

# X線吸収分光法による擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体の電荷双安定性の観察 Observation of charge bistability in quasi-one-dimensional halogen-bridged palladium complexes by X-ray absorption spectroscopy

吉田健文, 高石慎也,\* 熊谷翔平, 井口弘明, Rasel Mian Mohamad, 山下正廣\*

東北大学大学院理学研究科化学専攻

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区 6-3

Takefumi Yoshida, Shinya Takaiishi,\* Shohei Kumagai, Hiroaki Iguchi, Rasel Mian Mohamad, Masahiro Yamashita\*

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Sendai 980-8578, Japan.

## 1 はじめに

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、平均原子価電荷 Mott-Hubbard (MH) 相と混合原子価 charge-density-wave (CDW) 相の双安定性を扱ううえで重要な題材となる。我々は MH と CDW 状態間の相転移を示す Pd 錯体を報告している。<sup>1</sup> MH 相では M(III)-X(-M(II))の一次元鎖方向に対して単周期の結晶構造を持つのに対し、CDW 相では M(II)···X-M(IV)-X のハライドイオンの小さなひずみに由来する二倍周期構造を取る。これらの違いは、単結晶 X 線回折によって明らかにされてきたが、金属の価数に関する直接的な情報は得られておらず、分光学的に間接的に推測されていただけであった。本実験では、X 線吸収分光法を用い、擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体の価数情報を直接観察する。

## 2 実験

これまで報告されてきた Pd 錯体 ([Pd(dabdOH)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> (**1**), [Pd(en)<sub>2</sub>Br](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**2**), and [Pd(en)<sub>2</sub>Br](Suc-C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**3**)) を測定にもちいた。<sup>1</sup> これらの粉末サンプルを 4 mm φ のペレットに形成し、NW10A で X 線吸収分光測定を行った。温度依存性に関する測定は、NW10A に備え付けのクライオスタットを用いた。

## 3 結果および考察

**1** (MH: Pd(III))及び **2** (CDW: Pd(II & IV))の XANES スペクトルについて図 1 に示す。24355 eV 付近の吸収端の強度を **1** (MH)及び **2** (CDW)を比較したところ、**1** の方が大きいことが分かった。これはすでに報告されている Pd(III)と Pd(II)錯体の吸収端の違いと類似し、<sup>2</sup> 擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体における Pd(III)と Pd(II & IV)間においても同様の傾向を示すことが分かった。さらに **3**(205 K 以下で MH、以上で CDW)において XANES の温度依存性を観察したところ、250 K から 100 K 温度を下げていくにつれて 24355 eV 付近の吸収端の強度が増加していくこと

が分かった。これはすでに報告されている CDW から MH への相転移と一致する。

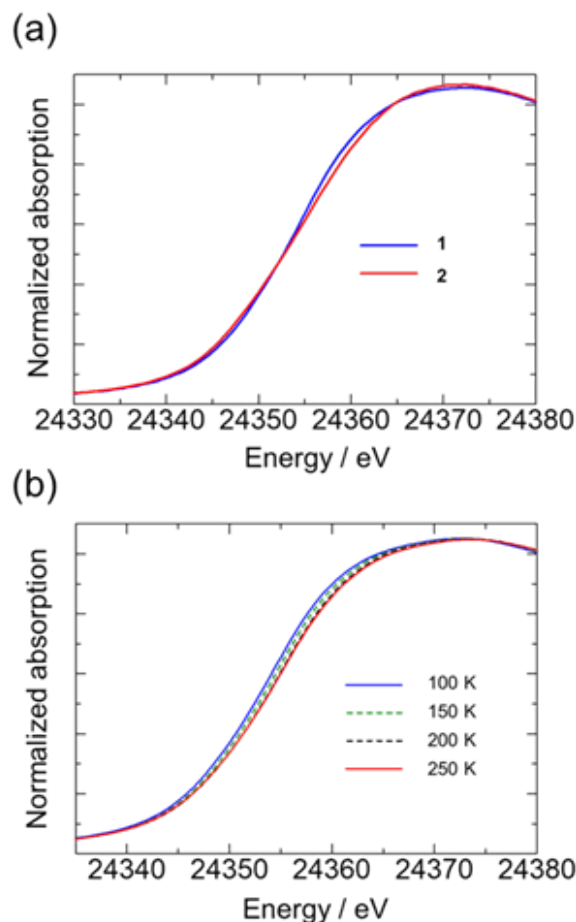


図 1 : (a)**1** (MH: Pd(III))及び **2** (CDW: Pd(II & IV)) の XANES スペクトル、(b)**3** の各温度での XANES スペクトル

## 4 まとめ

本実験では、擬一次元ハロゲン架橋 Pd 錯体の価数情報を直接観察することに成功した。

### 謝辞

This work was partially supported by the Asahi glass foundation, the institute for quantum chemical exploration (IQCE), a JSPS KAKENHI grant (A) 26248015 and grant (C) 16K05713, and Tohoku University Molecule & Materials Synthesis Platform in the Nanotechnology Platform Project sponsored by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. This work was performed under the approval of the Photon Factory Program Advisory Committee (KEK, Proposal No. 2016P007). Authors acknowledge Dr. Hiroaki Nitani at KEK-PF for his attentive help for the measurements. M. Yamashita acknowledges the support by the 111 project (B18030) from China.

### 参考文献

- [1] (a) M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, H. Murasugi, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6562–6565; (b) S. Kumagai, S. Takaishi, M. Gao, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3775–3781; (c) S. Takaishi, M. Takamura, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S.-i. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12080–12084.
- [2] (a) G. Guilera, M. A. Newton, C. Polli, S. Pascarelli, M. Guinó, K. K. (Mimi) Hill, *Chem. Commun.*, **2006**, *0*, 4306–4308; (b) S. H. Eitel, M. Bauer, D. Schweinfurth, N. Deibel, B. Sarkar, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. Frey, R. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4683–4693.

### 成果

Takefumi Yoshida, Shinya Takaishi,\* Shohei Kumagai, Hiroaki Iguchi, Rasel Mian Mohamad, Masahiro Yamashita,\* *Dalton Trans.*, **2019**, 10.1039/C9DT01684H.

\* takaishi@mail.tains.tohoku.ac.jp