

一次元混合金属錯体 $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) の原子価構造と鎖上のスピン挙動の研究

Valence Structures and Spin Dynamics in One-Dimensional Mixed-Metal Complexes, $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$ ($\text{X} : \text{Cl}, \text{Br}$)

青木 裕史, 木曾田 賢治, 木村 憲喜*

Hiroshi AOKI, Kenji KISODA and Noriyoshi KIMURA*

2004年10月6日受理

Abstract

We measured the Raman, UV-visible and ^{13}C CP-MAS NMR spectra of halogen-bridged 1-D Cu-Pt mixed-metal complexes, $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$ ($\text{X} : \text{Cl}$ and Br), consisting of -X-Cu-X-Pt-X-chain. The Raman spectra showed an overtone progression of symmetric stretching mode of Pt (IV) -Cl atoms and the fine structures with halogen isotopic splitting in Pt-Cl band below *ca.* 50 K. The broad carbon signals of the ^{13}C NMR spectra observed at room temperature are attributable to strong paramagnetic effect from Cu (II) sites. This result is supported by the weak antiferromagnetic interactions between Cu (II) sites in the chain.

1. 序

ハロゲン架橋一次元-X-Cu-X-Pt-X-型混合金属錯体 $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_4$ ($\text{chxn} : (1R, 2R)$ -1,2-diamino-cyclohexane; $\text{X} : \text{Cl}, \text{Br}$) は、-X-Cu(II)-X-Pt(IV)-X-のような鎖状構造から成ることが知られており¹⁾、Cu(II)上の不対電子スピンの隣接するCu原子上のスピンと弱い一次元反強磁性的な相互作用を示すことが磁化率の測定²⁾などによって報告されている。一方、 $[\text{NiX}(\text{chxn})_2]\text{X}_2$ 錯体は-X-Ni(III)-X-Ni(III)-X-のような平均原子価状態を取り³⁾、隣接するNi原子上におけるスピン間の反強磁性的な相互作用の大きさ J が3600K³⁾という非常に大きな値を示すことが知られている。また、最近、 $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ にCu(II)をドーピングさせた新しい一次元混晶錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}(\text{chxn})_2]\text{Br}_{2-x}$ が新しく合成され⁴⁾、鎖上の電子状態や伝導性に興味もたれている。そこで、本研究ではまずCu-Pt混合金属錯体における鎖上の金属の原子価構造を顕微Ramanや可視紫外吸収スペクトルにより確認した後、Cu(II)上の不対電子スピンの挙動を ^{13}C CP-MAS NMRスペクトル測定から明らかにし、Ni錯体と比較検討した。

2. 実験

2.1 $[\text{Cu}(\text{chxn})_2]\text{X}_2$ の合成¹⁾

(i) $\text{X}=\text{Cl}$ ¹⁾

塩化銅(II) 1.00gをメタノール100mlに溶解させ、(1R, 2R)-1,2-ジアミノシクロヘキサン(chxn) 1.02gを加えて加熱攪拌した。その溶液をろ過し、濃縮し

た。結晶が析出したらろ別し、デシケーター中で乾燥させた。得られた結晶は、1.68g(収率91%)であった。

Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_1$: C, 39.7; H, 7.78; N, 15.4; Cu, 17.5%. Found: C, 37.7; H, 7.48; N, 14.4; Cu, 14.5%.

(ii) $\text{X}=\text{Br}$ ¹⁾

臭化銅(II) 0.50gをメタノール100mlに溶解させ、chxn 0.70gを加え、約2時間加熱攪拌した。その後、ろ過し、濃縮した。結晶が析出した後ろ別し、その少量のメタノールに溶かし、再結晶した。得られた青色微結晶をアセトンで洗浄した。得られた結晶は、0.64g(収率63%)であった。

Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cu}_1$: C, 31.9; H, 6.25; N, 12.4; Cu, 14.1%. Found: C, 30.8; H, 6.42; N, 11.7; Cu, 10.3%.

2.2 $[\text{PtX}_2(\text{chxn})_2]\text{X}_2$ の合成¹⁾

(i) $\text{X}=\text{Cl}$ ¹⁾

$[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{Cl}_2$ 0.44gに水60mlを加えて、その後、36wt%塩酸25mlと30wt%過酸化水素水10mlを加えて約1時間加熱攪拌した。反応が進むと塩素ガスが発生した。その後、水溶液を濃縮し、メタノール+エーテル溶液(1:1)を100ml加え、析出した結晶をろ別した。得られた結晶は0.40g(収率79%)であった。

Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pt}_1$: C, 25.5; H, 4.99; N, 9.91%. Found: C, 23.8; H, 5.32; N, 9.03%.

