4E05

新規 ladder 型ハロゲン架橋混合原子価金属錯体の合成と物性

(東北大院理[1], CREST[2], 首都大院理[3], 名大院工[4], 東大新領域[5], 物構研[6], 産総研 CERC[7])
○川上 大輔[1], 高石 慎也[1,2], 梶原 孝志[1,2], 山下 正廣[1,2], 松永 諭[3], 田中 久暁[4],
黒田 新一[4], 岡本 博[5], 若林 裕助[6], 澤 博[6], 岩野 薫[6], 松崎 弘幸[7]

【序】一次元系は、スピン・電荷・格子の揺らぎが支配する『量子』系である。一方、二次元系ではこれらの揺らぎは凍結され、秩序が支配する『バルク』な系である。これまでに一次元、二次元の各々の持つ魅力に焦点を当てた研究が盛んに成されて来た。しかし、その境界領域に対する研究は数少なく、ほぼ未開拓の領域であると言える。この領域は、『量子とバルクの狭間』と位置づけられ、一次元、二次元とは異なる新規な量子状態が期待される。そこで本研究では、一次元電子系物質を段階的に連結し、電子系を次元拡張する事で、『量子とバルクの狭間』へと誘導し、その狭間における新規な量子状態、及び物性を探索する事を目的とした。今回、理想的な一次元電子系として知られる、擬一次元ハロゲン架橋白金錯体(MX chain)を二本鎖へと拡張した ladder 型錯体の合成に成功したので、その合成、構造、電子状態について報告する。

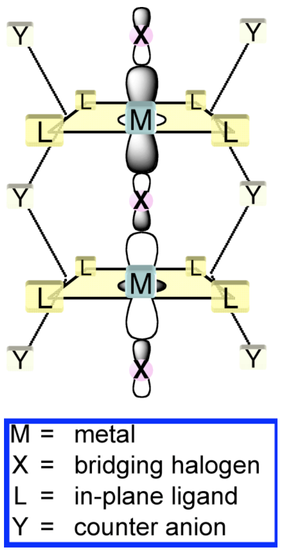
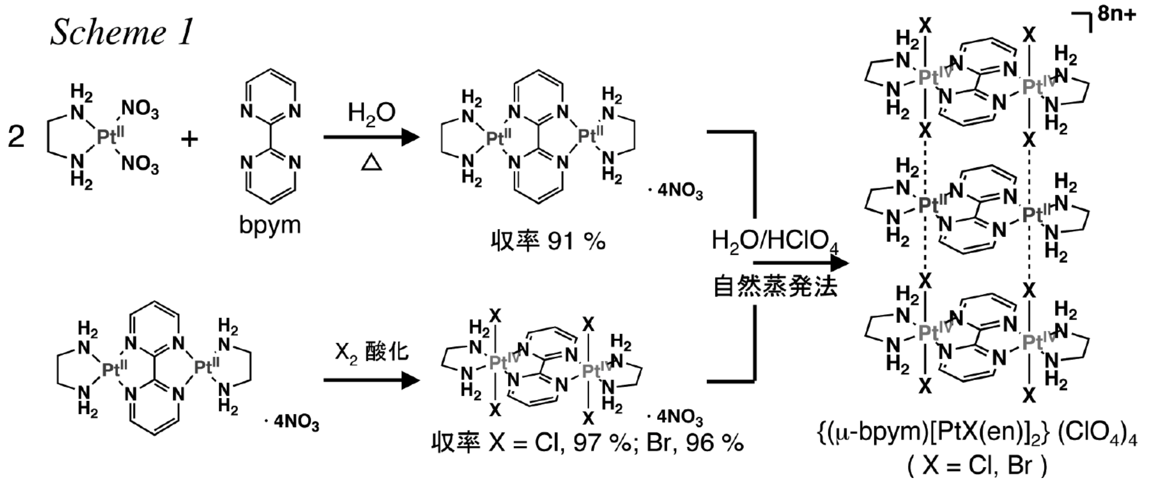


Fig. 1 MX chain

【合成】原料となる Pt^{II} 錯体、Pt^{IV} 錯体の合成から行った。2 カ所の配位サイトを有する 2,2-ビピリミジン(bpym)に対し、２当量の $Pt^{II}Cl_2(NO_3)_2$ を水中で混合し、加熱撹拌する事で新規 Pt^{II} ２核錯体{(μ-bpym)[$Pt^{II}(en)_2$]}$(NO_3)_4$ を収率 91%で得た。さらに、この白金２価錯体をハロゲン酸化する事で、対応する新規 Pt^{IV} ２核錯体{(μ-bpym)[$Pt^{IV}X_2(en)_2$]}$(NO_3)_4$ (X = Cl, Br)を、Cl 体 97 %、Br 体 96 %の収率で得た。得られた{(μ-bpym)[$Pt^{II}(en)_2$]}$(NO_3)_4$、{(μ-bpym)[$Pt^{IV}X_2(en)_2$]}$(NO_3)_4$ を水に溶解し、過剰量の $HClO_4$ を加え、室温下、溶媒を自然蒸発する事で、新規 ladder 型一次元集積錯体 **1**Cl、**1**Br を針状結晶として得た(Sheme 1)。

