

特異な二次元シート構造を有するニッケル MX-Ghost Leg 錯体の合成と電子物性

(京大院理¹、JASRI/SPring-8²、関西学院大理工³)

○橋口良太¹・大坪主弥¹・前里光彦¹・河口彰吾²・杉本邦久²・
藤原明比古³・北川宏¹

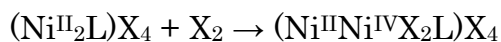
Syntheses and electronic properties of two-dimensional layered-type nickel based MX-ghost-leg complexes

(¹Kyoto Univ.; ²JASRI/SPring-8; ³Kwansei Gakuin Univ.)

○Ryota HASHIGUCHI,¹ Kazuya OTSUBO,¹ Mitsuhiko MAESATO,¹
Shogo KAWAGUCHI,² Kunihisa SUGIMOTO,² Akihiko FUJIWARA,³
Hirosi KITAGAWA¹

【緒言】擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は、金属イオンとハロゲン化物イオンが直線状に交互に並んだ理想的な一次元構造を持つ錯体である。金属、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おり、これまでに 300 種類以上の錯体が合成されている。近年、白金を用いた 2 本鎖 MX-ledder 錯体^[1,2]、4 本鎖 MX-tube 錯体^[3,4]など、1 次元と 2 次元、3 次元の次元クロスオーバー領域に位置する新規の次元拡張型 MX 錯体が報告されているが、ニッケルを用いたものはこれまでに報告例はなかった。今回我々は、ニッケル MX-chain が環状有機配位子で連結された、あみだくじ状の特異なシート構造を持つ 2 次元ニッケル MX-Ghost Leg 錯体の合成に成功したのでその構造、電子状態および物性について報告する。

【実験】MX-Ghost Leg 錯体の合成は以下の反応式に従って行った。



(L : 1,2-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)-ethane), (1) X: Br, (2) X: Cl)

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた 100 K における錯体 1 の結晶構造を Fig. 1, 2 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 *b* 軸方向に形成されており、これらの一次

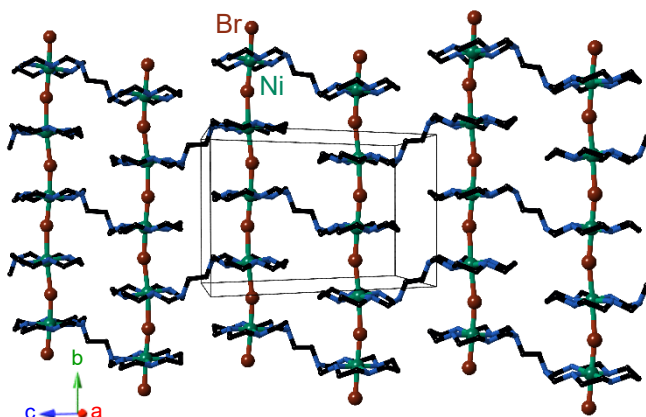


Fig. 1 ニッケル MX-Ghost Leg(錯体 1)の結晶構造

元鎖が環状配位子により連結されて特異なあみだくじ状シート構造を構築していることが明らかとなった(Fig. 1, Triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.792(3)$, $b = 11.272(3)$, $c = 17.217(4)$ Å, $\alpha = 89.901(3)$, $\beta = 79.232(3)$, $\gamma = 89.586(3)^\circ$, $V = 1866.9$ Å³). さらにこのシート構造は b 軸に垂直に積層し、層状構造を形成している(Fig. 2)。このような 2 次元シート構造の MX 錯体はニッケルを用いた次元拡張型 MX 錯体として初めての例であるだけでなく、次元拡張型 MX 錯体としてもこのようなシート構造は新規の構造である。塩素架橋錯体 **2** も同型構造であった(Triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.481(2)$, $b = 10.732(2)$, $c = 16.902(4)$ Å, $\alpha = 89.950(8)$, $\beta = 79.591(7)$, $\gamma = 89.952(8)^\circ$, $V = 1691.4(7)$ Å³)。結晶構造中において架橋ハロゲンはニッケルイオン間の中心からずれた位置(錯体 **1**)、あるいは中心位置付近 2 か所に占有率 0.5 でディスオーダーして(錯体 **2**)観察された(Fig. 3)。

