

嵩高いキレート配位子を有する 4 本鎖白金 MX-tube 錯体の電子物性

(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPring-8³)

大竹研一¹・大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川宏^{1,2}

Crystal Structure and Electronic State of a Novel 4-legged MX-tube Typed Platinum Complex with Bulky Chelate Ligands

(¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPring-8)

Ken-ichi OTAKE,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kunihisa SUGIMOTO,³ Akihiko FUJIWARA,³

Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】

一次元ハロゲン金属錯体(MX-chain 錯体)は直線状に金属とハロゲンが並んだ骨格を持つ。MX-chain 錯体は、構成要素(金属、架橋ハロゲン、配位子、カウンターアニオン)の置換による電子状態の系統的な制御が可能という特徴を持ち、一次元電子系における物性の研究に最適な系として実験と理論の両面で長年研究されてきた。我々は、次元クロスオーバー領域における物性探索の観点から、MX-chain を拡張させた 2 本鎖 MX-ladder や 4 本鎖 MX-tube 錯体を新規に合成し、鎖構造に依存した新しい電子状態を見出している^{1,2}。今回我々は、結晶構造中で隣接する tube 間の距離を制御することによる MX-tube 錯体の構造と電子状態の制御を目的として、嵩高いキレート配位子であるジアミノシクロヘキサンを骨格に有する 4 本鎖 MX-tube 型のハロゲン架橋白金錯体 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (dach = 1R,2R-diaminocyclohexane, bpy = 4,4'-bipyridine) を新規に合成し、その構造と電子状態、吸着特性について検討したので報告する。

【合成】

新規 4 本鎖 MX-tube 錯体の合成は以下の反応により行った。

- (1) $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{NO}_3)_2 + \text{bpy} \rightarrow [\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$
- (2) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 + \text{Br}_2 \rightarrow [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}_2]_4\text{Br}_8$
- (3) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 +$
 $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}_2]_4\text{Br} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

【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 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ の構造を Fig. 1 に示す。4 本の MX 鎖が有機分子 bpy により架橋された 4 本鎖の tube 構造を形成していることが明らかになった (Orthorhombic *Immm*, $a = 5.41730(14)$ Å, $b = 30.0767(7)$ Å, $c = 32.792(8)$ Å, $V = 5343(2)$ Å³)。また、一次元細孔 (5.9×5.9 Å²) を有していることから、吸着特性を示すことが期待される。元素分

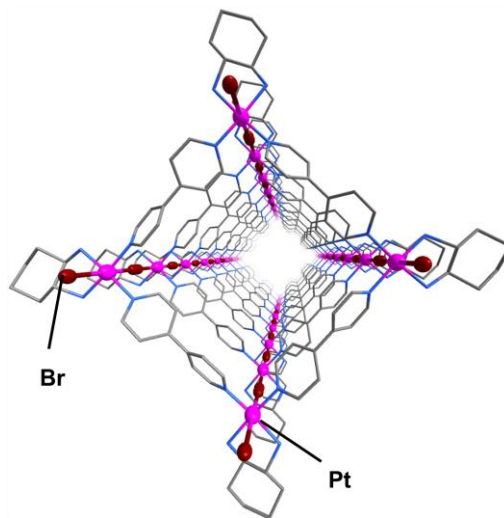


Fig. 1 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体の結晶構造 (100 K)

析及び熱重量分析(TGA)測定の結果、1つの tube ユニットあたり 28 分子の水が存在していることが示唆された。tube 内及び tube 間での最隣接白金間距離はそれぞれ、11.167 Å、11.424 Å であり (Fig. 2)、これまでに得られている 4 本鎖 MX-tube 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (en = ethylenediamine) における tube 間での最隣接白金間距離 (8.726 Å) と比べて、tube 間距離が大きくなっていることから、嵩高い配位子の導入によって tube 間の相関が弱まっていることが期待される。

