

## MX-Triple-Strand 型白金錯体の構造と電子状態

(九大院理<sup>1</sup>・京大院理<sup>2</sup>・JST-CREST<sup>3</sup>) ○大坪主弥<sup>1</sup>・北川 宏<sup>1,2,3</sup>

## [緒言]

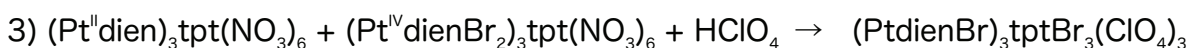
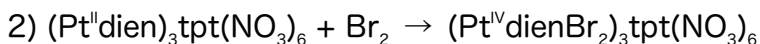
近年、低次元電子系において注目を集めている Ladder 化合物においては、その物性が構成する鎖の数に依存することが知られている。これまでに知られている酸化物系では、構成要素の置換による鎖の本数や立体的な構造制御が困難であるのに対し、一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX-Chain) を拡張させた 2 本鎖 MX-Ladder 系では、1 本鎖 MX-Chain 系とは異なる特異な電子状態や架橋ハロゲンやカウンターイオンの置換により、構造及び電子状態を系統的に制御できることが報告されている<sup>1,2</sup>。最近、我々はさらに拡張させた系として 4 本鎖を有する四角柱型の MX-Tube 錯体を新規に合成し、Tube 構造特有の電子状態と吸着特性について報告した<sup>3</sup>。今回我々は、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、3 本鎖を有する 3 重らせん型の MX-Triple-Strand 錯体を新規に合成し、その構造および電子状態についての知見を得たので報告する。

## [実験]

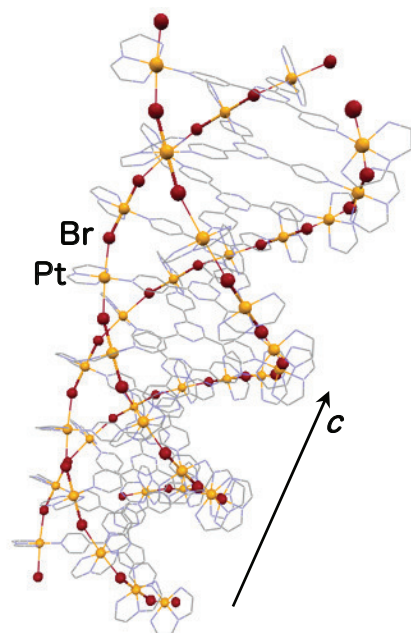
MX-Triple-Strand 錯体の合成は以下の反応により行った。



(dien : diethylenetriamine, tpt : 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine)



## [結果と考察]



単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 100 K における  $(\text{Pt}\text{dienBr})_3\text{tptBr}_3(\text{ClO}_4)_3$  の結晶構造を Fig. 1 に示す。有機分子の tpt により 3 本の MX 鎖が架橋され、tpt のスタックにより MX 鎖が曲がることで、*c* 軸方向に一次元共有結合鎖(無限鎖)からなるキラルな 3 重らせん(Triple-Strand)構造を形成している事が明らかとなった(Hexagonal  $P6_322$ ,  $a = 24.0959$ ,  $c = 15.1569$  Å,  $V = 7621.3$  Å<sup>3</sup>)。また、Fig. 2 に結晶構造の *c* 軸投影図を示す。元素分析の結果より、一つのらせんユニット  $(\text{Pt}\text{dienBr})_3\text{tptBr}_3(\text{ClO}_4)_3$  当り 8 分子の水が存在しており、結晶構造中の 3 重らせん間の空隙

Fig. 1 MX-Triple-Strand 錯体の結晶構造

にはディスオーダーした水分子、およびカウンターイオンとなる臭化物イオンの存在が確認できる。さらに、もう一方のカウンターイオンとなる過塩素酸イオンは、各 MX 鎖間の空隙に存在しており、dien 配位子の窒素原子と水素結合を形成し、配列していることが明らかとなった。

