

白金ダイマー錯体をサブユニットに持つ

新規多孔性配位高分子の構造と物性

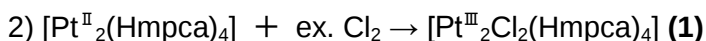
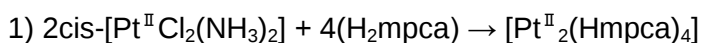
(京大院理¹、JST-CREST²) ○永山修也¹、大坪主弥^{1, 2}、北川宏^{1, 2}Crystal structure and physical property of
a novel metal–organic framework with Pt dimer complex(Kyoto Univ.¹, JST-CREST²) ○Syuuya Nagayama¹, Kazuya Otsubo^{1, 2},Hiroshi Kitagawa^{1, 2}

【序】

金属ダイマー錯体は単核の錯体と比較して金属ダイマー内で電荷分極に自由度を有するために、様々な電子状態をとることが知られている。一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX錯体)に代表されるダイマー骨格を有する金属錯体においては種々の混合原子価状態に起因する特徴的な物性が発現することから注目を集めている^{1, 2}。一方で多孔性配位高分子(MOF)においてもダイマー錯体は構造の構成要素として用いられており、これまで、銅³や亜鉛⁴など様々な金属のダイマー錯体をサブユニットに用いたMOFの合成が行われている。今回、我々は白金ダイマー錯体(Fig. 1)をサブユニットに用いたMOFを新規に合成することに成功したので、その構造と物性について報告する。

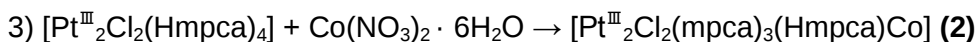
【実験】

サブユニットである白金ダイマー錯体を以下のように合成した。



(H₂mpca = 6-Mercaptopyridine-3-carboxylic acid)

新規多孔性配位高分子の合成は、溶媒熱合成を用いることにより以下の反応で行った。



得られた赤褐色の板状結晶の詳細な構造を調べるため、単結晶X線回折測定を行った。さらに、紫外可視分光測定により分光学的性質について検討した。

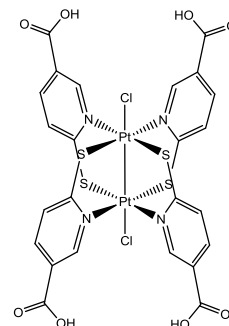


Fig. 1. 化合物1の構造式

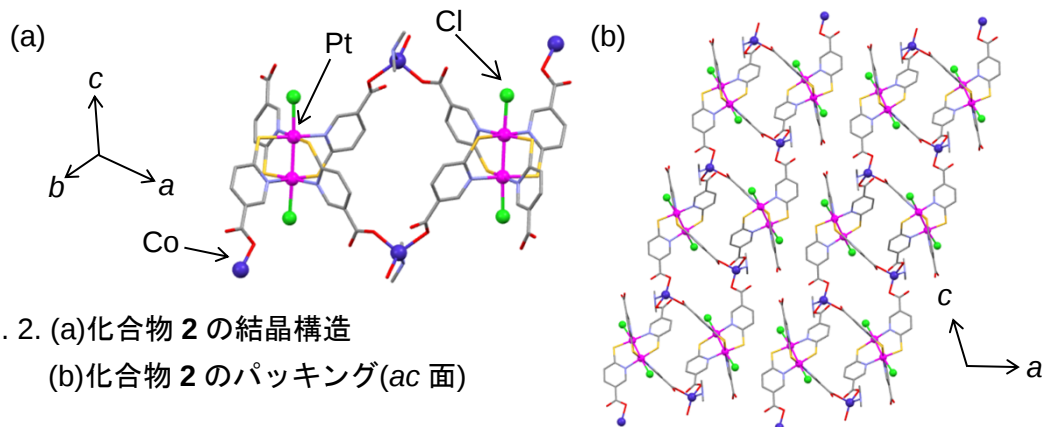


Fig. 2. (a)化合物2の結晶構造

(b)化合物2のパッキング(ac面)

