

1C10

複数種の金属が規則的に並んだ一次元鎖錯体の結晶構造と性質

(岐阜大・工) ○植村一広, 海老原昌弘

Crystal structures and properties of one-dimensionally extended complexes

comprised of platinum, rhodium, and copper atoms

(Gifu Univ.) ○Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

【緒言】

フロンティア軌道を制御可能なランタン型錯体は、集積型金属錯体のよいモジュールとして扱われてきた。我々は、酢酸ロジウムと白金複核錯体が、 σ^* 軌道の HOMO-LUMO 相互作用を利用して一次元伸長化し、2種類の金属が規則的に並んだ、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{4n}\cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{piam} = \text{pivalamidate}$)を報告した¹⁾。本研究では、同様の相互作用を利用して、3種類の金属 (Pt, Rh, Cu) が、規則的に並んだ一次元鎖錯体の合成に成功したので²⁾、結晶構造と諸物性について報告する。

【合成】

cis- $[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**1**)と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を、2:1 で THF 中で攪拌後濃縮すると、茶色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)が析出した。**1**と $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaPF_6 を、1:1:4 で、 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($v/v = 1:1$)中で攪拌することで、黄緑色結晶の $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ (**3**)を得た。**3**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を、1:1 で、 MeOH 中で混合することで緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}$ (**4**)を、 EtOH 中から緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}$ (**5**)、 Me_2CO 中から黄土色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}\cdot 6n\text{Me}_2\text{CO}$ (**6**)を得た。**4-6**と同様に、 CF_3CO_2^- と ClO_4^- 存在下、 EtOH 中から緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**)を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2**は、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ のアキシャル位に**1**が結合し、Pt–Rh–Rh–Ptと並んだ四核錯体であった(図 1a)。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.8208(8) Å であり、配位子間の水素結合が効果的に働いていた。**3**は、 piam が架橋することで Pt–Cu–Ptと並んだ三核錯体であった(図 1b)。Pt–Cu 間距離は 2.6870(6) Å であった。

4-6は、いずれも、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ と $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ がアキシャル位で金属結合し、–Rh–Rh–Pt–Cu–Pt–と並んだ一次元鎖錯体であった(図 1c–e)。Rh–Pt–Cuの角度が、155.010(19)° (**4**)、164.340(7)° (**5**)、170.711(9)° (**6**)と異なり、**6**は、より直線的な一次元鎖であった。Pt–Cu 間距離は 2.7034(9) Å (**4**)、2.6716(3) Å (**5**)、2.6540(5) Å (**6**)であり、**6**は、原料錯体よりも Pt–Cu 間距離が短い。一方、**7**は、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が挟み、Pt–Cu–Pt–Rh–Rh–Pt–Cu–Ptと並んだ八核錯体であった(図 1f)。末端の白金の配位子と、 CF_3CO_2^- と ClO_4^- が水素結合し、さらなる伸長化を阻害していた。Pt–Cu 間距離は、2.7094(6)、2.6560(6) Å であった。