(ii) $X = Br^{1)}$

$[Pt(chxn)_2]Br_2$ 0.56gに、水10ml、47wt%臭化水素酸 3 ml、30wt%過酸化水素水 3 mlを加えて加熱攪拌し、反応させた。得られたオレンジ色溶液を濃縮し、メタノール+エーテル溶液 (1 : 1) 20mlを加え、析出した結晶をろ別した。

2.3 $[Cu(chxn)_2][PtX_2(chxn)_2]X_2$ の合成¹⁾

等モル量 (0.5mmol) の $[Cu(chxn)_2]X_2$ と $[PtX_2(chxn)_2]X_2$ を水10mlに溶かし、過剰のハロゲン化リチウム (ca. 10mmol) を加えることにより結晶を析出させた。得られた結晶の金属比は全て原子吸光分析によって行った。

2.4 測定

Ramanスペクトルの測定は、Spex社製のSpex1403、フォトメトリック社製のCCD9000の液体窒素冷却CCD検出器を用いた。レーザースペクトルは、Physic社製のスタビライズAr⁺レーザー514.5nmを使用し、パワーを2-10mW、顕微鏡は50倍対物レンズでシリンドリカルレンズを使い露光時間を1分とした。

可視紫外吸収スペクトルは、島津製作所製UV-2450型分光光度計を用いて室温にて行った。サンプルはよく磨り潰したもの (ca. 30mg) をBaSO₄ (150mg程度) で薄めて使用し、粉末試料ホルダを用いて測定した。

¹³C CP-MAS NMRスペクトルはBruker社製MSL-300を用い、Larmor周波数 $\nu = 75.47$ MHzで室温にて行った。MASの回転周波数は3-4kHz、信号を100-1000回積算した。繰り返し時間は2-10_sに設定した。また、固体アダマントンの29.47と38.52ppmのピーク位置を使って、スペクトルの周波数軸をTMS基準に設定した。

3. 結果と考察

3.1 Raman、電子スペクトル

図1に $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ の低波数側 (280-340cm⁻¹) を拡大したRamanスペクトルの温度依存性を示す。

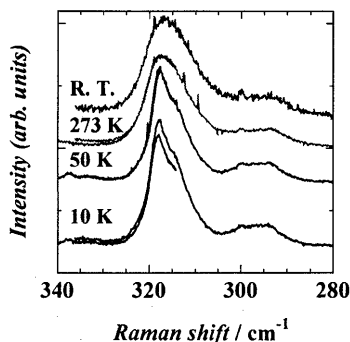


図1 $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ における Raman スペクトル (280-340cm⁻¹) の温度依存性。

文献1)より、318cm⁻¹付近の強いシグナルはPt(IV)-Clの対称伸縮振動であることが予想される。このことから本試料においても-CI-Cu(II)-CI-Pt(IV)-CIのような混合原子価構造を取っていることが確認できた。測定温度を室温から10Kまで下げることにより、318cm⁻¹付近のシグナルに分裂が観測された。この分裂の原因は、天然に存在する2種類の塩素原子の同位体 (³⁵Clと³⁷Cl) によるものである⁹⁾と考えられる。

図2に $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ と $[Pt(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ の高波数側 (2900-3200cm⁻¹) のRamanスペクトルの結果を示す。

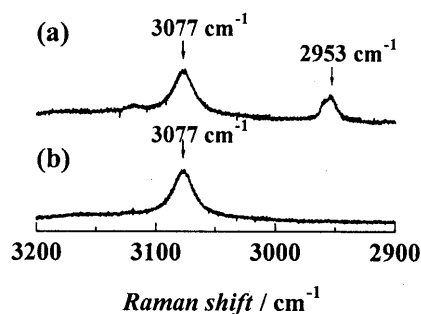


図2 (a) $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ と (b) $[Pt(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ における室温のRamanスペクトル (2900-3200cm⁻¹)。

スペクトルを見ると両錯体において3077cm⁻¹にピークが見られるが、2953cm⁻¹のピークは $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ のみで観測された。これらのバンドはジアミノヘキサン中のN-H伸縮振動であること⁹⁾が予想され、2953cm⁻¹のバンドはCu(II)に配位しているジアミノヘキサンの $\nu(N-H)$ であることが明らかになった。得られた $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ の $\nu(N-H)$ の分裂幅は124cm⁻¹となった。一方、 $[Pt(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ におけるPt(II)とPt(IV)に帰属できる $\nu(N-H)$ の分裂は、本研究では観測できなかった。次に電子スペクトルを測定した結果、図3に示したようにエネルギー吸収が2.6eVの位置にCu(II)とPt(IV)のd_z²軌道間の電荷移動吸収(CT)バンドに帰属できる⁷⁾ピークが観測された。

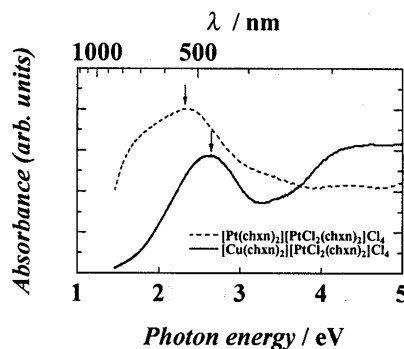


図3 $[Cu(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ 、 $[Pt(chxn)_2][PtCl_2(chxn)_2]Cl_4$ における可視紫外吸収スペクトル。矢印はM(II)からM(IV)への電荷移動吸収バンドの極大を示す。

