

## [2]ロタキサンを Rung 部位に導入した MX-ladder 型白金錯体の電子物性

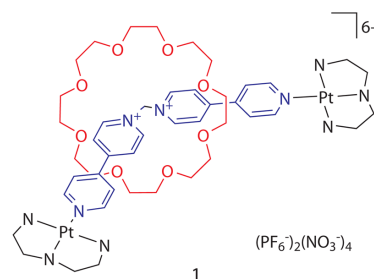
(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・JASRI/SPring-8)○大坪主弥<sup>1,2</sup>・杉本邦久<sup>3</sup>・藤原明比古<sup>3</sup>・北川 宏<sup>1,2</sup>

Electronic Properties of Two-legged MX-ladder Complexes with [2]Rotaxane Rung Unit

(Kyoto Univ<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・JASRI/SPring-8)○Kazuya Otsubo<sup>1,2</sup>・Kunihisa Sugimoto<sup>3</sup>・Akihiko Fujiwara<sup>3</sup>・Hiroshi Kitagawa<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

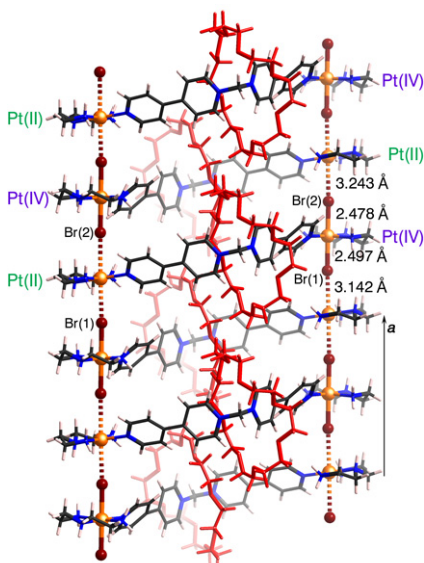
近年、低次元電子系において注目を集めている Ladder 化合物においては、その物性が構成する鎖の数に依存することが知られている。これまでに我々は、一次元、二次元、及び三次元系にまたがる次元クロスオーバー領域における物性探索を目的として、理想的な一次元電子系を構築することで知られる一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)に注目し、複数の MX 鎖を有機分子で架橋した多彩な MX-ladder 型金属錯体の構築に取り組んできた。<sup>1-4</sup> 今回、我々は外場に応答する動的な rung 配位子を導入することによる多彩な電子相の構築を目的として、新規[2]ロタキサン型白金錯体(1, 右図)を構成要素に用いた新規の2本鎖 MX-ladder 型白金錯体を合成し、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】

新規の2本鎖 MX-ladder 型白金錯体の合成は以下の反応により行った。

- 1)  $\{Pt^{II}(\text{dien})\}(\text{NO}_3)_2 + \text{bbpm}(\text{PF}_6)_2 + \text{ex. } 24\text{C8} \rightarrow \{Pt^{II}(\text{dien})\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})(\text{PF}_6)_2(\text{NO}_3)_4$   
(1, dien: diethylenetriamine, bbpm: 1,1'-Methylenebis-4,4'-bipyridinium, 24C8: 24-Crown-8-ether)
- 2)  $1 + \text{ex. } \text{Br}_2 \rightarrow \{Pt^{IV}(\text{dien})\text{Br}_2\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})\text{Br}_6$  (2)
- 3)  $1 + 2 + \text{ex } \text{NaClO}_4 \rightarrow \{Pt^{II/IV}(\text{dien})\text{Br}_2\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3)



## 【結果と考察】

錯体 1 と 2 を等モル量混合した溶液に過剰量の  $\text{NaClO}_4$  水溶液を加えることで、目的物となる2本鎖 MX-ladder 錯体 3 の板状単結晶を得た。単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 100 K における 3 の結晶構造を Fig. 1 に示す (Triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.3473(8)$ ,  $b = 18.6617(14)$ ,  $c = 20.0965(15)$  Å,  $V = 3646.4(5)$  Å<sup>3</sup>)。各 rung 部位は 1 分子の bbpm が 1 分子のクラウンエーテル(24C8)の環を貫いた[2]ロタキサン構造を有し、Pt イオンが Br により架橋された 2 本の MX 鎖が rung により連結されている。すなわち、[2]ロタキサン構造が無限に連結された極めて特徴的な 2 本鎖 Ladder 構造を有してい