Scheme 1



【結果と考察】得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析を行った。例として **1Br** 錯体についての解析結果を *Figure* 2 示す。

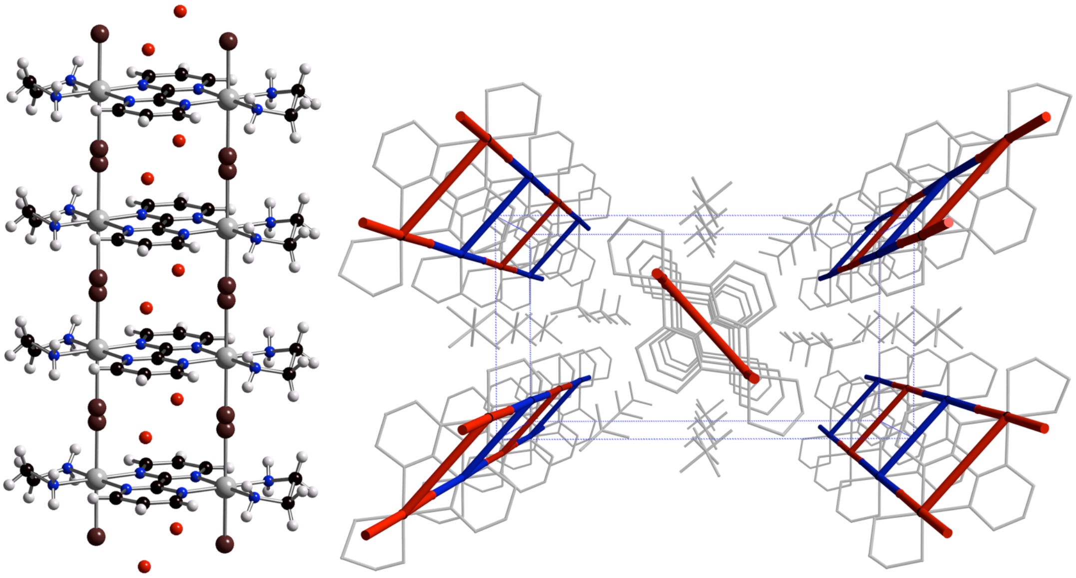


Figure 2. 1Br の結晶構造

この結果、MX chain が bpym により連結された、ladder 型骨格を有する Pt^{II}-Pt^{IV} 混合原子価錯体である事が明らかとなった。さらに、白金の価数配列の知見を得る為、KEK PF の放射光を用いた回折実験を行った結果、ladder の同じ段の価数が揃っている、つまり連結された鎖間に相関がある事が示された（*Figure* 2）。白金-白金間距離は、一次元方向が 5.55 Å、ladder を形成する面内方向が 5.48 Å であるのに対し、ladder 間距離は対イオンの介入により 8.56 Å と十分に離れている事から、独立した ladder 構造に由来する物性の発現が期待される。電子系の拡張に由来し、光学伝導度スペクトルにおいて、この新規な ladder 系特有のスペクトルが得られた（*Fig.ure* 3）。通常の一本鎖では一本の電荷移動吸収を示すのみであるのに対し、1）電荷移動吸収が二本に割れる、2）低エネルギー領域に長く裾をひく、などのスペクトル挙動がその特徴にあたる。実験の詳細等については、当日報告する予定である。

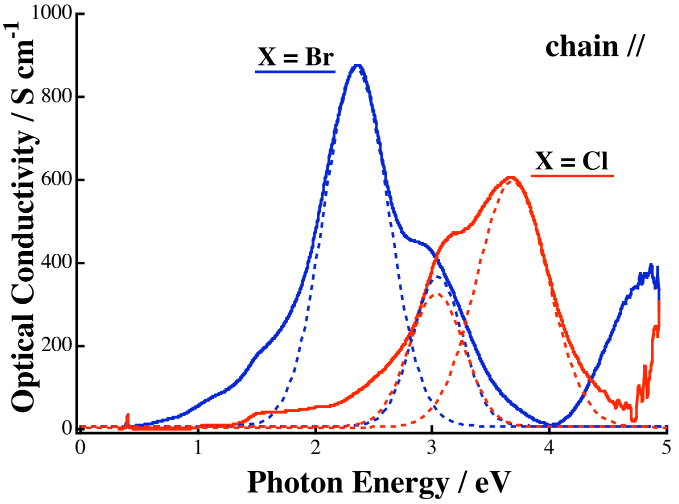


Figure 3. **1**Cl、**1**Br の光学伝導度スペクトル