

2C07

電子ドナー分子を取り込んだ MX-tube 型白金錯体の構造と物性

(京大院理¹・JST-CREST²) ○大坪主弥^{1,2}・北川 宏^{1,2}

[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 の系と異なる特異な電荷秩序状態や、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^{1,2}。最近、我々はこれを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 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (1, en: ethylenediamine, bpy: 4,4'-bipyridine, Fig. 1) を新規に合成し、その結晶構造と Tube 構造特有の電子状態、および吸着特性について報告した³。今回我々は、MX-tube 錯体 1 の内空間の自由度を用いた物性探索を目的として、電子ドナー性分子である TTF (TTF: tetrathiafulvalene) 分子の取り込みによる MX-tube 錯体の構造及び電子状態の変化についての知見を得たので報告する。

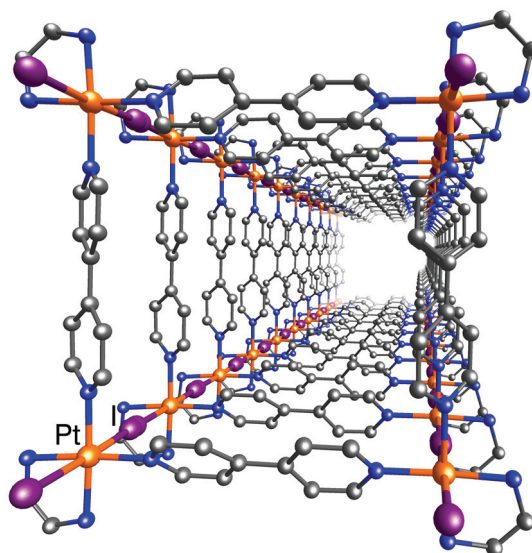


Fig. 1. MX-tube 錯体 1 の構造

[実験]

MX-tube 錯体 1 の単結晶を TTF のトルエン溶液に浸し、数週間静置することで目的物 TTF@1 の結晶を得た。1 の TTF 分子の取り込みは、元素分析により確認した。取り込まれた TTF の構造及び電子状態についての検討を行うため、赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル測定、及び Raman スペクトル測定を行った。

[結果と考察]

1 の単結晶を TTF の溶液に浸すことにより、数週間で結晶の色が黄銅色から黒色へ変化した (Fig. 2)。元素分析の結果より、1 の単位ユニットあたり 1 分子の TTF 分子が取り込まれていることが示唆された。Fig. 3 に室温における 1 および、TTF@1 の電子スペクトルを示す。TTF@1 において、1 で観測された Pt^{2+} から Pt^{4+} への原子価間電荷移動 (IVCT) 吸収に帰属されるピークが消失し、新たに TTF ラジカルカチオンダイマー $[(\text{TTF}^+)_2]$ の電荷移動遷移

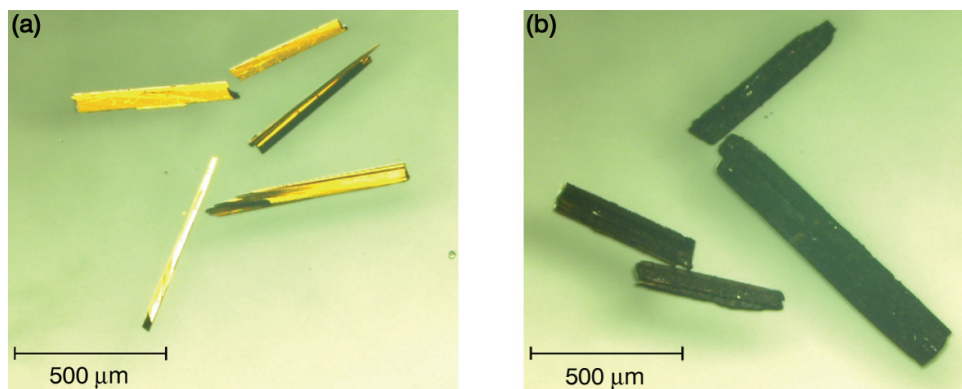


Fig. 2. 1 (a) 及び TTF@1 (b)の結晶

に帰属される吸収帯が 0.56、1.6、2.3 eV に観測された。また、Fig. 4 に示すように TTF@1 の Raman スペクトル(532 nm 励起, rt)においては、TTF ダイマーに特徴的な $\nu_6(\text{C-S})$ 、 $\nu_3(\text{C=C})$ モードがそれぞれ 516 cm^{-1} 、 1409 cm^{-1} に観測され、興味深いことに 1 で観測される CDW($\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots|\text{Pt}^{4+}|\cdots$)状態由来の高次の倍音を伴った $\nu(\text{Pt-I})$ モードの強度が大幅に減少していることが明らかとなった。電子スペクトル、及び Raman スペクトルの結果から、各 TTF 分子が 1 電子酸化された TTF ラジカルカチオンダイマー $[(\text{TTF}^{\cdot+})_2]$ の状態に 1 に取り込まれ、電荷移動相互作用により 1 の電子状態が CDW 状態から大きく変化していることが示唆された。当日は結晶構造及び物性を含めて詳細に議論する予定である。

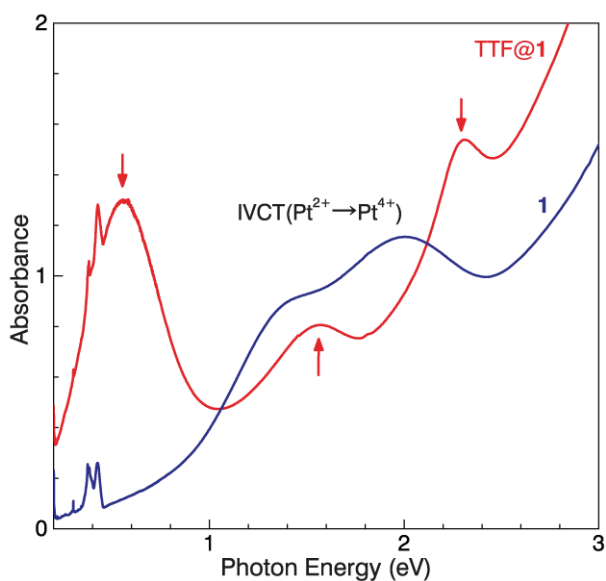


Fig. 3. 1 と TTF@1 の電子スペクトル

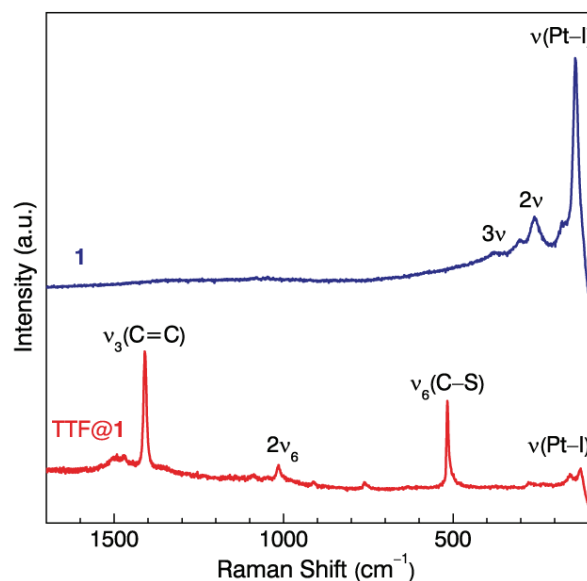


Fig. 4. 1 と TTF@1 の Raman スペクトル

References

1. A. Kobayashi, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
2. D. Kawakami *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
3. K. Otsubo *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).