

多重水素結合を用いたジグザグ鎖状導電性 Pd(III)-Br 錯体の合成 Conductive zigzag Pd(III)-Br chain complex realized by multiple-hydrogen-bond approach

Mohammad Rasel MIAN¹, 井口弘章^{1,*}, 高石慎也¹, 吉田健文¹, 山下正廣^{1,2}

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

²School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

Mohammad Rasel MIAN¹ Hiroaki IGUCHI^{1,*}, Shinya TAKAISHI¹, Takefumi YOSHIDA¹ and Masahiro YAMASHITA^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

²School 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 錯体の電子状態は2つの電子状態に大別され、一般に M = Ni のときは電子間反発を避けるために M(III)平均原子価(AV)状態となり、M = Pd, Pt のときは架橋ハロゲンが金属間の中央から一方に偏り、M(II/IV)混合原子価(MV)状態となる。Pd, Pt 錯体で AV 状態を実現することは、MX 錯体をモチーフとした機能性物質を設計する上で大変重要である。以前に我々は、PdBr 錯体において、配位子にヒドロキシ基を導入することで、多重水素結合による化学的圧力効果により、室温でも AV 状態をとる安定な結晶を得ることに成功した[1]。本研究ではその類縁体として、硫酸イオンを対アニオンに用いた PdBr 錯体を合成した[2]。

2 実験

2 価の前駆錯体である [Pd(dabdOH)₂]Br₂ (dabdOH = (2*S*,3*S*)-2,3-diaminobutane-1,4-diol) を硫酸ナトリウム存在下で臭素を用いてゆっくりと化学的に酸化することで、[Pd(dabdOH)₂]SO₄·3H₂O の針状結晶を得た。この単結晶 X 線構造解析を行い、種々の測定を行った。

3 結果および考察

[Pd(dabdOH)₂]SO₄·3H₂O は Fig. 1 に示した結晶構造を有し、一次元鎖はジグザグ構造となっていた。一次元鎖方向の Pd···Pd 間距離が 5.1494(2) Å と極めて短く、[1]におけるこれまでの最短記録 (5.182 Å) を更新した。また、ラマン散乱スペクトルや XAFS スペクトル (Fig.2) より、Pd(III)平均原子価状態にあることが明らかとなった。従って、

[Pd(dabdOH)₂]SO₄·3H₂O は Pd(III)Br 錯体として初めてジグザグ構造を有する錯体である。このジグザグ構造は、一次元鎖内及び鎖間の水素結合ネットワークによって誘起されたものと考えられる。

電気伝導率は室温で 0.005–0.05 S cm⁻¹ 程度であり、[1]の結果の 1000 分の 1 以下となった。非常に短い Pd···Pd 間距離を有しておきながら、電気伝導性が低くなっている原因はおそらく伝導パスである一次元鎖にジグザグ構造が導入されたからであると考えられる。

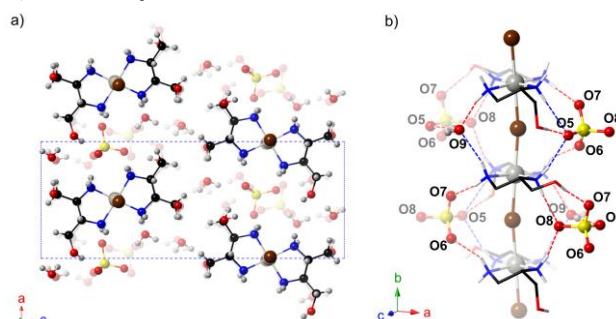


Fig.1: [Pd(dabdOH)₂]SO₄·3H₂O の結晶構造

参考文献

[1] M. R. Mian, H. Iguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6562 (2017).

[2] M. R. Mian, H. Iguchi, et al. *CrystEngComm* **22**, 3999 (2020).

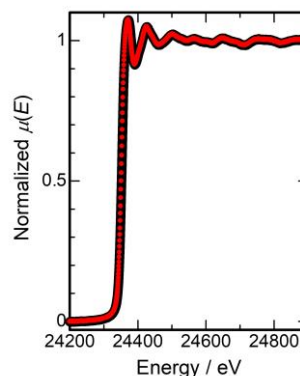


Fig.2: XAFS スペクトル

* h-iguchi@tohoku.ac.jp