

## ニッケル二核錯体を構成要素とする新規 MX-chain 錯体の合成と構造および電子物性

(京大院理<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、JASRI/SPring-8<sup>3</sup>)

○橋口良太<sup>1</sup>・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>

### Syntheses, structures and electronic properties of the MX-chain composed of nickel dinuclear complex

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

○Ryota HASHIGUCHI,<sup>1</sup> Kazuya OTSUBO,<sup>1,2</sup> Kuniyoshi SUGIMOTO,<sup>3</sup>  
Akihiko FUJIWARA,<sup>3</sup> Hiroshi KITAGAWA<sup>1,2</sup>

【緒言】擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は、配位子等の構成要素を置換することにより、その構造、電子状態を系統的に制御できることが知られている。特に金属種としてニッケルを用いた場合には、大きなオンサイト・クーロン反発エネルギーにより Mott-Hubbard 状態となって反強磁性一次元鎖を形成し、巨大三次非線形光学活性、spin-Peierls 転移などの興味深い物性を示す。今回我々は、一次元鎖内のニッケルを有機配位子で 2 つずつ連結することにより、構造及び電子状態の制御を行うことを目的とした。二核ニッケル錯体を鋳型とする新規の MX-chain 錯体の合成に成功したので、その構造、電子状態および磁性について報告する。

【実験】MX-chain 錯体の合成は以下の反応式に従って行った。



(L : 1,4-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)-methyl)benzene)

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた 100 K における  $(\text{Ni}^{\text{III}}_2\text{Br}_2\text{L})(\text{BF}_4)_4$  の結晶構造を Fig. 1 に示す。単結晶 X 線構造解析の結果、ニッケルと臭素からなる一次元共有結合鎖が a 軸方向に形成されており、一次元鎖内のニッケルが有機配位子により 2 つずつ対となって連結された構造をしていることが明らかとなった。

また、単結晶合成時の温度、濃度等の条件を変えること

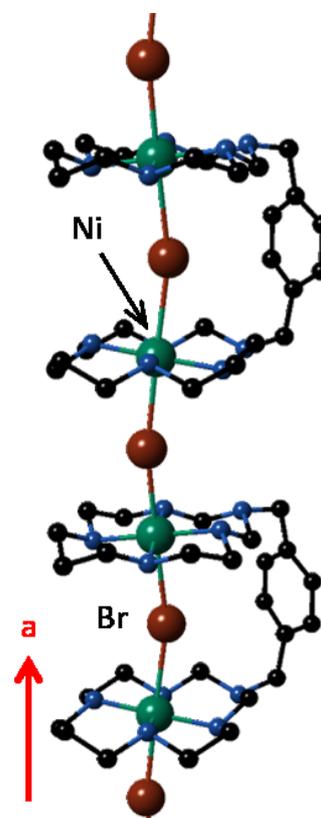


Fig. 1  $(\text{Ni}^{\text{III}}_2\text{Br}_2\text{L})(\text{BF}_4)_4$  の結晶構造

により、ブロック状(Phase I, Fig. 2(a))と針状(Phase II, Fig. 2(b))の2種類の単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、Phase Iは Fig. 2(a)に示す斜方晶系(Orthorhombic  $Pmc2_1$ ,  $a = 11.421(6)$ ,  $b = 16.226(8)$ ,  $c = 11.809(6)$  Å,  $V = 2184.41$  Å<sup>3</sup>)に属していたのに対し、Phase IIは Fig. 2(b)に示す斜方晶系(Orthorhombic  $Pbam$ ,  $a = 20.420(2)$ ,  $b = 20.428(2)$ ,  $c = 11.4161(12)$  Å,  $V = 4762.11$  Å<sup>3</sup>)に属しており、この MX-chain 錯体については2種類の結晶多型が存在することが明らかとなった。

Phase IIについて、単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトル(He-Ne 632 nm)を Fig. 3に示す。一次元鎖に平行にレーザーを入射した場合には高次の倍音を伴う強い共鳴 Raman スペクトルが得られ、この結果はPhase IIがニッケルを用いた MX-chain においては珍しい、電荷密度波( $\cdots Ni^{II} \cdots Br - Ni^{IV} - Br \cdots Ni^{II} \cdots Br - Ni^{IV} - Br \cdots$ )状態となっている<sup>[1]</sup>ことを示唆している。当日は構造、電子状態及び磁性について詳細に報告する予定である。

**【Reference】**

[1] M. Yamashita, *et al.* *Inorg. Chim. Acta*, 87, L5 (1984).

