

MX-Pillar 型金属錯体の構造と電子状態

(九大院理¹・北大院理²・JST-CREST³)○大坪主弥¹・小林厚志²・北川 宏^{1,3}

【緒言】 近年、低次元電子系の研究で注目されている Ladder 電子系では、構成する鎖の数によってその物性が変化することが知られている。これまでに知られている酸化物系では鎖の本数や構成要素の置換などの系統的な構造制御が困難であるのに対し、ハロゲン架橋一次元金属錯体 (MX-Chain) を拡張させた 2 本鎖 MX-Ladder 系では、架橋ハロゲンやカウンターイオンの置換により、構造及び電子状態を系統的に制御できることが報告されている^{1,2}。そこで我々は、MX-Chain 錯体の一次元鎖の本数を変化させることによる系統的な構造制御を目的として、4 本鎖を有する MX-Pillar 型の四角柱白金錯体を新規に合成し、その構造と電子状態についての知見を得たので報告する。

【実験】 MX-Pillar 型の白金錯体の合成は以下の反応により行った。

- 1) $4\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_3)_2 + 4\text{bpy} \rightarrow [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$ (en : ethylenediamine, bpy : 4,4'-bipyridine)
- 2) $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 + 2\text{I}_2 + \text{excess TMANO}_3 \rightarrow [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ (TMA : tetramethylammonium)
- 3) $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 + \text{excess X}_2 \rightarrow [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{X}_2]_4\text{X}_8$ (X = Cl, Br)
- 4) $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 + [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{X}_2]_4\text{X}_8 + \text{excess KX} \rightarrow [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{X}]_4\text{X}_8$

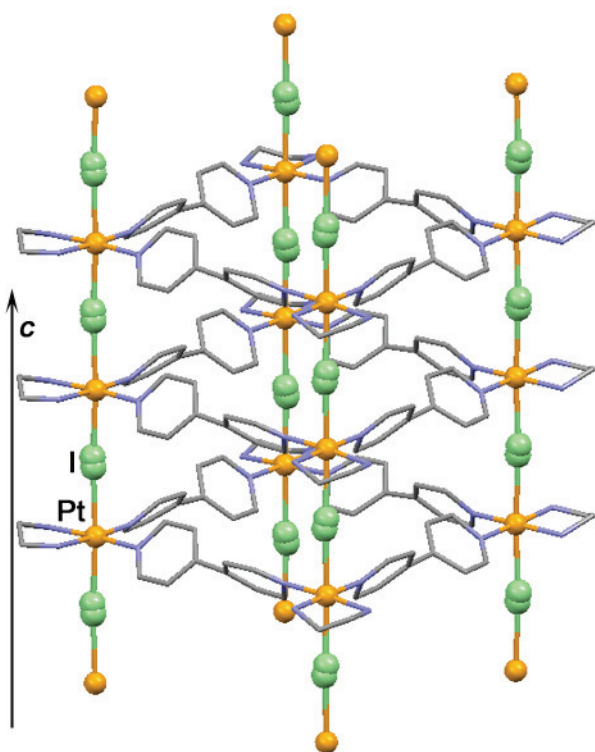


Fig. 1 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ の Pillar 構造

【結果と考察】 単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 113 K における $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ の結晶構造を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。有機分子の bpy により 4 本の MX 鎖が架橋され c 軸方向に四角柱を形成しており、硝酸イオンが四角柱間の空隙に入った構造を有していることが明らかとなった (Tetragonal $P\bar{4}$, $a = 18.847$, $c = 5.774$ Å, $V = 2050.98$ Å³)。また、元素分析の結果より、一つの Pillar ユニット $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ 当り 8 分子の水が存在しており、四角柱の空間内にはディスオーダーした水分子の存在が確認できた。架橋ハロゲンのヨウ素が 2 サイトにディスオーダーしていることから、一つの MX 鎖内における電

子状態は CDW(電荷密度波 : $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots|\text{Pt}^{4+}|\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots|\text{Pt}^{4+}|\cdots$)状態にあると考えられる。また、実験室レベルの X 線振動写真においては 2 倍周期位置に散漫散乱及び超格子反射などの長周期構造が確認できないことから、MX 鎖内の CDW の位相は三次元的に秩序化はしておらず、非常に弱い電荷秩序を形成していることが示唆された。

