

ピリジンチオラト架橋白金(II)/金(III)混合金属錯体の構造と物性

(北大院・理) 大場 惟史、小林 厚志、加藤 昌子

目的) d^8 電子配置をとる平面配位金属錯体は、錯体単位がスタックして金属間相互作用を生じると、 $^3\text{MMLCT}$ (metal-metal-to-ligand charge-transfer)状態に由来する特異な吸収・発光を示す。錯体が無限に積層した直鎖構造系に対して、架橋型金属複核錯体は、溶液中でも金属間相互作用を保持した構造をとる系として興味深い。これまでに当研究室では金属イオンによる金属間相互作用の制御を目指し、架橋配位子にピリジンチオールを用いた金属複核錯体 $[\text{PtM}(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (Hpyt = 2-ピリジンチオール、bpy = 2,2'-ビピリジン、 $\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}$ (1), $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ (2)) を合成している。^{1,2)} これらの錯体は架橋配位子の配位様式の違いにより、*syn*-型異性体および *anti*-型異性体が生成する。1, 2 のそれぞれの異性体は類似した分子構造をとり、分子内で金属間相互作用を生じる金属間距離であった。そのためピリジンチオラト架橋金属複核錯体は異種金属における金属間相互作用の比較検討に適していると考えられる。特に *syn*-型異性体 1a, 2a では溶媒蒸気に感応した色変化(ベイポクロミズム)を示すことが明らかとなった。ベイポクロミズムは金属間相互作用の変化によって引き起こされる。そこで更なる金属間相互作用の制御を目指し、Pt(II)イオンや Pd(II)イオンとおなじ d^8 電子配置を持ちながらより高い電荷をもつ Au(III)イオンを導入した Pt(II) / Au(III)混合金属錯体 3a を合成し物性について検討した。

合成) 選択的に *syn*-型異性体を得るために、*syn*-型異性体を Pt(II)ユニット Au(III)ユニットおよび架橋配位部の 3 つに分割し、金属イオンに対する配位原子の親和性の差を利用した段階的導入を試みた。先に Pt(II)ユニットへ架橋配

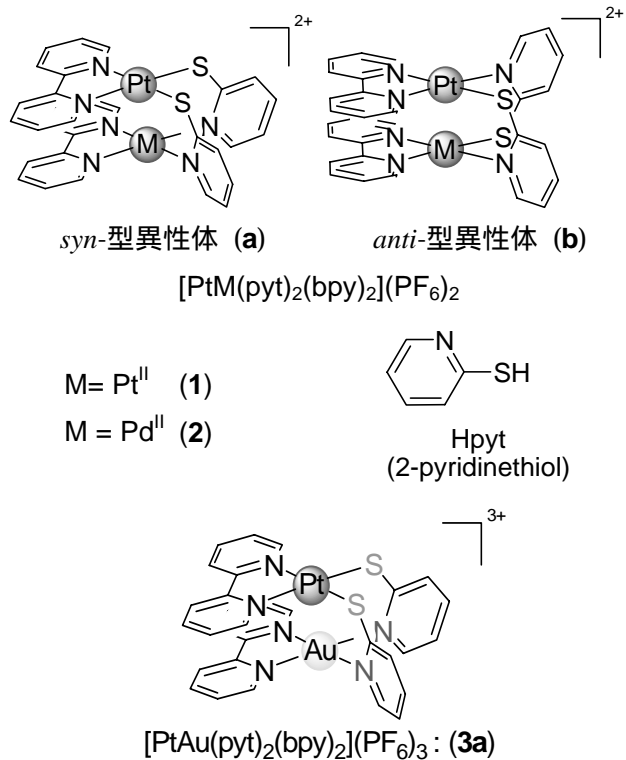
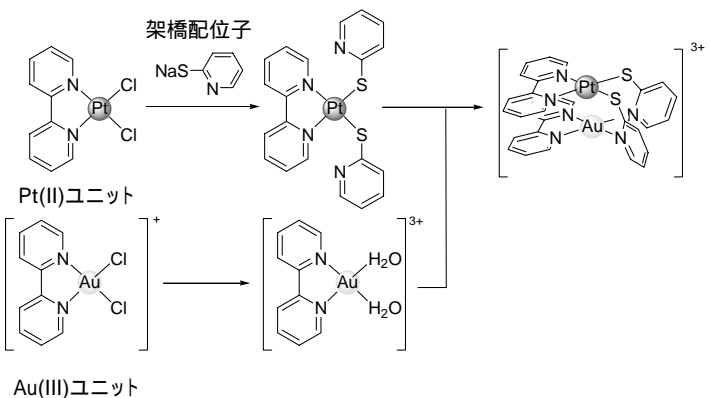