Fig. 1. 錯体 3 の 2 本鎖 ladder 構造 (24C8 分子は赤色)

ることが明らかとなった。結晶中においては2本鎖MX-ladderは $a$ 軸方向に形成され、また、[2]ロタキサンを形成する24C8分子同士の間隔から各bbpm分子はladder内において $b$ 軸方向に互い違いに張り出し、この結果24C8分子が $ac$ 面内で隙間無く配列している(Fig. 2)。元素分析の結果から1ユニット当たり5分子の水が存在しており、結晶構造中のladder間の空隙には水分子、 $\text{ClO}_4^-$ イオンの存在が確認できる。

単結晶試料を用いた室温におけるRamanスペクトル(Fig. 3, Nd-YAG 532 nm,  $E_i // \text{chain}$ )において非常に強い白金-臭素の対称伸縮振動モード( $\nu(\text{Pt-Br})$ :  $191\text{cm}^{-1}$ )が共鳴Raman効果により高次の倍音を伴って明瞭に観測されたこと、また、結晶構造中においてMX鎖内の臭素が白金-白金間の中点からずれて完全に秩序化していることから(Fig. 1)、錯体3における1つのMX鎖内の電子状態はCDW(電荷密度波:  $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br}\cdots$ )状態であることが明らかとなった。さらに、結晶構造中において結晶学的に独立なPtイオンが2サイト存在しており、Pt-Br間距離の違いから(Fig. 1)、ladder内においては2価、4価のPtイオンの配列の仕方が隣り合ったMX鎖で逆となる逆位相CDW状態が実現しており、結晶内において三次元的に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。

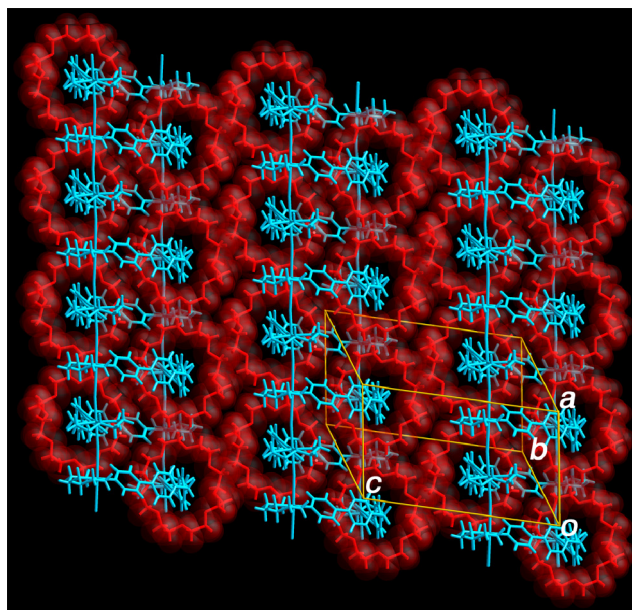


Fig. 2. 錯体3の結晶構造 (ladder構造は水色、24C8分子は赤色)

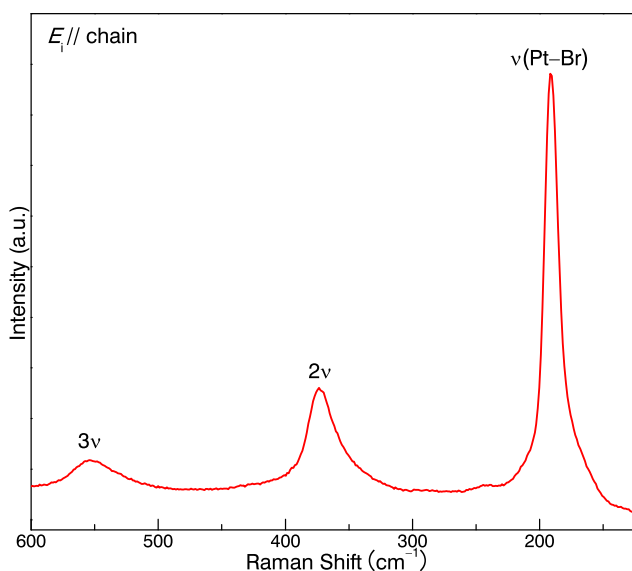


Fig. 3. 錯体3のRamanスペクトル (rt)

## 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).
4. T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6569 (2013).