錯体 **1**, **2** について、単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトルを Fig. 4 に示す。どちらの錯体においても一次元鎖に平行に、レーザーを偏光させて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た。単結晶構造解析と Raman スペクトルの結果からこれらの MX-Ghost Leg 錯体においては、ニッケルを用いた MX 錯体では非常に珍しい、電荷密度波($\cdots\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{X}-\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{X}\cdots\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{X}-\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{X}\cdots$)状態となっていることが強く示唆される。当日は構造、電子状態及び物性について詳細に報告する予定である。

【Reference】

[1] A. Kobayashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12066. [2] K. Otsubo, *et al. Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 1229. [3] K. Otsubo, *et al. Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 291. [4] K. Otake, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 6448.

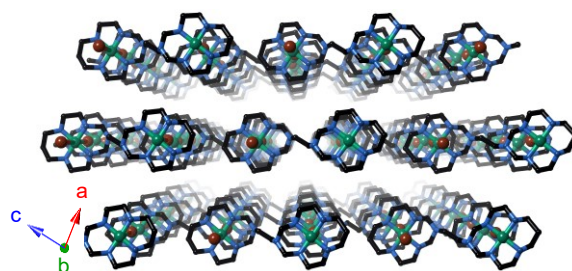


Fig. 2. ニッケル MX-Ghost Leg(錯体 **1**)の層状構造

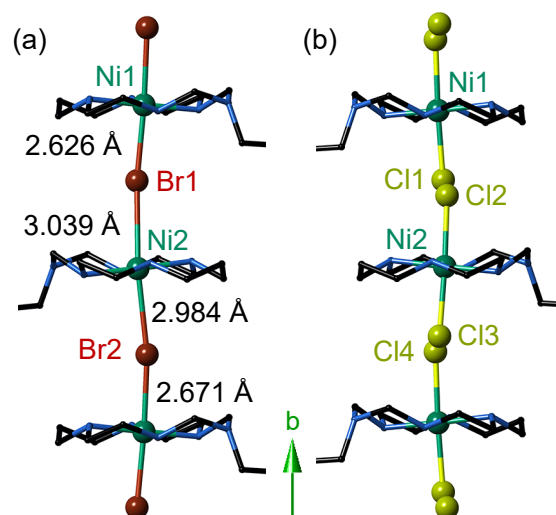


Fig. 3 錯体 **1**(a), **2**(b)の架橋ハロゲン位置

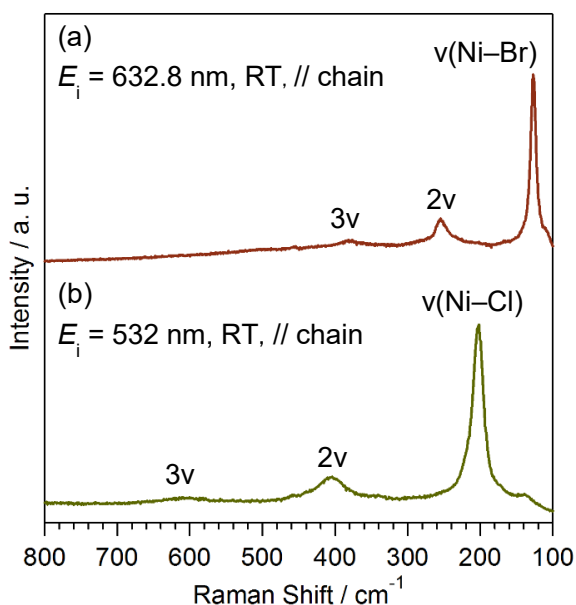


Fig. 4 錯体 **1**(a), **2**(b)の Raman スペクトル