

ヒドロキシ基を導入したMX錯体における室温平均原子価相の実現

(東北大院・理*、東大院・新領域**、名大院・工***) ○井口弘章*、ミア モハマドラッセル*、高石慎也*、山下正廣*、岡本博**、田中久暁***、黒田新一***

Room-temperature averaged valence state in MX-chain complexes induced by hydroxy group

(Tohoku Univ.* , Univ. of Tokyo** , Nagoya Univ.***) ○Hiroaki IGUCHI* , Mohammad Rasel MIAN* , Shinya TAKAISHI* , Masahiro YAMASHITA* , Hiroshi OKAMOTO** , Hisaaki TANAKA*** , Shin-ichi KURODA***

[序] 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX錯体)は、10族金属イオン(M = Ni, Pd, Pt)とハロゲン化物イオン(X = Cl, Br, I)が配位結合によって交互に配列した直鎖状配位高分子であり、主鎖は金属イオンの d_{z^2} 軌道とハロゲン化物イオンの p_z 軌道からなる一次元電子系を構成し、磁性・伝導性・光物性などの豊富な電子物性を有している。

MX錯体の電子状態はFigure 1に示した2つの電子状態に大別される。

M = Niのときは電子間反発を避けるために平均原子価(AV)状態となり、MX錯体特有の巨大な三次非線形光学効果などの興味深い物性を示す[1]。一方、M = Pd, Ptのときは架橋ハロゲンが金属間の中央から一方に偏り、格子のゆがみを生じて混合原子価(MV)状態となる。MV状態では、ソリトン・ポーラロンによるミッドギャップ吸収といった一次元電子系特有の物性を示すことが知られている[2]。また、Pd, Pt錯体では、様々なカウンターアニオンを導入できることや、Ni錯体より置換不活性で溶液中で安定なことから、単結晶に限らず、君塚らによる脂溶性MX錯体[3]などのソフトマテリアルへの展開もなされてきた。バンドギャップが小さく、多様な構造が実現できるPd, Pt錯体でAV状態を実現することは、MX錯体をモチーフとした機能性物質を設計する上で大変重要である。最近、我々はPdBr錯体において、配位子にヒドロキシ基を導入することで、室温でもAV状態をとる安定な結晶を得ることに成功したので報告する。

[実験]

AV状態を実現するには、一次元鎖内の金属-金属間距離($d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$)の短縮化が必須である。MX錯体の一次元鎖構造は、配位子のアミノ基とカウンターアニオン間

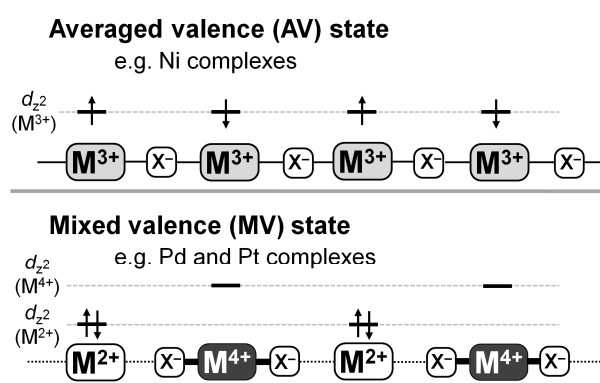


Figure 1. Electronic states of MX chains.

の水素結合によって安定化されているため、配位子中の水素結合部位を増やすことで水素結合がより強化され、 $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が短縮化する可能性がある。そこで我々は新たにヒドロキシ基を有する配位子 dabdOH (2S,3S-2,3-diaminobutane-1,4-diol) (Figure 2) を合成し、MX 錯体の合成を行った。

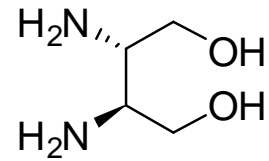


Figure 2. Structure of dabdOH.

[結果と考察]

合成した $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ は、93 K で $5.206(4) \text{ \AA}$ 、293 K でも $5.2107(8) \text{ \AA}$ と大変短く、既存の研究で推定されている MV 状態と AV 状態の相境界である 5.26 \AA を下回っていた (Figure 3)。従って、結晶構造解析結果からは室温でも AV 状態にあることが示唆された。これは、偏光ラマン散乱スペクトルにおいて $\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}$ の対称伸縮振動が観測されないこと、結晶表面の STM 像に短周期構造が現れていることなどからも裏付けられた。さらに、 $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は 363 K においても MV 状態由来の散漫散乱等は観測されておらず、高温まで AV 状態を保っていると推測される。

$[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の光学伝導度スペクトルの測定から、バンドギャップは 0.44 eV と、 PdBr 錯体としては極めて小さく、4 端子法を用いた電気伝導度測定においても、室温で約 5 cm^{-1} と、これまでの MX 錯体の中で最も高い電気伝導を示した (Figure 4)。この化合物では大きなサイズの結晶が得られるので、今後の光学的測定の進展が期待される。

このように極めて短い $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が実現できた原因を結晶構造から考察すると、配位子に導入されたヒドロキシ基は、確かにカウンターアニオンである Br^- と水素結合しており、 Br^- を一次元鎖から少し遠ざけるように働いていることが明らかとなった。これにより、 $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ に敏感な配位子のアミノ基と Br^- 間の角度 ($\angle(\text{N}\cdots\text{Br}\cdots\text{N})$) が小さくなったために、短い $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が実現されたと考えられる。

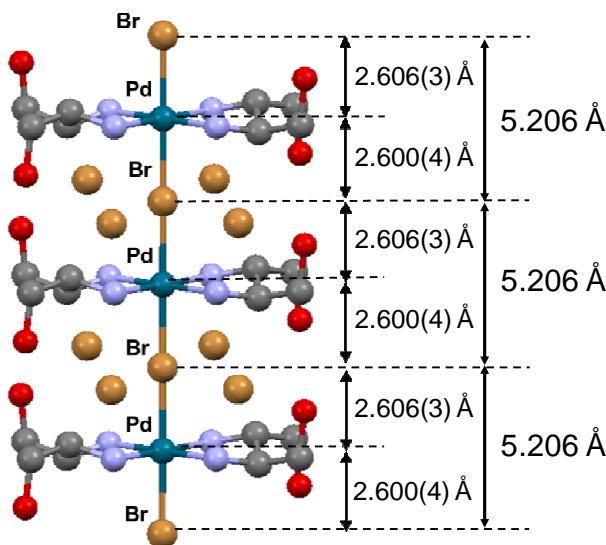


Figure 3. Chain structure of $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

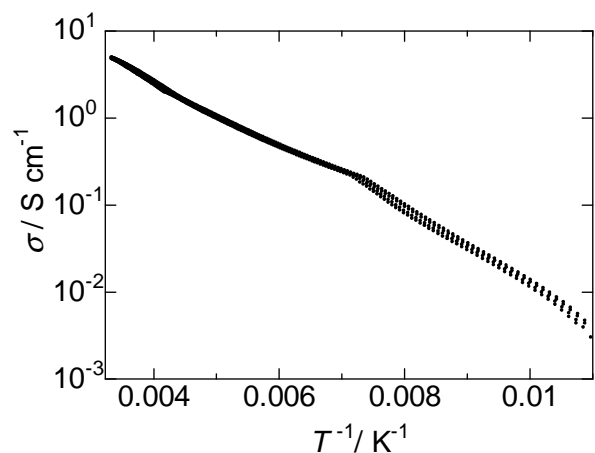


Figure 4. Temperature dependence of electrical conductivity in $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.