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）〇大場 恵史、小林 厚志、張 浩徹、加藤 昌子

【背景】
積層型 d⁵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同一分子中に持つため、金属イオンによって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d⁵電子系の混合金属複核錯体[MPt(py)+]（M = Pt²⁺、Pd²⁺、Au³⁺）を合成し、それらの金属間相互作用を検討した。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た。本研究では新たに d⁵電子系の Cu²⁺イオンを導入した新規銅白金混合金属複核錯体[CuPt(py)-]（X = PF₆⁻、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】
[CuCl₂(bpy)]と[Pt(py)-]を水中で等量混合し、過剰量のNH₄PF₆またはKSCNを加えることで目的とする[CuPt]錯体を黄褐色粉末として得た（図2）。【構造】
PF₆⁻塩の茶色結晶はジエチ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

図1. ビリジンオオラクル架橋金属複核錯体

図2. [CuPt]錯体の合成スキーム

図3. [CuPt]錯体の分子構造
た。いずれも従来の[MPt(py)₂(bpy)₂]型錯体と類似した格骨を持つが、Cu²⁺イオン上にはアセトントリル分子や 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、[PtP]錯体、[PdP]錯体と同様に分子間で金属間相互作用を生じ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⁺への電子供与により Cu-Pt 間の

<table>
<thead>
<tr>
<th>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うると期待される。</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Cu軸配位分子</td>
</tr>
<tr>
<td>Cu−軸位 N</td>
</tr>
<tr>
<td>分子内 Cu-Pt</td>
</tr>
<tr>
<td>分子間 Pt-Pt</td>
</tr>
</tbody>
</table>

【金属間相互作用】

図 5 に[CuPt]錯体 PF₆⁻塩のアセトン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ン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 d⁰−d⁰混合金属錯体では、金属間相互作用に由来する MMLCT (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。