

Ladder 型ハロゲン架橋金属錯体の研究

(九大院理) 小林厚志、北川 宏

【序論】 一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX-Chain) は、中心金属、架橋ハロゲンなどの構成要素の置換によって、一次元電子系の物理パラメータを広範囲に制御することが可能であり、巨大な三次の非線形光学効果など興味深い物性を示すことで知られている。しかし、これらの錯体は強い電子-格子相互作用 S や電子相関 U によって、絶縁化している。そこで、一次元鎖間を有機分子によって架橋し、Ladder 型にすることで系の次元性を上げ S を抑制すれば、金属伝導性や超伝導性の発現が期待できる。Ladder 鎖の物性研究はこれまで銅酸化物系において、先駆的研究がなされており、Ladder 内における鎖の本数により電子状態が大きく変化するなど、興味深い報告がある。しかし構造的な自由度が小さい酸化物系では、Ladder 内における鎖の本数の制御やその集合形態の制御などが困難であるため、これまで系統的な研究ができていない。そこで我々は大きな構造的自由度を有している MX-Chain 錯体を基盤として、Ladder 型ハロゲン架橋金属錯体を新規に合成し、構造と電子状態について知見を得たので報告する。

【実験】 合成は以下の反応によって行った。

- 1) $2\text{Pt}(\text{dien})(\text{NO}_3)_2 + \text{bpy} \rightarrow [(\text{Pt}\text{dien})_2\text{bpy}](\text{NO}_3)_4$ (*dien*: diethylenetriamine, *bpy*: 4,4'-bipyridine)
- 2) $[(\text{Pt}\text{dien})_2\text{bpy}](\text{NO}_3)_4 + \text{excess Br}_2 \rightarrow [(\text{Pt}\text{dienBr}_2)_2\text{bpy}]\text{Br}_4$
- 3) $[(\text{Pt}\text{dien})_2\text{bpy}](\text{NO}_3)_4 + [(\text{Pt}\text{dienBr}_2)_2\text{bpy}]\text{Br}_4 + \text{excess TBA X} \rightarrow [(\text{Pt}\text{dienBr})_2\text{bpy}]\text{X}_4$

(TBA: Tetrabutylammonium X: Br, NO₃, ClO₄, BF₄, PF₆)

得られた結晶に関して、単結晶 X 線構造解析や各種光学スペクトルなどの測定を行った。

【結果と考察】 140 K における $[(\text{Pt}\text{dienBr})_2\text{bpy}]\text{Br}_4$ の単結晶 X 線構造解析より得られた Ladder 鎖の構造を Fig.1 に示す。有機分子 *bpy* により、二本の MX 鎖が架橋され、*c* 軸方向に Ladder 鎖を形成していた。ひとつの MX 鎖における電荷配列は $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br} - \text{Pt}^{4+} - \text{Br}\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br} - \text{Pt}^{4+} - \text{Br}\cdots$ となる CDW (電荷密度波) 状態であり、Ladder 鎖内における CDW の位相は逆位相となり、完全に秩序化していることが明らかとなった。Fig.2 に単位格子の *c* 軸投影図を示す。Ladder 鎖間における CDW の位相関係は、*b* 軸方向では逆位相で *a* 軸方向では同位相で配列している。また Ladder 鎖間には、カウンターイオンの Br⁻ イオン以外にも結晶水がひとつの Ladder ユニット $[(\text{Pt}\text{dienBr})_2\text{bpy}]\text{Br}_4$ に対して 2 分子存在し、水素結合を形成している。結晶水は *dien* 分子の中央 2 級アミン部位に、Br⁻ イオンは末端 1 級アミン部位に水素結合している。この結晶水は湿度により脱着し、それに対応して Ladder 鎖の電子状態が変化することが明らかとなったので、以下にその詳細を示す。

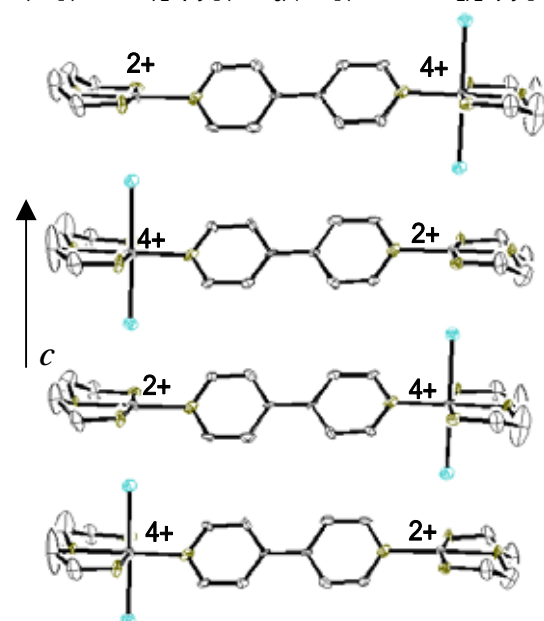


Fig.1 Ladder 構造

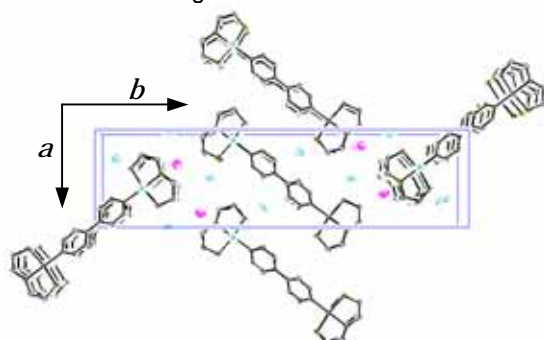
Fig.2 単位格子の *c* 軸投影図

Fig.3 に一定温度における重量の湿度依存性を示す。湿度を低下させ 15%程度にすると重量は減少し、湿度を上昇させ 80%程度にすると重量は再び増加し、可逆的に変化した。この挙動は湿度に応じて、結晶水が吸脱着していることを示している。最も重量が減少した 34 時間後の -0.26mg は、ひとつの Ladder ユニット $[(Pt\text{dienBr})_2\text{bpy}]\text{Br}_4$ に対して約 2 個の水分子に相当し、単結晶 X 線構造解析の結果と一致している。