また、Fig. 3 に示すように、結晶構造中において MX 鎖内の臭素は白金-白金間において 2 サイトにディスオーダーしていることが明らかになった。拡散反射スペクトル測定においては Pt(II) サイトから Pt(IV) サイトへの電子遷移に由来する IVCT (原子価間電荷移動遷移) 吸収が観測され (Fig. 4(a))、また、単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトル (Fig. 4(b)) においては強い $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ モードが共鳴 Raman 効果により高次の倍音を伴って観測された。これらのことから tube を構成する 1 本の MX 鎖の電子状態は電荷密度波状態 (CDW: $\dots \text{Pt}^{2+} \dots \text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br} \dots$) であることが示唆された。当日は、構造と電子状態、及びゲスト分子吸着特性について詳細に議論する予定である。

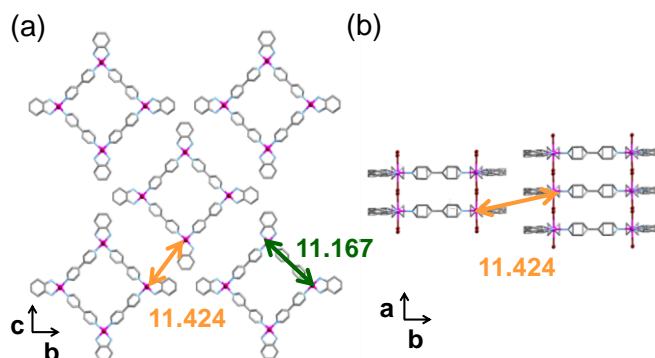


Fig. 2 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体の結晶構造 ((a) bc 面及び (b) ab 面)

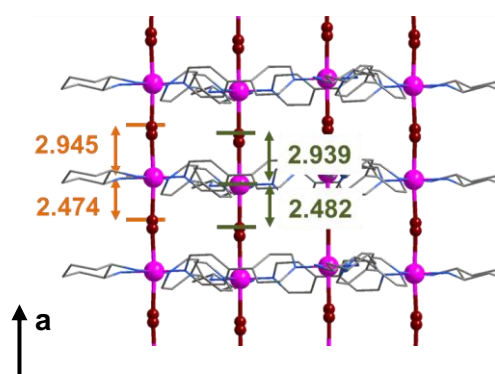


Fig. 3 架橋臭素のディスオーダー

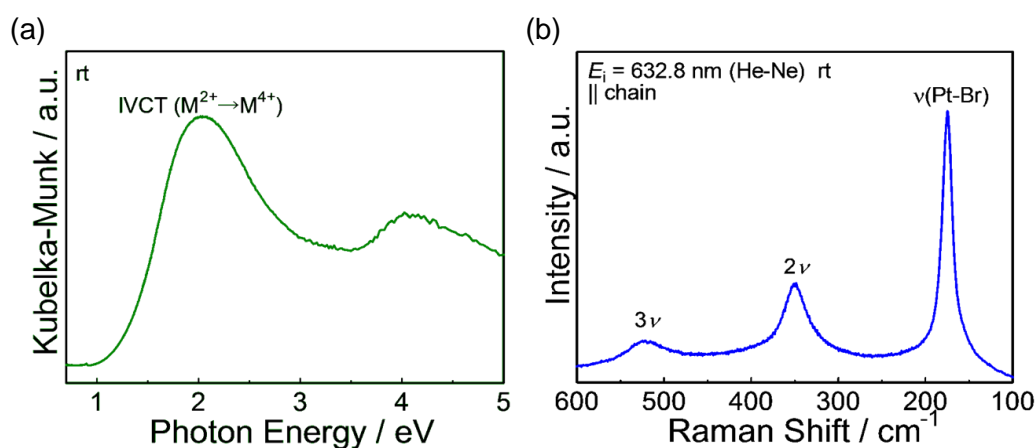


Fig. 4 拡散反射スペクトル(a)及び Raman スペクトル(b)