

## 三角白金格子を持つ Vèzes' Red Salt を用いた 有機－無機ハイブリッド集合体の作製

(東北大院・工<sup>1</sup>, 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

藤田成樹<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

Organic-Inorganic Hybrid Assemblies based on  
Vèzes' Red Salts with Trinuclear Pt Lattice

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. and <sup>2</sup>IMRAM, Tohoku Univ.)

Sena Fujita,<sup>1</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup> and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】平面形の多核錯体として、過去にVèzes' Red Saltと呼ばれる白金二価三核錯体 $[\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{O}]^{2-}$  (**1**)のカリウム塩に関する報告が行われている。<sup>1</sup> 図1に示す平面型の分子構造が予測されているが、その詳細に関する検討は行われていない。本研究では、錯体**1**の分子構造を明らかにし、また錯体**1**のカウンターカチオンを $\text{K}^+$ から $\text{K}^+[\text{18}]\text{crown-6}$ などの有機カチオンと交換する事で、分子間相互作用の制御に関する検討を試みた。カウンタカチオンのサイズや形状は、

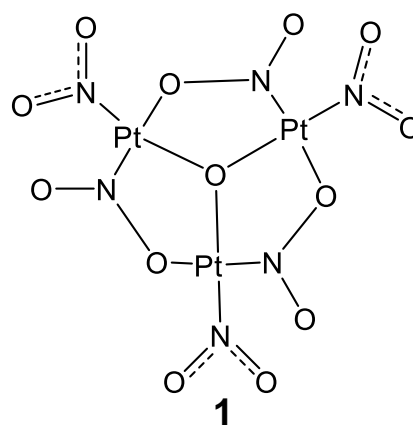


図 1.  $[\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{O}]^{2-}$ の構造式

錯体**1**の分子配列に影響を及ぼすと考えられる事から、単結晶試料を用いたX線結晶構造解析および電子スペクトル測定からの検討を実施した。

【実験】カリウム塩である $\text{K}_2(\mathbf{1}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は既報に従って合成した。<sup>1</sup> この単結晶は、水を溶媒とした蒸発法で、赤色針状結晶として得ることに成功した。またカウンタカチオンを $\text{K}^+$ から $\text{K}^+[\text{18}]\text{crown-6}$ に交換した $\text{K}_2([\text{18}]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ は、メタノール中に $\text{K}_2(\mathbf{1}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{18}]\text{crown-6}$ を溶解させ、溶媒であるメタノールをゆっくりと蒸発させることで黄色板状結晶として成長させた。それぞれの結晶について単結晶X線結晶構造解析を行い、各サンプルについてKBrペレットを用いた固体状態における電子スペクトル測定から、Pt錯体間の分子間相互作用に関する検討を行った。

【結果・考察】  $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$  の単結晶X線構造解析により得られた分子構造は、平面型であった(図2a)。結晶中では、錯体 $\mathbf{1}$ は、図に示す様にPt原子間の積層構造が確認され、上下の白金イオン間の距離はそれぞれ $\sim 3.3 \text{ \AA}$ であった。錯体 $\mathbf{1}$ は薄い黄色の水溶液であるのに対し、結晶状態では赤色であったことから、固体状態での白金イオン間に有意な分子間相互作用が存在すると考えられる。

一方、 $K^+[18]\text{crown-6}$ をカウンターカチオンとした結晶  $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$  においては、図2bに示す様にクラウンエーテルに包接された  $K^+$  イオンにPt三角錯体の末端に存在する  $\text{NO}_2^-$  および  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  が配位することで、錯体 $\mathbf{1}$ が有機カチオンと交互に積層した分子配列が見られた。この様な分子配列では、錯体 $\mathbf{1}$ のPtイオン間の相互作用が阻害されている。結果、錯体 $\mathbf{1}$ の水溶液と同様に結晶  $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$  は黄色であった。

上述のカウンターイオンが異なる2種類の結晶で観測された呈色の違いを検討するために、固体状態の電子スペクトル測定を行った(図3)。比較のため、錯体 $\mathbf{1}$ の水溶液の電子スペクトルの結果も示す。 $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ と水溶液中の $\mathbf{1}$ ではどちらも、 $25000 \text{ cm}^{-1}$  ( $400 \text{ nm}$ )付近に黄色に対応する吸収バンドが見られた。一方、 $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$ では、 $18000 \text{ cm}^{-1}$  ( $550 \text{ nm}$ )の赤色に対応する吸収バンドが見られ、錯体間のPt-Pt間の相互作用に起因する分子間相互作用の存在が確認された。

当日は、カウンターイオンをジメチルジステアリルアンモニウム ( $\text{DODA}^+$ ) などの有機カチオンとした錯体 $\mathbf{1}$ の塩についても報告する予定である。

## 参考文献

[1] A. E. Underhill *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 5.

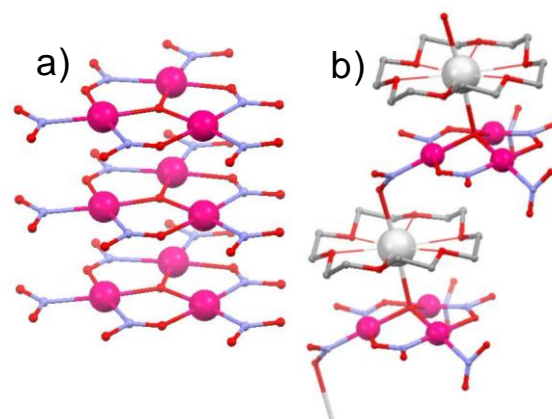


図 2. 結晶中の分子配列

a)  $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$

b)  $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$

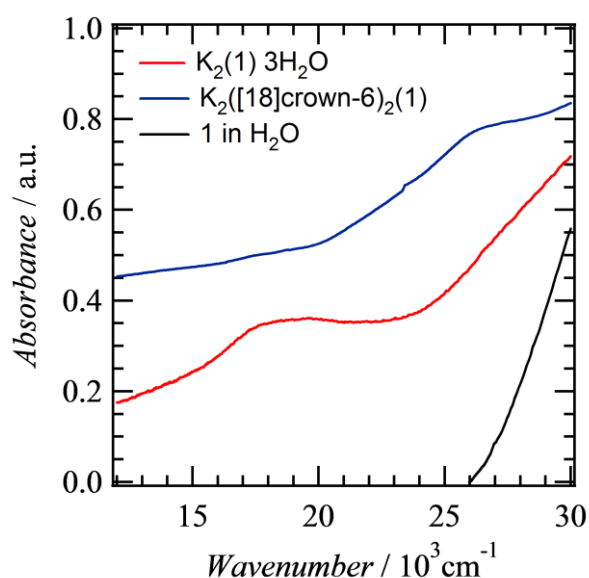


図 3. 電子スペクトル