単結晶の $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ (E_1 // pillar) 及び粉末試料の塩素置換型錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{Cl}]_4\text{Cl}_8$ 、臭素置換型錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{Br}]_4\text{Br}_8$ の室温における Raman スペクトル(He-Ne 632nm 励起)を Fig. 3 に示す。 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ において、CDW 状態に特徴的な白金-ヨウ素の対称伸縮振動モードが($\nu(\text{Pt-I})$: 125 cm^{-1} , $2\nu(\text{Pt-I})$: 246 cm^{-1})2 倍音まで明瞭に観測された。また、粉末試料であるが、白金-ハロゲンの対称伸縮振動モードが塩素置換錯体($\nu(\text{Pt-Cl})$: 304 cm^{-1} , $2\nu(\text{Pt-Cl})$: 607 cm^{-1})では 2 倍音まで、臭素置換錯体($\nu(\text{Pt-Br})$: 173 cm^{-1} , $2\nu(\text{Pt-Br})$: 345 cm^{-1} , $3\nu(\text{Pt-Br})$: 514 cm^{-1})では 3 倍音まで明瞭に観測された。この結果から、粉末試料の塩素、臭素置換型の白金錯体においても $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ と同様に MX 鎖が形成され Pillar 構造を成しており、一つの MX 鎖内における電子状態は CDW 状態にあることが示唆された。当日はハロゲンを置換した Pillar 錯体の結晶構造などを含め、電子状態を中心に詳細に議論する予定である。

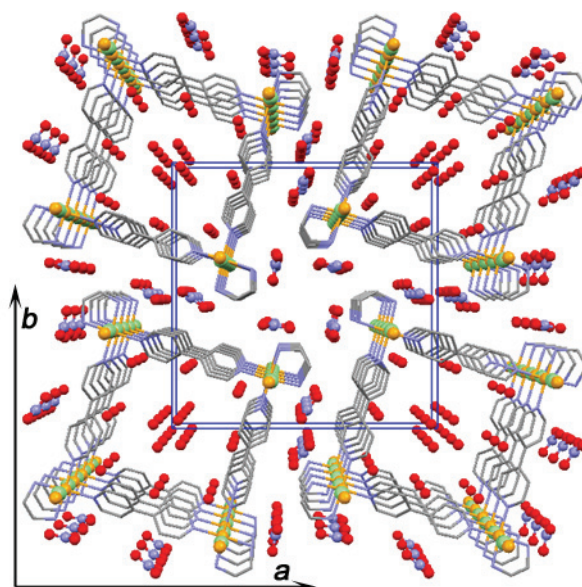


Fig. 2 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ の c 軸投影図

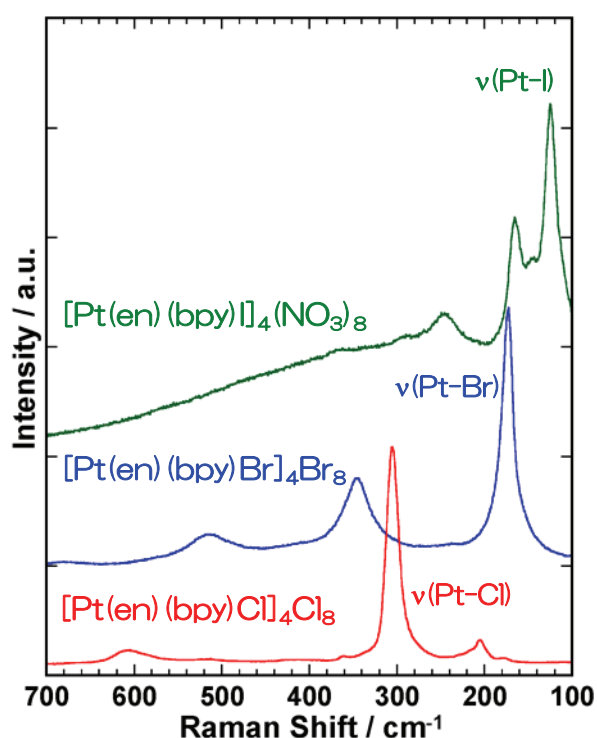


Fig. 3 各錯体の Raman スペクトル

References

1. A. Kobayashi, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12066.
2. 小林 厚志, 北川 宏, 第 87 回日本化学会春季年会, 2R3-44