

二種類の中心金属種からなる

4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体の構造と電子

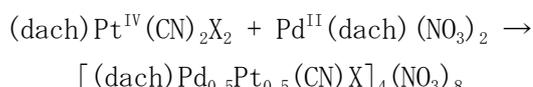
(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPRING-8³)大竹研一¹・大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川宏^{1,2}Crystal Structure and Electronic State of Novel 4-legged MX-tube typed
Platinum-Palladium Mixed-Metal Complexes¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPRING-8Ken-ichi OTAKE,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kuniyoshi SUGIMOTO,³ Akihiko FUJIWARA,³ Hiroshi
KITAGAWA^{1,2}

【緒言】

一次元ハロゲン金属錯体(MX-chain 錯体)は直線状に金属イオンとハロゲン化物イオンが交互に並んだ骨格を持つ。MX-chain 錯体は、構成要素(金属イオン、架橋ハロゲン化物イオン、配位子、カウンターイオン)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、一次元電子モデル系としての物性研究に最適な系として実験と理論の両面から長年研究されてきた。我々は、1次元と2次元の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、電荷揺らぎに基づく物性探索を目的として、白金位置にパラジウムを部分的に導入した、4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体を新規に合成したので、その構造と電子状態について報告する。

【合成】

架橋ハロゲンの異なる三つの新規4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体 $[(dach)Pd_{0.5}Pt_{0.5}(CN)X]_4(NO_3)_8$ ((1) X = I; (2) X = Br; (3) X = Cl : dach = diaminocyclohexane) の合成は、自己集積的に単核の原料錯体から4本鎖tube構造を構築する手法を用いて、以下の反応により行った。



過剰の TMANO₃ (TMA= tetramethylammonium) の存在下、水/MeOH 混合溶媒中でPt とPd核の原料錯体をゆっくり拡散して反応させることによって、それぞれ、黒色(1)、赤橙色(2)、薄黄色(3)の針状の結晶を得た。

【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 $[(dach)Pd_{0.5}Pt_{0.5}(CN)Br]_4(NO_3)_8 \cdot 4H_2O$ (2) の構造を Fig. 1 に示す。4本のMX鎖がCN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 (Monoclinic $C2/m$, $a = 31.750(2)$, $b = 5.4895(2)$, $c = 15.8782(4)$ Å, $\beta = 103.430(5)$)

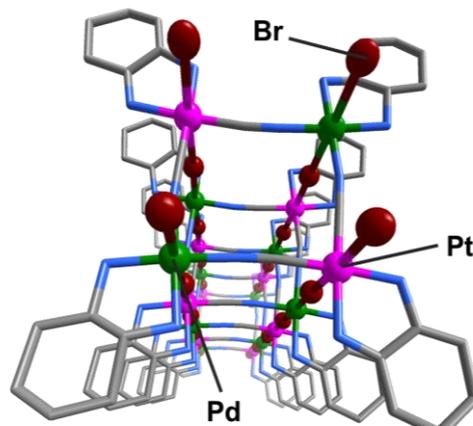


Fig. 1 新規4本鎖MX-tube錯体(2)の結晶構造 (100 K)

$V = 2691.8(4) \text{ \AA}^3$)。架橋ハロゲンイオンが I^- や Cl^- である (1) と (3) も同形構造であることが明らかとなった。二種以上の金属からなる MX-chain 系の次元拡張の最初の例である。全ての金属サイトは、Pd と Pt の占有率が 50% となっており、隣合う tube 同士の向きはディスオーダーした状態となっていると考えられる。単結晶構造解析及び元素分析の結果、1 つの tube ユニットあたり 4 分子の水分子が存在することがわかった。tube 内及び tube 間での最隣接金属間距離はそれぞれ、5.07、10.46 \AA であり (Fig. 2)、架橋配位子として bpy を用いた先行研究 ($[(\text{en})\text{Pt}(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; en = ethylenediamine, bpy = 4,4'-bipyridine)² の tube 内、tube 間の最隣接金属間距離 (8.73, 11.17 \AA) と比べ、tube 内が大幅に短くなり強い相関を持つと考えられ、かつ、tube 間を離れたことで孤立 tube 電子系であることが期待される。