このCTバンドエネルギーはPt(II)とPt(IV)の d_z^2 軌道間のエネルギー吸収(2.3eV)に比べ大きく、このことからCu(II)とPt(IV)間の d_z^2 軌道のエネルギー差がより大きいことがわかる。したがって、この実験結果から、 $\nu(\text{N-H})$ の分裂幅の大きさはM(II)とM(IV)間の d_z^2 軌道のエネルギー差に大きく依存していると思われる。

3.2 ^{13}C CP-MAS NMRスペクトル

得られた ^{13}C NMRスペクトルを図4に示す。

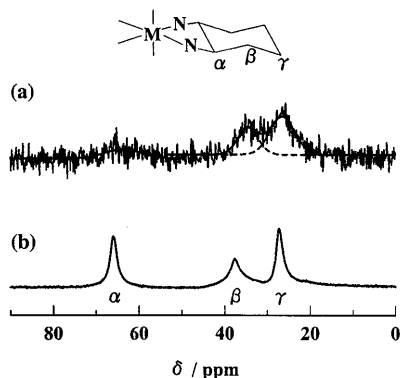


図4 シクロヘキサン環の炭素位置 (M: Cu, Pt, Ni) と (a) $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtBr}_2(\text{chxn})_2]\text{Br}_4$ および (b) $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ における ^{13}C CP-MAS NMRスペクトル。実線はスペクトルを最適化した結果であり、破線は β 、 γ 炭素シグナルを表す。

共鳴ピーク ((a): 63.7, 34.5, 26.4ppm; (b): 65.9, 37.4, 27.1ppm) は低磁場から順にシクロヘキサン環の α 、 β 、 γ 位の炭素に帰属される。すでに明らかにされている $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ 錯体はNi(III)間に強い反強磁性的な相互作用が働き、見掛け上の不対電子スピンの濃度が下がっているためピークがシャープとなっている。一方、今回初めて測定した $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtBr}_2(\text{chxn})_2]\text{Br}_4$ のスペクトルは $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ に比べ3本のシグナル全てがブロードであり、Cu(II)サイト上の不対電子スピンの濃度が大きく揺らいでいることが予想される。 $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtBr}_2(\text{chxn})_2]\text{Br}_4$ のシグナルが弱いのは、それぞれのピークの線幅が大きく広がっているためである。線幅は α 、

β 、 γ 位の順にシャープになり、 α 位の炭素がCu(II)の不対電子スピンの影響を最も強く受けていることがわかる。

4. まとめ

Ramanスペクトルを測定することにより、Cu-Pt混合金属錯体 $[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtCl}_2(\text{chxn})_2]\text{Cl}_4$ の鎖状構造の多くは、 $-\text{X}-\text{Cu}(\text{II})-\text{X}-\text{Pt}(\text{IV})-\text{X}$ のような混合原子価構造を取っていることを確認した。

$[\text{Cu}(\text{chxn})_2][\text{PtBr}_2(\text{chxn})_2]\text{Br}_4$ における ^{13}C CP-MAS NMRスペクトルを測定した結果、全シグナルが非常にブロードであり、Cuサイト上の不対電子スピンの濃度が $[\text{NiBr}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ に比べ大きく揺らいでいることが本研究から明らかになった。

本稿を執筆するにあたり、筑波大学化学系池田龍一教授に大変お世話になりました。

参考文献

- 1) T. Kawashima, K. Takai, H. Aso, T. Manabe, K. Takizawa, C. Kachi-Terajima, T. Ishii, H. Miyasaka, H. Matsuzaka, M. Yamashita, H. Okamoto, H. Kitagawa, M. Shiro and K. Toriumi, *Inorg. Chem.*, **40**, 6651 (2001).
- 2) K. Toriumi, Y. Wada, T. Mitani, S. Bandow, M. Yamashita and Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2341 (1989).
- 3) H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani and M. Yamashita, *Phys. Rev. B* **42**, 10381 (1990).
- 4) M. Yamashita, T. Ono, S. Matsunaga, M. Sasaki, S. Takaishi, F. Iwahori, H. Miyasaka, K. Sugiura, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, Y. Hasegawa, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda and N. Kimura, *Inorg. Chem.*, **42**, 7692 (2003).
- 5) K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi and M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 997 (1991).
- 6) S.P. Love, L.A. Worl, R.J. Donohoe, S.C. Hockett and B.I. Swanson, *Phys. Rev.*, **B 46**, 813 (1992).
- 7) H. Oshio, K. Toriumi, S. Bandow, K. Miyagawa and S. Kurita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1013.