単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトル (Fig. 3, He-Ne 632nm,  $E_i // \text{chain}$ )において強い白金-臭素の対称伸縮振動モードが4倍音まで明瞭に観測された( $\nu(\text{Pt-Br})$ :  $185\text{cm}^{-1}$ ,  $2\nu(\text{Pt-Br})$ :  $369\text{cm}^{-1}$ ,  $3\nu(\text{Pt-Br})$ :  $547\text{cm}^{-1}$ ,  $4\nu(\text{Pt-Br})$ :  $727\text{cm}^{-1}$ )こと、また結晶構造中において MX 鎖内の臭素 (Fig. 3 inset)が白金-白金間の midpoint からずれて秩序化していること (Pt(1)-Br :  $2.496\text{Å}$ , Pt(2)⋯Br :  $3.042\text{Å}$ )から、MX-Triple-Strand 錯体における1つのMX鎖内の電子状態は CDW(電荷密度波 :  $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br}\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br}\cdots$ )状態であり、また3重らせん内における CDW の位相は同一平面内に同じ価数で配列した同位相状態にあり、結晶内において完全に秩序化していることが明らかとなった。当日は構造および電子状態について詳細に議論する予定である。

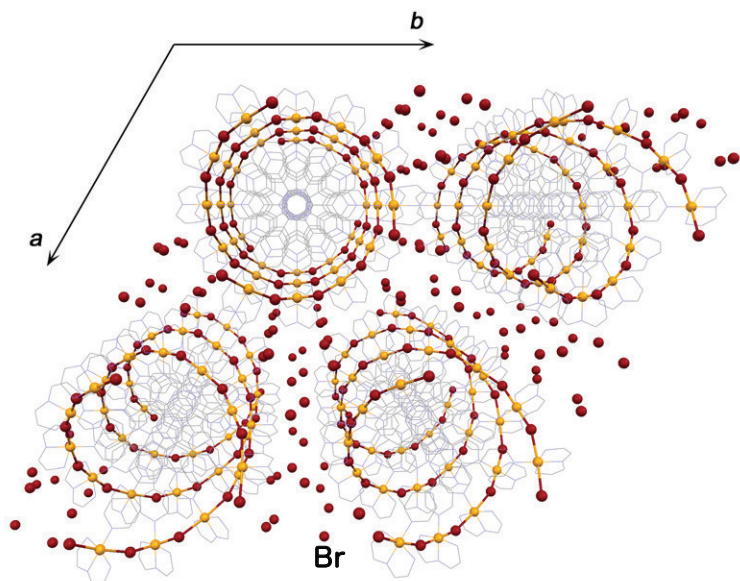


Fig. 2 MX-Triple-Strand 錯体の結晶構造 (c 軸投影図)

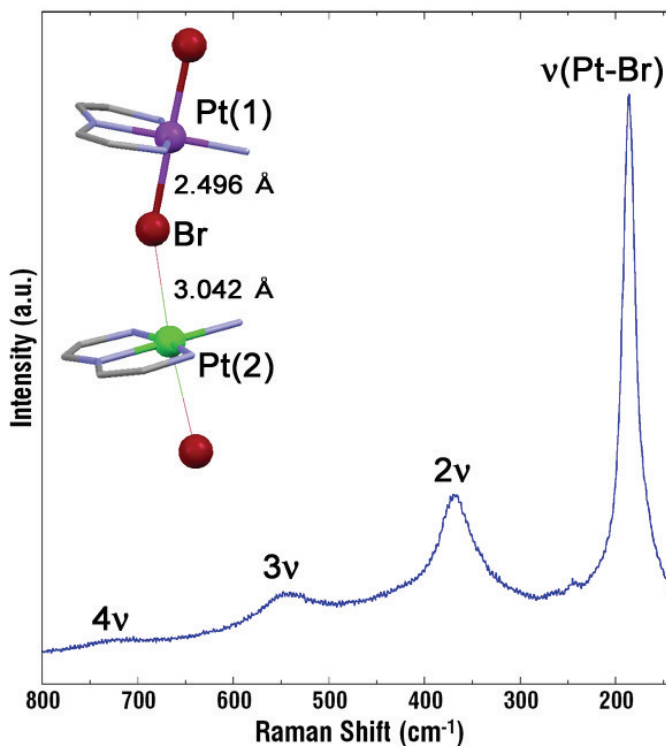


Fig. 3 MX-Triple-Strand 錯体の Raman スペクトル (inset : MX 鎖内における Pt-Br 間距離)

## References

1. A. Kobayashi, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12066.
2. D. Kawakami, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7214.
3. 日本化学会第 89 春季年会(2009) 3E7-10