

芳香族性面内配位子をもつ MX 型単一鎖錯体の合成と π 積層相互作用による構造安定化

MX-type single chain complexes with an aromatic in-plane ligand: incorporation of aromatic interactions for stabilizing the chain structure

Unjila AFRIN¹, 井口弘章¹, Mohammad Rasel MIAN¹, 高石慎也¹, 山下正廣^{1,2,3,*}¹ 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荒巻字青葉 6-3

² 東北大学材料科学高等研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1³ School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, ChinaUnjila AFRIN¹, Hiroaki IGUCHI¹, Mohammad Rasel MIAN¹, Shinya TAKAISHI¹ and Masahiro YAMASHITA^{1,2,3,*}¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan² Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan³ School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

1 はじめに

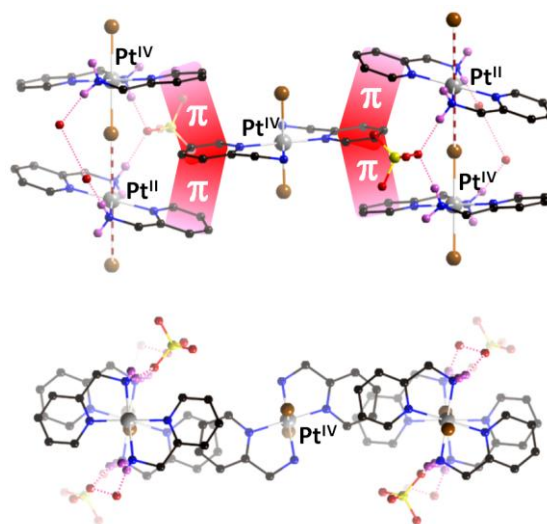
擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) では、金属イオン M (M = Ni, Pd, Pt) の d_{z^2} 軌道とハロゲン化物イオン X (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) の p_z 軌道が重なって一次元電子系が構築され、三次の非線形光学効果に代表される特徴的な電子物性が現れる。MX 錯体では、面内配位子や対アニオンも様々に替えることができるため、多様な物質開発が可能である。しかし、面内配位子のアミノ基と対アニオン間の水素結合が一次元鎖構造の構築に必要であるため、面内配位子としては専ら脂肪族アミンが用いられ、芳香族性を有する配位子は、ラダー型やチューブ型といった複数の一次元鎖を架橋する場合にのみ利用されていた。したがって、単一鎖の MX 錯体において、面内配位子に芳香族部位を導入した場合の影響については全くわかっていなかった。また、フェニレンジアミンのような芳香族アミンは酸化されやすく、面内配位子としては不向きである。そこで我々は、水素結合部位としてのアミノ基を有しつつ、芳香族性も有する面内配位子として、2-aminomethylpyridine (amp) を用いた MX 錯体の合成を目指した。

2 実験

PtBr₂ と amp から [Pt^{II}(amp)₂]Br₂ (**1**) を合成し、これを臭素酸化することで [Pt^{IV}(amp)₂Br₂]Br₂·2H₂O (**2**) を得た。**1** と **2** を混合した溶液に tetra-n-butylammonium hydrogensulfate (Bu₄NHSO₄) や sodium dihydrogenphosphate (NaH₂PO₄) を溶解し、溶媒をゆっくりと蒸発させることで、MX 錯体 [Pt^{IV}(amp)₂Br₂][Pt^{II/IV}(amp)₂Br₂](HSO₄)₂(SO₄)₂·13H₂O (**3**)、[Pt^{IV}(amp)₂Br₂][Pt^{II/IV}(amp)₂Br₂](H₂PO₄)₆·8H₂O (**4**) を合成し、結晶構造解析を行った。

3 結果および考察

3、**4**とも図1に示したように π - π 相互作用によって一次元鎖間に Pt(IV)錯体が挿入された構造を有していた。これはこれまでの MX 錯体には見られない構造的特徴である。ラマン散乱スペクトルから **3** の電子状態は Pt(II/IV)混合原子価状態にあることが明らかとなった。また、構造と光学ギャップの解析から、**3** はラダー型 MX 錯体よりも単一鎖 MX 錯体に近い性質を有することが明らかとなった。[1]

図1: **3** の結晶構造と π - π 相互作用

参考文献

[1] U. Afrin *et al.*, *Dalton Trans.* **48**, 7828 (2019).

* h-iguchi@tohoku.ac.jp, yamasita.m@gmail.com