

(様式第4号)

熱相転移における白金二価錯体の局所構造変化の観察 Observation of structural changes of a Pt(II) complex in a thermodynamic phase transition

平原衣梨
Eri Hirahara

独立行政法人科学技術振興機構 相田ナノ空間プロジェクト
Japan Science and Technology Agency, Aida Nanospace Project

1. 概要

二色性の熱相転移挙動を示す集積型白金二核錯体の X 線回折および XAFS 測定を行った。X 線回折測定では相転移後の赤色相において明瞭な回折パターンが得られた。XAFS 測定においては、相転移後の Pt-Pt 結合の形成や、白金価数の減少を観測し、相転移に伴う構造的・化学的変化に関する重要な知見が得られた。

(English)

To investigate thermodynamic phase-transition behaviors of a self-organizing platinum dinuclear complex, X-ray diffraction and absorption were measured. In the diffraction measurements, a distinct pattern of the red phase was observed. In the XAFS measurements, Pt-Pt formation and reduction of platinum were observed, which is significantly indicative of structural and chemical changes in the phase transition.

2. 背景と研究目的

最近我々のグループでは、二色性の相転移挙動を示す集積型白金二核錯体の合成に成功した。この錯体分子は高度な集積能を備え、完全な固体でありながら、外部刺激に応答可能な二つの準安定な集合形態を有する。またそれらの異なる分子集合形態は、熱・圧力の制御によって互換可能である。またこの系のもうひとつの特徴は、異なる分子集合で形成する二つの相が各々固有の色をもつ点である。室温付近で濃青色であった粉末試料が、相転移後には鮮やかな赤色を示す。このクロミズムの起源は、集積構造が変わる際の分子間相互作用の変化に加え、錯体の分子内電子移動が誘発された可能性も考えられる。したがって、相転移前後の錯体の分子構造変化（金属配位数や結合距離の変化等）を明らかにすることは本系に必須であるが、現在までの試みの結果、単結晶 X 線構造解析には成功していない。

そこで、高輝度放射光を用いた X 線吸収分光分析ならびに粉末 X 線回折測定を行い、構造変化に関する分子レベルの情報を得ることを目的とする。

3. 実験内容

X 線回折測定 (BL15)

複核白金錯体**1**の青色粉末試料をエタノール中に分散させ、ホットプレート上でゆっくり加熱しながら乾燥させた。乾燥後の粉末を0.3 mm径のガラスキャピラリーに封入、測定した。またこのキャピラリーを加熱処理し、粉末を赤変させた後、同様に測定した。標準物質としてシリコンパウダー(NIST, 640c)も同様に測定した。

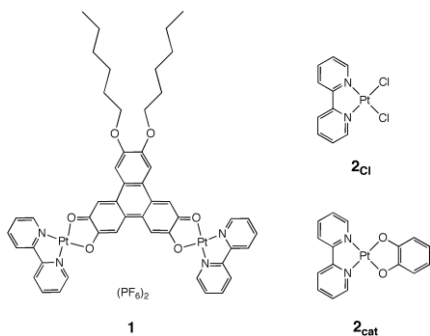
XAFS測定 (BL11)

<試料準備>

青色の複核白金錯体**1**および参照化合物**2_{Cl}**、**2_{cat}**をそれぞれ乳鉢に分けとり、均一にし、窒化ホウ素粉末中に分散させたのち、油圧プレス器を用いて均質なペレットをそれぞれ作製した。また、**1**のペレットは室温測定後に220℃で3.5時間真空加熱し、全体を赤変させた。さらにこれを乳鉢内でよく粉砕し、粉末が初期状態（青色）を回復したのち再びペレットを作製した。

<試料測定>

Pt原子（中心金属）のL_{III}吸収端付近の測定を行い、白金錯体の相転移前後の価数変化および構造変化を観測した。Ptの標準物質には白金ホイルを利用した。



4. 結果、および、考察

X線回折測定

複核白金錯体 **1** の青色粉末試料はアモルファス固体であるが、実際に回折測定を行ったところ複数の鋭いシグナルを観測した。これは実験室レベルの回折測定においてほとんど観測されていない。キャピラリーへの導入の際、加熱処理したことで試料が局部的に相転移を起こした可能性は否定できない。赤変後の回折データに関しては、実験室レベルのシグナルがより鮮明に観測され、一定の成果が得られたが、回折パターンからの格子決定といった具体的な構造データへの変換には至らなかった。