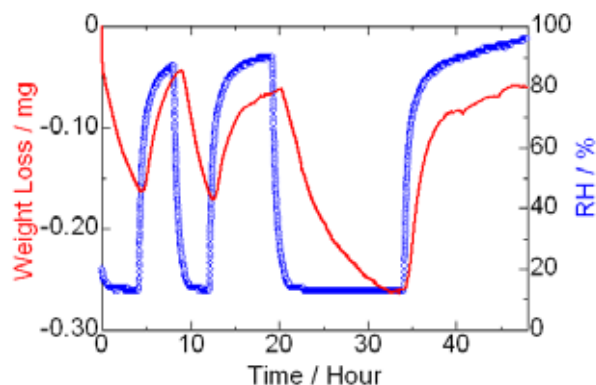


Fig.3 重量の湿度依存性

Fig.4 に Raman スペクトルの湿度依存性を示す。RH = 80 %において CDW 状態に特徴的な $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ モードが 172 cm^{-1} 付近に現れ、4 倍音まで明瞭に観測された。このモードは RH = 15 %まで湿度を低下させると、 169 cm^{-1} まで低波数側へシフトした。このシフトは、Ladder 鎖の電子状態が湿度に依存し変化していることを示している。

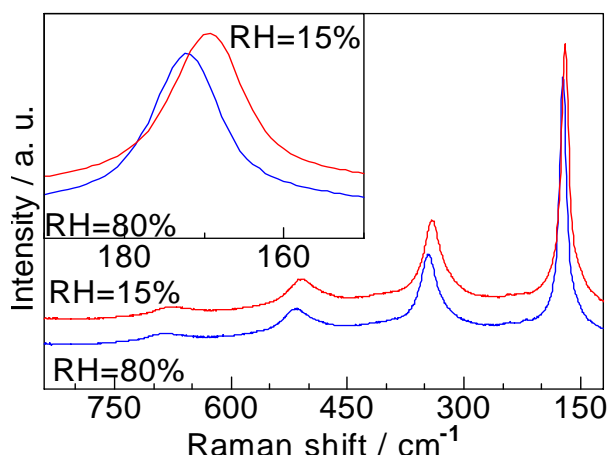


Fig.4 Raman スペクトルの湿度依存性

結晶水が脱離した状態を明らかにするために、低湿度(RH = 15%)で結晶水を脱離させた単結晶を使用し、140 Kにて単結晶 X 線構造解析を行った。得られた結晶学的パラメータと主要な結合距離を Table1 に示す。比較として高湿度(RH = 80%)で結晶水を含んだ結晶に関しても同温度で構造解析を行った。低湿度で結晶水を脱離させた結晶においては、高湿度で保存した結晶と比較して、格子定数 a, b, c と単位格子体積の全てが減少し、 dien 配位子の中央2級アミン部位に水素結合していた、結晶水の存在が確認できなかった。この結果は、上述の重量の湿度依存性と一致している。

Table.1 結晶学的パラメータの湿度依存性

Cell parameter	RH=15%	RH=80%
T / K	140	140
$a / \text{\AA}$	8.6819(4)	8.7649(5)
$b / \text{\AA}$	33.1946(16)	33.821(2)
$c / \text{\AA}$	10.8180(5)	10.9321(8)
β / deg	92.2438(10)	92.1164(14)
$V / \text{\AA}^3$	3115.3(3)	3238.5(4)
R_1	0.058	0.069
$\text{Pt}^{4+}-\text{Br} / \text{\AA}$	2.5043(11) \AA	2.5018(16)
(l_1)	2.5074(11) \AA	2.5063(16)
$\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br} / \text{\AA}$	2.8693(11) \AA	2.9189(16)
(l_2)	2.9446(11) \AA	3.0114(16)
d	0.148	0.168

Ladder 鎖内における Pt の価数配列は CDW 状態で変化していないが、Pt-Br の結合距離が、結晶水の有無により変化している。特に変化が大きいのは、 $\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}$ の距離であり、結晶水が脱離することで約 0.06 \AA も減少している。架橋ハロゲンの金属イオン間の midpoint からのずれを表すパラメータ $d (= 2(l_2 - l_1)/(c/2))$ も、結晶水の脱離に伴って 0.02 も減少し、これは架橋 Br イオンが金属イオン間の midpoint へ近づいていることを示している。Raman スペクトルにおいて観測された $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ モードの湿度依存性は、この架橋 Br イオンに関連した、結合距離の変化に対応していると考えられる。

当日は、カウンターイオンを置換した $[(Pt\text{dienBr})_2\text{bpy}]X_4$ の物性についても報告する予定である。