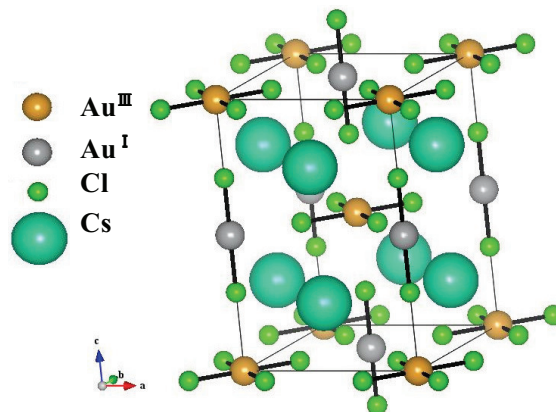


1P043

混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{I}}_x\text{Au}^{\text{I}}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の ^{35}Cl 核四極共鳴と粉末 X 線回折
(信州大理) ○熊谷翼秀, 照屋智美, 大木寛, 笹根昭伸, 石川厚

【序論】 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ は図 1 の構造を持つ混合原子価錯体である。三価の金の正方平面状錯体である $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ と、一価の金の直線状錯体である $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$ が三次元的に組み合わさり、正方晶系の構造をしている。この物質は、圧力(約 10 GPa)をかけると Au^{I} と Au^{III} との混合原子価状態から Au^{II} の単一原子価状態へと変化し、立方晶系の構造に相転移することが知られている。

【研究方法】 Au^{I} を Ag^{I} で置換して混晶 $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{I}}_x\text{Au}^{\text{I}}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ とし、化学的に圧力をかけると、電荷移動相互作用が大きくなることが予想される。その効果を、粉末 X 線回折(室温で測定)と ^{35}Cl 核四極共鳴(77 K で測定)を用いて調査する。



正方晶系 空間群 $I4/mmm$

【結果と考察】

粉末 X 線回折

① $x = 1$ の化合物 $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の多形について 図 1 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の結晶構造

図 2 に、 $x = 1$ の化合物である $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の粉末 X 線回折図を示す。 $x = 1$ の化合物では、立方晶と正方晶の構造が報告されている。しかし、我々の研究室で合成してきたものはそのどちらとも異なる粉末 X 線回折図を示した。その構造は現在解析中である。

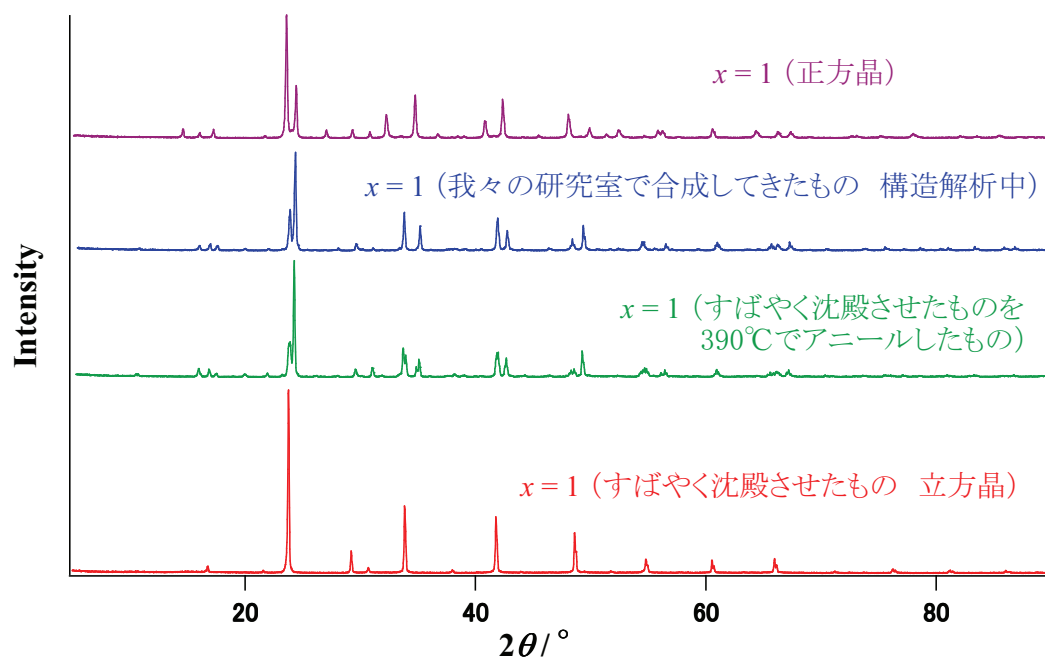


図 2 $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の粉末 X 線回折図

②混晶について ($x \leq 0.7$)