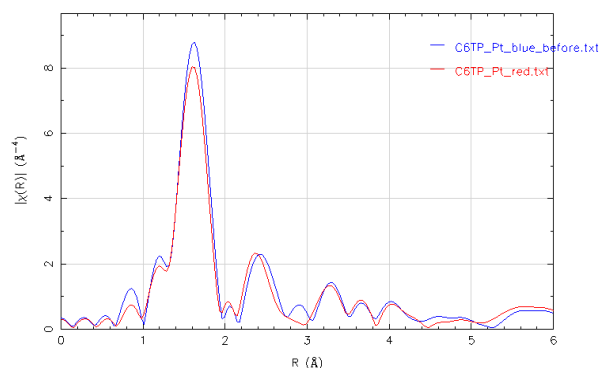
XAFS測定

<参照化合物の測定結果>

2Cl および **2cat** は Pt(II) 錯体の参照化合物として測定した。特に **2cat** は、配位サイトの構造が **1** と類似しており、フーリエ変換後の動径分布において第一近接領域(1~2Å)のスペクトルが **1** とほとんど重なっていた。この結果より、**2cat** は **1** の参照化合物として良好な適性をもつと確認できた。

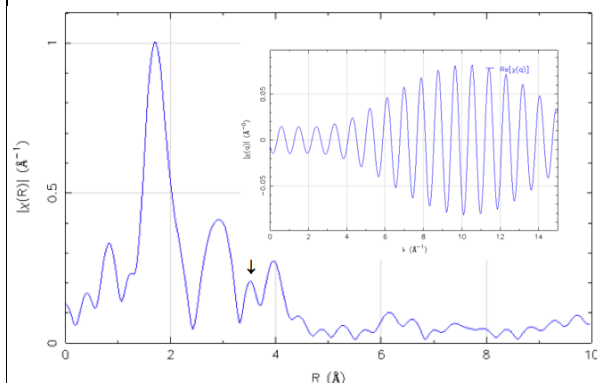
<複核白金錯体 **1** の測定結果>

1 が相転移後に示す赤色は、Pt-Pt 結合の形成によるという予備知見があったため、今回の測定でもそれを指示する結果を期待した。その場合、Pt-Pt 間距離として一般的である 3~4Å 付近に明確なシグナルの出現があるが、今回、相転移前後でそのような著しい変化は認められなかった(下図)。



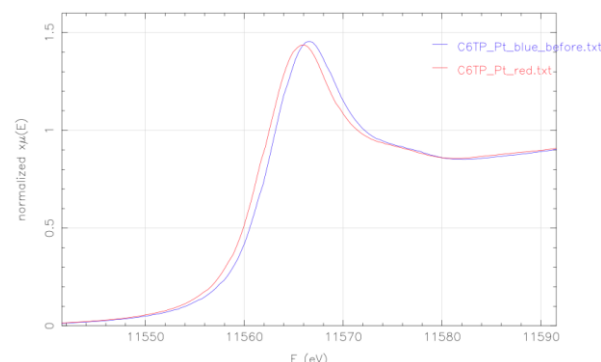
そこで相転移前後の EXAFS 振動の差分をとり、改めてフーリエ変換を行ったところ下図の

スペクトルが得られた。この時 $3.3 < R < 3.8$ で逆フーリエ変換を行うと、高い k の領域で顕著に強い振動を描く包絡線が得られ(挿入図)、これは Pt-Pt 結合の形成を示唆した¹⁾。



したがって、今回の結果は、相転移後の赤色の相における Pt-Pt 結合の形成を支持するものといえる。

さらに、吸収端近傍(XANES 領域)を調べると、相転移前後でピークの減衰とともに低エネルギー側へ 0.17eV シフトしている様子が観測できた。



これは、Pt 錯体が相転移とともに $2^+ \rightarrow (2-n)^+$ ($0 < n < 1$)へと還元されていることを示しており、大変有意義な結果である²⁾。

5. 今後の課題

回折測定では試料準備過程に改善の余地がある。XAFS 測定では、相転移後の Pt-Pt 結合形成について加熱処理の時間依存性がないか検討の余地がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現在準備中。

7. 参考文献

- 1) *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2422-2426.
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2559-2568.

8. キーワード

Pt-Pt 結合: 平面四配位性の Pt(II) 錯体分子が d_{22} 方向に重なりをもつことでしばしば生じる金属間結合の一種で、鮮やかな呈色、長寿命発光や高伝導性などを発現する。

