

4E04 新規擬一次元ハロゲン架橋 Ni-Pd 混合金属錯体 $Ni_{1-x}Pd_x(R,R\text{-bn})_2Br_3$ の合成とその電子構造

(東北大院理¹, CREST(JST)², 東大新領域³, 名大院工⁴, 物構研⁵)

高石 慎也^{1,2}, 佐々木 真理¹, 梶原 孝志^{1,2}, 山下 正廣^{1,2}, 岸田 英夫³,
岡本 博³, 田中 久暁⁴, 黒田 新一⁴, 若林 裕助⁵, 澤 博⁵

【序】擬一次元ハロゲン架橋単核金属錯体(MX 錯体)は強い電荷移動吸収、高次の共鳴ラマン散乱、大きな Stokes シフトを伴う発光、巨大な三次非線形光学応答など非常に興味深い物性を示すことから非常に注目されている化合物群である。これらの錯体は、Pt, Pd 錯体では $M^{2+}\text{-}M^{4+}$ の電荷密度波(CDW)状態(混合原子価状態)、Ni 錯体では $Ni^{3+}\text{-}Ni^{3+}$ の Mott-Hubbard 状態(平均原子価状態)をとることが知られている。現在までに構成要素(中心金属、面内配位子、架橋ハロゲン、カウンターイオン)を各種組み合わせせて 300 種類以上の錯体が合成されている。中心金属や架橋ハロゲン、カウンターイオンが物性に与える影響については、これまでも詳細に研究が行なわれているが、面内配位子の影響についてはほとんど明らかになっていない。そこでわれわれは、面内配位子に注目し、新しい面内配位子 RR-bn(2R,3R-diaminobutane)を用いたハロゲン架橋 Ni 錯体、Pd 錯体、Ni-Pd 混合金属錯体を合成し、その物性について研究を行なった。

【実験】RR-bn の合成は常法に従って行なった。Ni 錯体、Pd 錯体 Ni-Pd 混合金属錯体の合成は chxn(1R,2R-diaminocyclohexane)を面内配位子にもつ錯体と同様な方法で合成した。STM 測定は JEOL 社製 JSPM-5200 を用いて、室温、常圧下で行った。

【結果と考察】 $[Ni(RR\text{-bn})_2Br]Br_2$ の結晶構造を図 1 に示す。基本的な構造は $[Ni(chxn)_2Br]Br_2$ のそれとほとんど等しい。鎖内の Ni-Ni 間距離は $5.136(6)\text{\AA}$ で、 $[Ni(chxn)_2Br]Br_2$ の Ni-Ni 距離 $5.157(1)\text{\AA}$ に比べわずかに短い。光学伝導度スペクトルを測定したところ、 $[Ni(chxn)_2Br]Br_2$ と同様に約 1.3 eV に架橋 Br から Ni への電荷移動吸収帯に帰属されるピークが観測された。 $[Ni(RR\text{-bn})_2Br]Br_2$ の STM 像を図 2 に示す。輝点が約 $5\times 7\text{\AA}$ おきに観測された。これは、 $[Ni(RR\text{-bn})_2Br]Br_2$ の一次元鎖(b 軸)方向の Ni-Ni 間距離(5.136\AA)、および垂直(c 軸)方向の Ni-Ni 間距離、(7.102\AA)に相当することから、bc 面内の $Ni(RR\text{-bn})_2$ ユニットが輝点として観測されていることが分かる。このことは、この錯体はすべての Ni の環境が等価な $-Ni^{3+}\text{-}Br\text{-}Ni^{3+}\text{-}Br\text{-}Ni^{3+}\text{-}$ の平均原子価状態にあることを示している。

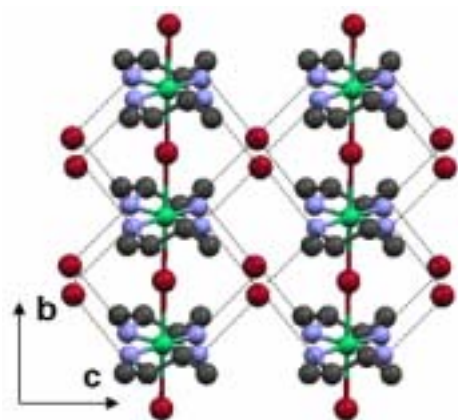


図 1. $[Ni(RR\text{-bn})_2Br]Br_2$ の結晶構造

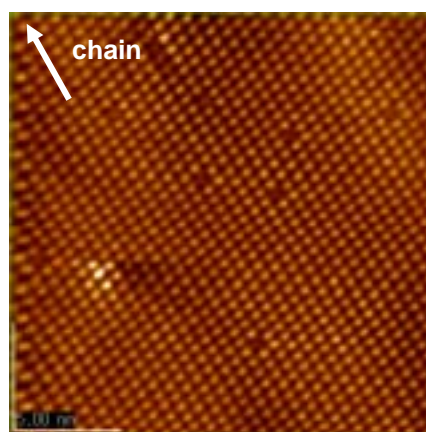


図 2. $[Ni(R,R\text{-bn})_2Br]Br_2$ の STM 像 (20×20 nm)

