

金属間相互作用の制御を指向した 新規銅白金混合金属錯体の合成と物性

(北大院理)○大場 惟史、小林 厚志、張 浩徹、加藤 昌子

【背景】

積層型 d^8 金属錯体において見られる金属間相互作用は金属間距離に強く依存し、構造と物性が強く連動する系として知られている。一方、混合金属錯体は配位環境および電子状態の異なる金属イオンを同一分子中に有した構造を持つため、金属イオン由来の物性の複合化を目指し広く研究がなされている。我々は金属間相互作用を混合金属錯体に導入することで金属間相互作用に基づく物性の多機能化を目指し、これまでに図 1 に示す骨格を有する d^8 電子系の混合金属複核錯体 $[\text{MPt}(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2]^{n+}$ ($M = \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}$) を合成し、それらの金属間相互作用を検討

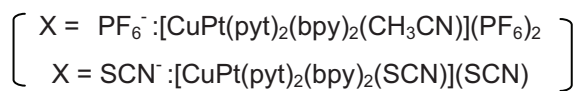
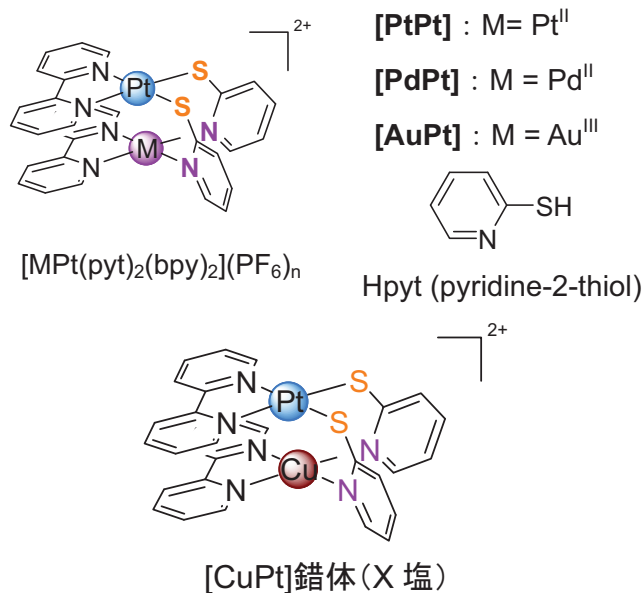


図 1. ピリジンチオラト架橋金属複核錯体

した。その結果、金属間相互作用はイオンのサイズや電荷に強く依存することを見出している。本研究では新たに d^9 電子系の Cu^{2+} イオンを導入した新規銅白金混合金属複核錯体 $[\text{CuPt}(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2]\text{X}_2$ ($X = \text{PF}_6^-, \text{SCN}^-$) を合成し、異なる電子配置を有する金属イオンが金属間相互作用に与える影響について検討したので報告する。

【合成】

$[\text{CuCl}_2(\text{bpy})]$ と $[\text{Pt}(\text{pyt})_2(\text{bpy})]$ を水中で等量混合し、過剰量の NH_4PF_6 または KSCN を加えることで目的とする $[\text{CuPt}]$ 錯体を黄褐色粉末として得た(図 2)。

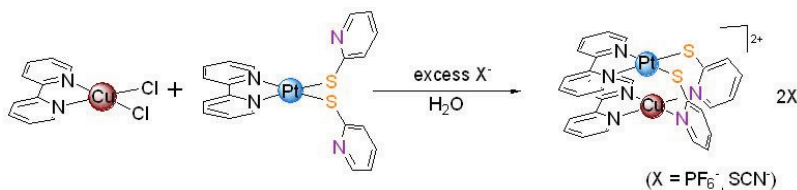
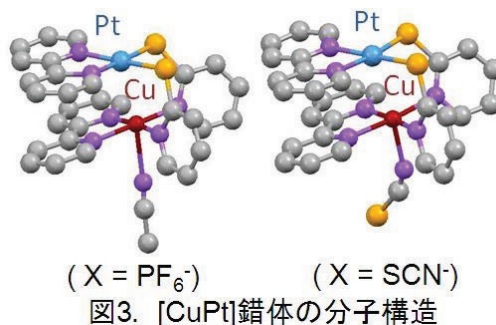