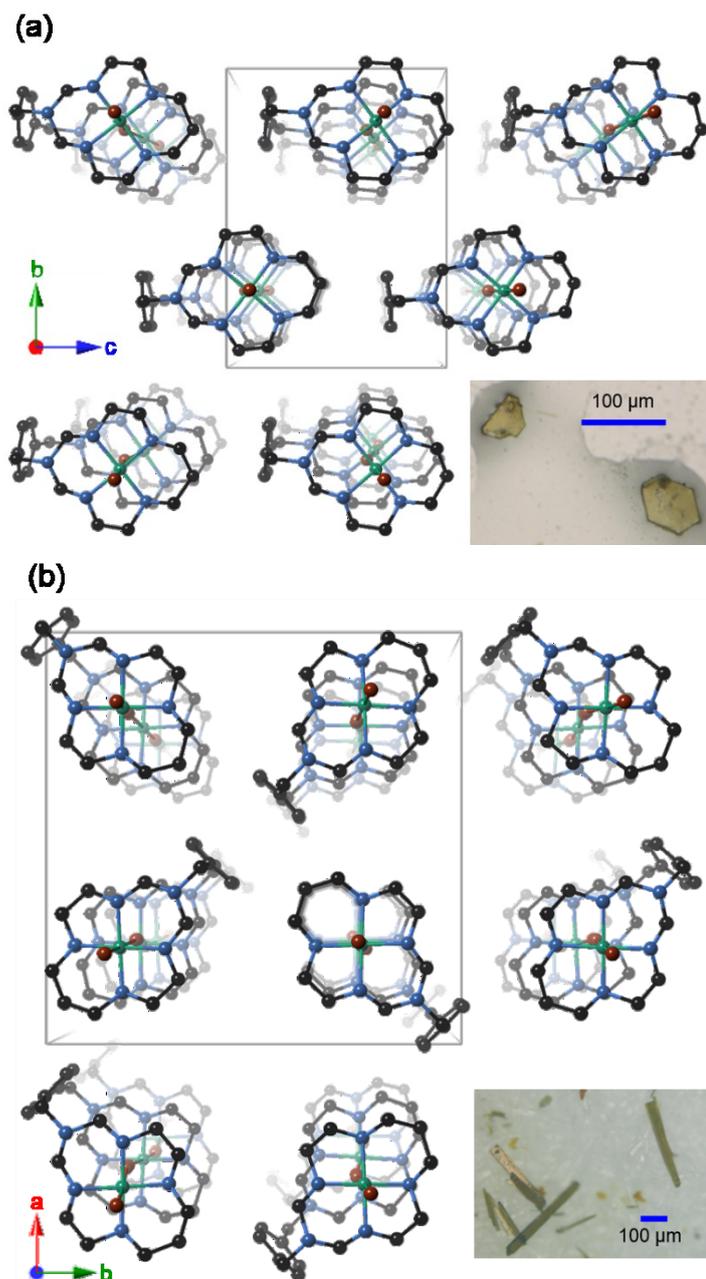


Fig. 2 Phase I(a)と Phase II(b)の結晶と結晶構造

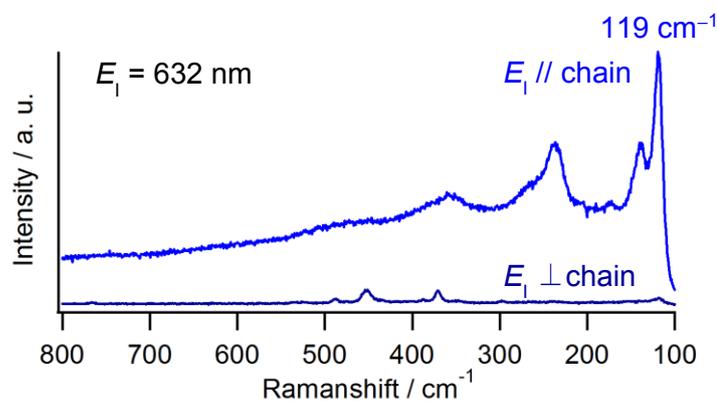


Fig. 3 Phase II の Raman スペクトル