結晶構造中で MX 鎖内の架橋ハロゲンの位置は金属間の中心からずれた 2 サイトにディスオーダーしていることがわかった。拡散反射スペクトル測定では Pd(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) に帰属されるピークが観測され (Fig. 3(a))、また、単結晶試料での室温における Raman スペクトル (Fig. 3(b)) においては強い ν (Pt-X) 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: $\cdots \text{Pd}^{2+} \cdots \text{X}-\text{Pt}^{4+}-\text{X} \cdots$) であることが示唆された。これらの IVCT エネルギーの大きさは、Pt のみの MX 系に比べて大きい傾向が見られたが、Pd と Pt 間のサイトポテンシャルの差によるものと考えられる。構成要素である架橋ハロゲンを変えることによって IVCT エネルギーの値を 2.2 から 4.0 eV まで幅広く制御することができた。当日は、構造と電子状態についてさらに詳細に議論する。

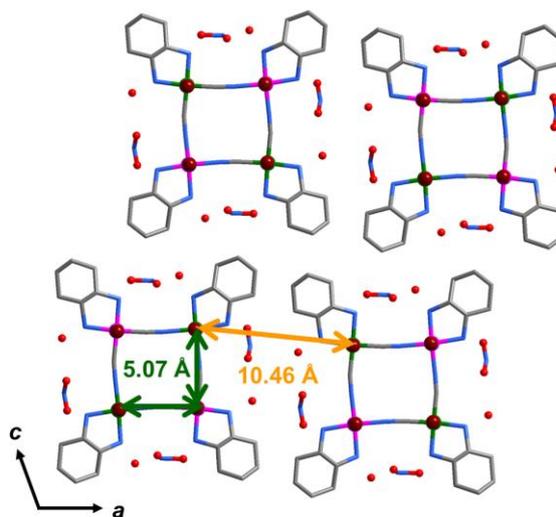


Fig. 2 新規 4 本鎖 MX-tube 錯体 (2) のパッキング (ac 面)

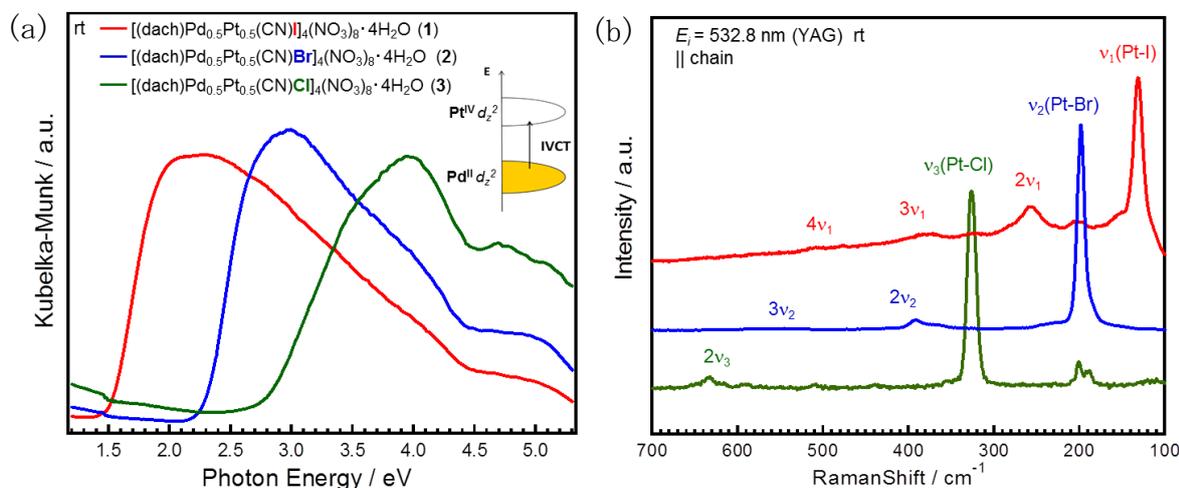


Fig. 3 拡散反射スペクトル (a) 及び Raman スペクトル (b)