図 1 . ピリジンチオラト架橋金属複核錯体



位子のピリジンチオラトイオンを2つ配位し、ここに Au(III)ユニットを導入した。この結果、目的の分子構造をもった **3a** を合成し、結晶化することに成功した。Pt(II)イオンと Au(III)イオンを架橋配位子によって固定した複核錯体は知られておらず、はじめての例であるといえる。

結晶構造) **3a** においても **1a** および **2a** と類似した分子構造が見出された (図 3)。Pt(II)ユニットにピリジンチオール(S)原子が配位し、Au(III)ユニットには N 原子が配位している。2つの金属平面ユニットはややねじれて重なっていた。分子内の Pt - Au 距離は 2.91 Å で、分子内で金属間相互作用を生じる値である。**1a** の Pt - Pt 距離が 2.92 Å である事と比較しても **3a** の金属間距離はほぼ同程度の距離であり、金属間相互作用の比較検討に適した分子構造であるといえる。

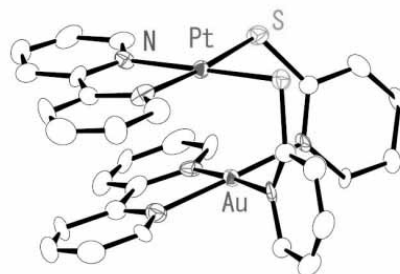


図 3. **3a** の ORTEP 図

¹H-NMR) **1a**, **2a** および **3a** の ¹H-NMR を示す。bpy 由来のピークは、**1a** と **2a** では 0.1 ppm 以内の差で観測されていた。これに対し、**3a** では Au(III) イオン配位の bpy のプロトンシグナルが低磁場側に大きくシフトした。これは Au(III) イオンの高い電荷により bpy の電子密度が Pt(II)イオンや Pd(II)イオンより減少することを示している。

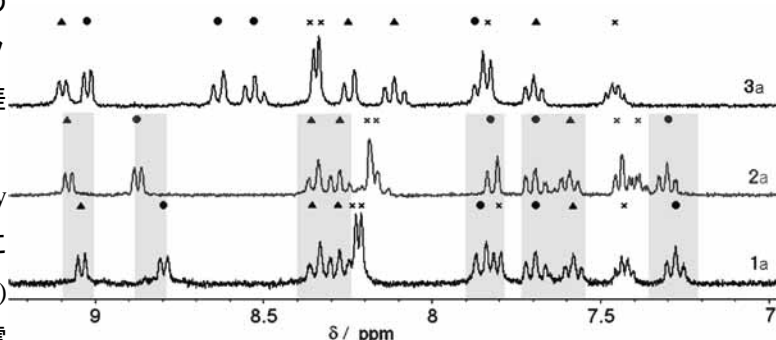
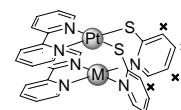


図 4. **1a**, **2a**, **3a** の ¹H-NMR(DMSO-*d*₆)



紫外可視吸収スペクトル) **1a**, **2a**, **3a** はそれぞれ 465 nm, 387 nm, 433 nm に ¹MMLCT 遷移と考えられる吸収が見られた。また、**3a** では **1a**, **2a** では見られない ¹LLCT 遷移と考えられる吸収が 522 nm に見られた。¹MMLCT 遷移に基づく吸収は **1a** に比べ **3a** が短波長側に観測されている。これは Au(III) イオンの dz² 軌道のエネルギー準位が Pt(II) イオンの dz² 軌道のエネルギー準位より低いことで金属間相互作用が弱まり、dσ* 軌道の準位が低下したためであると考えられる。また、dσ* 軌道が低下した結果、チオールの p 軌道の準位が dσ* 軌道より高エネルギー準位となることでより長波長側での ¹LLCT 遷移由来の吸収が観測されたと考えられる。

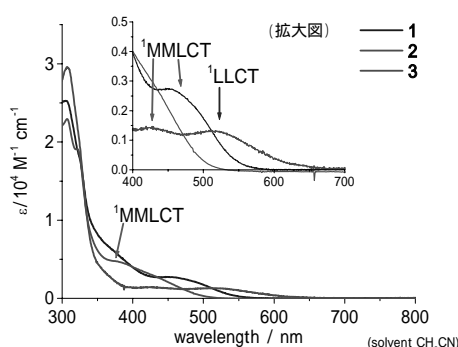


図 5. **1a,2a,3a** の紫外可視吸収スペクトル