混合原子価錯体 $[\text{Pd}(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のSTM像を図3に示す。輝点が約 $10 \times 7 \text{ \AA}$ おきに観測された。この錯体のPd-Pd間距離は一次元方向が 5.25 \AA 、垂直方向が 7.04 \AA であることから、輝点は明らかに一次元鎖方向の2倍周期構造、すなわち、 $\dots\text{Pd}^{2+}\dots\text{Br} - \text{Pd}^{4+} - \text{Br}\dots\text{Pd}^{2+}\dots$ のCDW状態を反映している。このSTM像は正のサンプルバイアスで測定したため、輝点は Pd^{4+} サイトを表していることが分かる。また、CDWの位相は c 軸方向に揃っていることがわかる。X線振動写真の測定を行なったところ、CDW構造に起因する超格子反射が観測され、CDW位相は3次的にオーダーしていることが明らかとなった。 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では、CDW位相の相関長が短距離的(c 軸方向に10サイト程度)であることから、 $[\text{Pd}(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ に比べて鎖間相互作用が強いことが明らかとなった。

図4にNi-Pd混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($x=0.26, 0.42, 0.72$)のSTM像を示す。 $x=0.26$ の試料では、ほとんど $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ と同じ像が得られた。これは、 $x=0.26$ ではPdの原子価が $3+$ になり平均原子化状態をとっていることを示している。 $x=0.42$ では、混合原子価状態に起因する2倍周期構造が、所々で現れており、 $x=0.72$ では、大部分が2倍周期構造をとっていることがわかった。

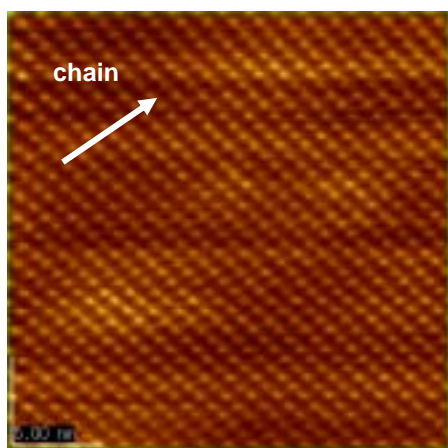


図3. $[\text{Pd}(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のSTM像($20 \times 20 \text{ nm}$)

$[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では、 $x>0.8$ 程度から局所的にCDWに起因する2倍周期構造が観測され始めることが知られているが¹、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ では、 $x=0.72$ においてほとんどの領域でCDW状態を取っていることから、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のほうが、はるかにPdが少ない領域でCDW状態を安定化することが明らかとなった。これは、鎖間相互作用の違いにより説明できる。詳細は当日報告する。

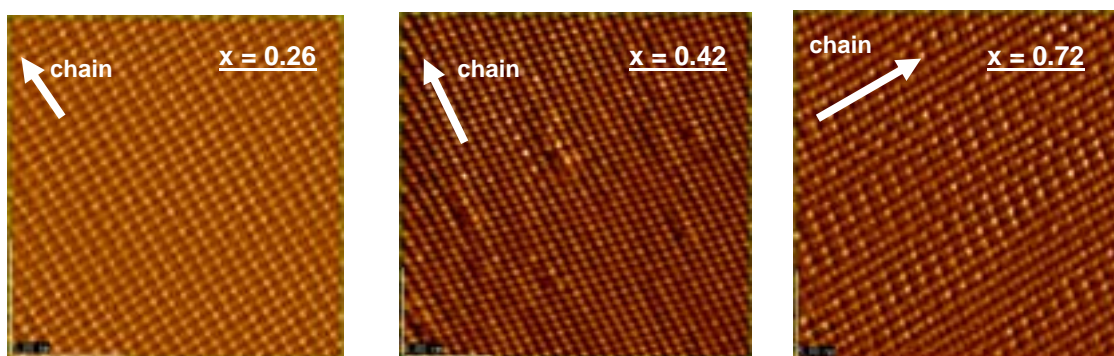


図4. $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{RR-bn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ のSTM像 ($x=0.26, 0.42, 0.72$)

[1] S. Takaishi, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3171 (2004)