図 2. $[\text{CuPt}]$ 錯体の合成スキーム

【構造】

PF_6^- 塩の茶色結晶はジエチルエーテル/アセトニトリルの気相拡散によって、 SCN^- 塩の赤色結晶はジエチルエーテル/メタノールの液相拡散によってそれぞれ得



た。いずれも従来の[MPt(py₂(bpy)₂)]型錯体と類似した骨格を持つが、Cu²⁺イオン上にはアセトニトリル分子やSCN⁻イオンが弱く配位した、これまでの[MPt]錯体では見られない特徴を有している(図3)。複核ユニットは分子間でPt²⁺イオン同士が向かいあうように積層した複核二量体構造を形成しており、[PtPt]錯体、[PdPt]錯体と同様に分子間に金属間相互作用を生じうる構造であることが明らかとなった。(図4)。主な結合長を見ると(表1)、分子内のPt-M'距離(2.8084(8)、2.8697(9) Å)はこれまでの混合金属錯体で観測されたPt-M'距離(ave. 2.91 Å)より短くなっている。これは3d金属であるCu²⁺イオンのイオン半径が4d、5d金属のPd²⁺、Pt²⁺よりも小さいためと考えられる。PF₆⁻塩とSCN⁻塩の構造を比較すると、Pt-M'距離がSCN⁻がCu軸上に配位したSCN⁻塩の方がPF₆⁻塩に比べ0.06 Å程度長くなっており、SCN⁻のCu²⁺への電子供

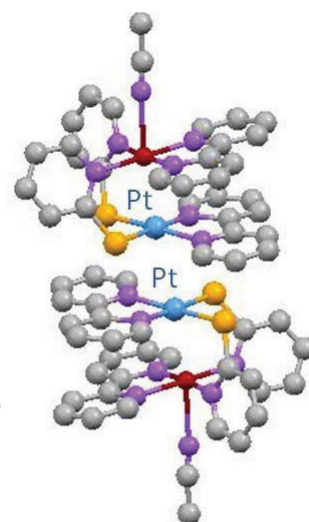


図4. [CuPt]錯体PF₆⁻塩の複核二量体構造

与によりCu-Pt間の静電反発が強まったものと考えられ、Cu軸位への配位によって金属間相互作用を制御しようと期待される。

X	PF ₆ ⁻	SCN ⁻
Cu軸配位分子	CH ₃ CN	SCN ⁻
Cu-軸位N	2.558(8)	2.293(8)
分子内Cu-Pt	2.8084(8)	2.8697(9)
分子間Pt-Pt	3.5109(3)	3.5270(4)

【金属間相互作用】

図5に[CuPt]錯体PF₆⁻塩のアセトニトリル中での吸収スペクトル及び固体での拡散反射スペクトルを示す。また、これまでに得ている混合金属複核錯体のアセトニトリル中でのスペクトルを合わせて示す。これまでに得たd⁸-d⁸混合金属錯体では、金属間相互作用に由来するMMLCT(metal-metal to ligand charge transfer)遷移が400-500 nmの可視領域に観測されていた一方で、[CuPt]錯体では同様のエネルギー領域に吸収帯が存在するものの、MO計算より架橋配位子のSからPt-bpyへの遷移であることが示唆された。これはPt²⁺やPd²⁺と比べCu²⁺のイオン半径が小さく金属間相互作用が弱まったためと考えられる。一方、固体状態における拡散反射スペクトルでは600-800 nmにおいて弱い吸収帯が観測された。[CuPt]錯体が複核二量体構造をとることを考慮すると、これは分子間の金属間相互作用に由来すると考えられる。本発表では電気化学的性質を含め、金属間相互作用について詳細に議論する。

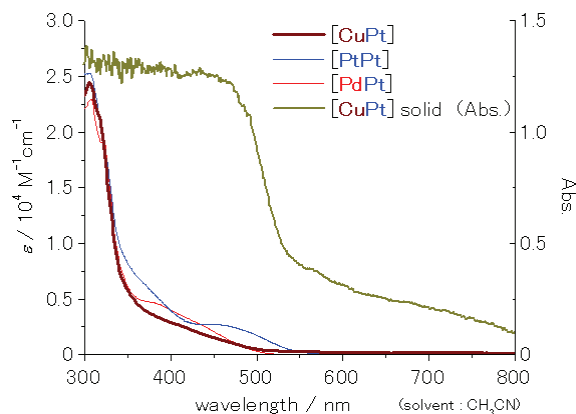


図5. [MPt]錯体のUV-visスペクトル