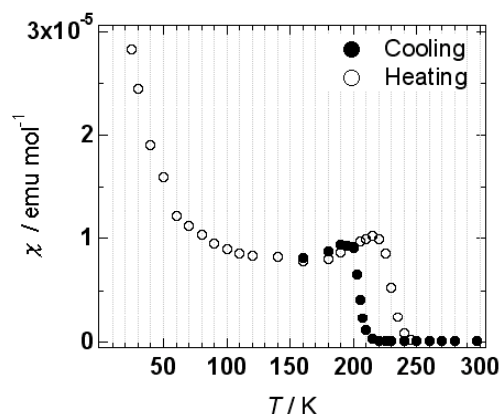


図 4. スピン磁化率の温度依存性

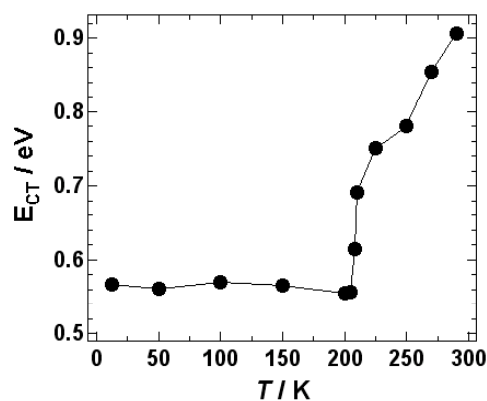


図 5.  $E_{\text{CT}}$  の温度依存性