【結果と考察】

単結晶構造解析によって得られた 100 K における化合物 **2** の構造を Fig. 2 に示す。サブユニットである白金ダイマー部位は、白金ダイマーに 4 つの Hmpca が cis 型に配位しており、Hmpca のうち 3 つが Co イオンに配位していることが明らかとなった。また化合物 **2** はユニットセル中に 44 % の空隙を有していることが明らかとなった。白金ダイマーにおいて Pt–Pt 間距離は 2.54 Å であり (Fig. 3)、バルクの白金における Pt–Pt 結合距離である 2.77 Å よりも短いことから Pt–Pt 間には結合が生じていると考えられる。また 2 つの Pt–Cl 距離は共に 2.45 Å であった。このことから 2 つの Pt 原子は共に 3 価の原子価状態 ($\text{Pt}^{3+}\text{--Pt}^{3+}$) にあると考えられる。元素分析の結果から 1 ユニット当たり 2.5 分子のジメチルアミン及び DMF と 1 分子の水が存在していることが分かった。化合物 **2** は二次元シート構造をしており、シート間に存在するジメチルアミンと Hmpca によって水素結合ネットワークを形成している。電子スペクトル (Fig. 4)

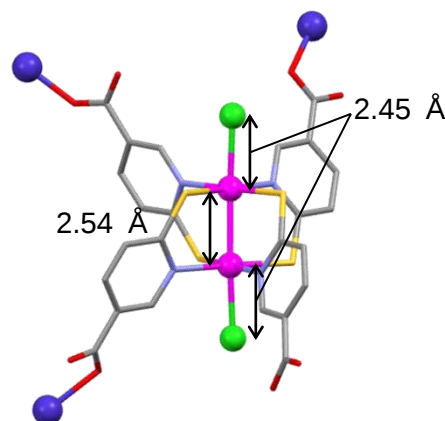


Fig. 3. 化合物 **2** のサブユニット

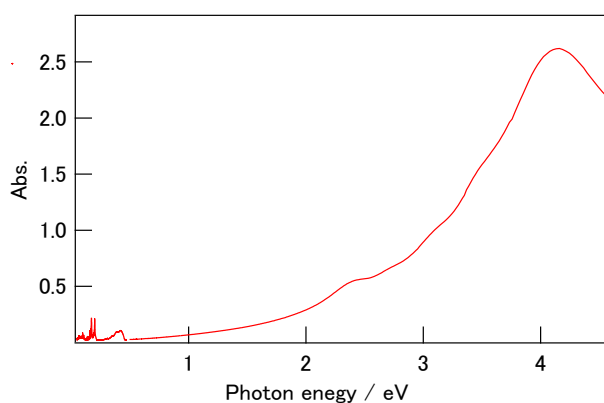


Fig. 4. 化合物 **2** の電子スペクトル

では Cl の p_z 軌道から金属ダイマーの d_{σ}^* 軌道への電荷移動吸収である LMCT 遷移 (Ligand to Metal Charge Transfer) と推定されるピークが 2.4 eV 付近に観測された。また $d_{\sigma}(\text{Pt–Pt}) \rightarrow p_{\sigma}(\text{Pt–Pt})$ と推定されるピークが 4.1 eV 付近に観測されたことから、Pt–Pt 結合が生じていることが確認できた。当日は構造及びその物性について詳細に議論する予定である。

Reference

- 1) H. Kitagawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10068 (1999)
- 2) K. Uemura *et al.* *Inorg. Chem.* **50**, 7919 (2011)
- 3) Chui, S. S.-Y *et al.* *Science* **283**, 1148 (1999)
- 4) H. Chun *et al.* *Chem. Eur. J.* **11**, 3521 (2005)