$\text{Cs}_2[\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の $x \leq 0.7$ の範囲では、 $x = 0$ の化合物である $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ と同じ構造を持つとして構造解析した結果、実験結果とよく一致した。

③混晶について ($x \geq 0.7$)

x が大きくなるにつれて、 $x = 0.7$ に対応するピークが小さくなっていき、 $x = 1$ に見られるピークが大きくなっていくことがわかる。そのため、 $0.7 \leq x < 1$ では、 $x \approx 0.7$ と $x = 1$ の混合物になっていると考えられる。

^{35}Cl 核四極共鳴

$x = 0$ の化合物である $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ は、27.1 MHz と 17.3 MHz に ^{35}Cl 核四極共鳴の共鳴周波数を持つ。これらはそれぞれ、 $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ と $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$ の塩素原子に帰属されている。 $\text{Cs}_2[\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ の塩素原子の環境を調べるために、27 MHz 周辺で ^{35}Cl 核四極共鳴を測定した。様々な x の化合物について得た、 ^{35}Cl 核四極共鳴の共鳴周波数を図 3 に示す。この図の $x = 1$ における、 \square は正方晶の共鳴で、 \triangle と ∇ は現在構造解析中の試料の共鳴である。

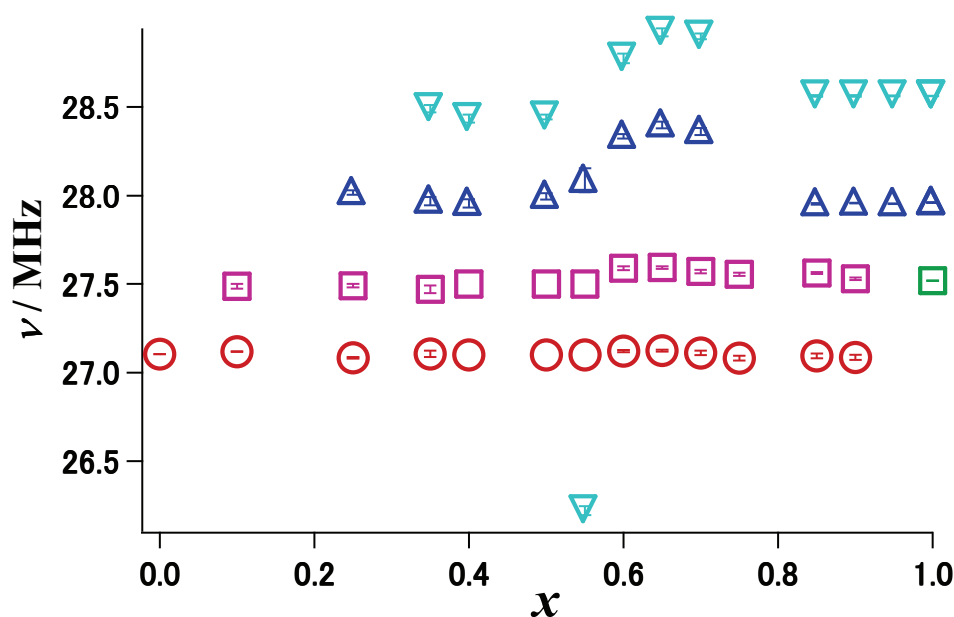


図 3 ^{35}Cl 核四極共鳴周波数 (I はエラーバーを表す)

$\text{Cs}_2[\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の結晶中では、 $\text{Cl}-\text{Au}^{\text{III}}$ に、 $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{III}}$ と $\text{Ag}^{\text{I}}\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{III}}$ があるはずである。我々は、 $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{III}}$ の塩素原子を 27.1 MHz の共鳴に、 $\text{Ag}^{\text{I}}\cdots\text{Cl}-\text{Au}^{\text{III}}$ の塩素原子を 27.5 MHz の共鳴にそれぞれ帰属した。28 MHz と 28.5 MHz 付近の共鳴は、現在構造解析中の $x = 1$ の化合物の構造が解明されれば、帰属できるはずである。

【結論】 $\text{Cs}_2[\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の $x \leq 0.7$ の範囲の混晶は、粉末 X 線回折で見ると、 $x = 0$ の化合物である $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ と同様の構造をしている。しかし、 ^{35}Cl 核四極共鳴でその局所構造をみると、 $x = 0$ の化合物および $x = 1$ の化合物と同様な環境にある塩素原子の両方が混在していると考えられる。