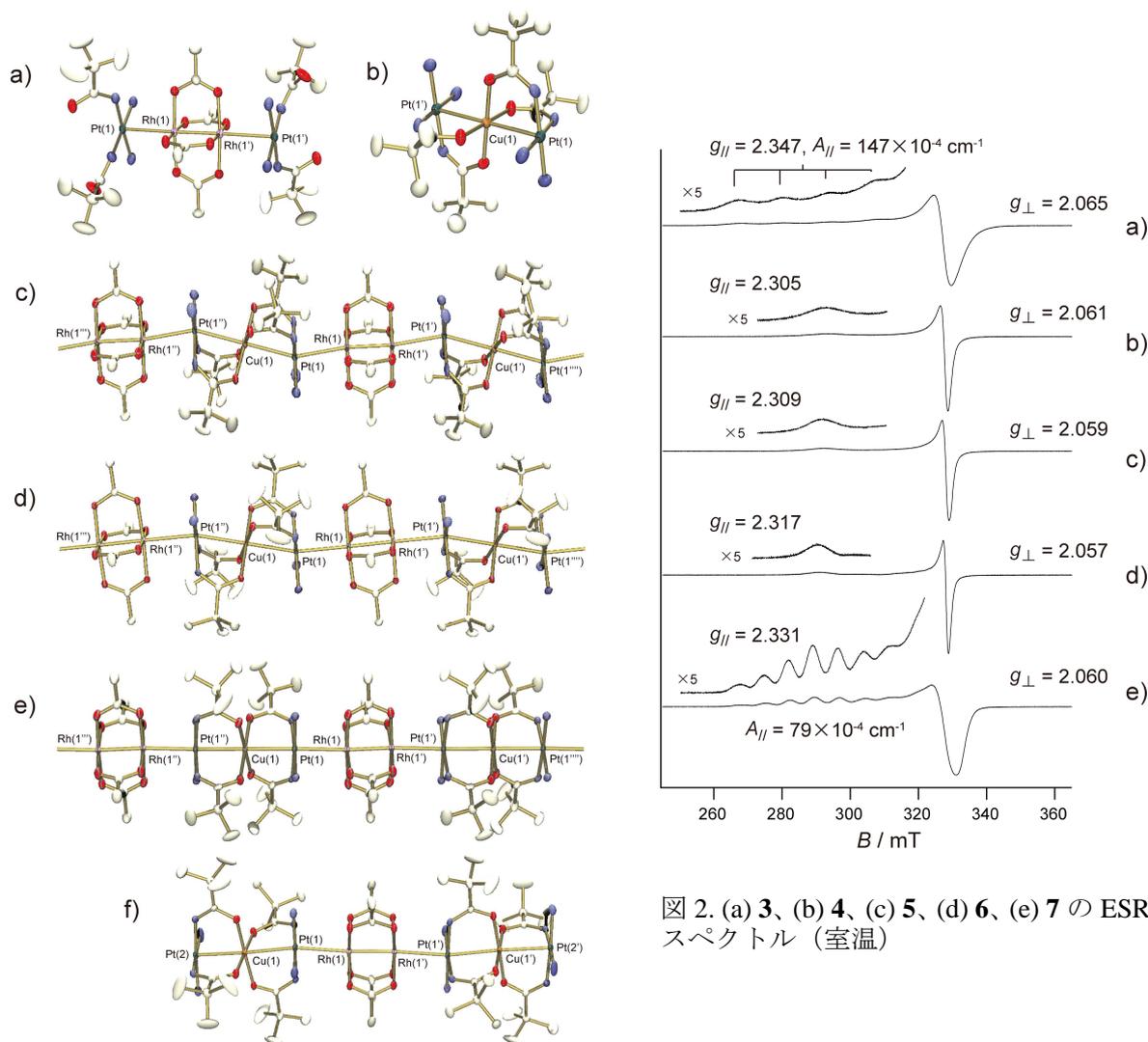


図 2. (a) 3、(b) 4、(c) 5、(d) 6、(e) 7 の ESR スペクトル (室温)

図 1. (a) 2、(b) 3、(c) 4、(d) 5、(e) 6、(f) 7 の結晶構造

組成、結晶構造、XPS 測定の結果から、2-7 中の金属酸化数はすべて 2 価 (Rh^{II} 、 Pt^{II} 、 Cu^{II}) と考えられる。2 の結晶構造を基に、DFT 計算をおこなったところ、HOMO は、 Rh_2 π^* 軌道と、白金に配位した $\text{p}am$ の π 軌道からなる軌道で、LUMO は金属上の $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ であった。2、4-7 の拡散反射スペクトルの結果、HOMO-LUMO 遷移の吸収と、 $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ から $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ への強い吸収が観測された。

粉末状の 3-7 の ESR 測定をしたところ、軸対称シグナルが観測された (図 2)。いずれも $g_{\parallel} > g_{\perp}$ なので、 $\text{Cu } dx^2-y^2$ のスピンと考えられる。3 では、 $\text{Cu } (I = 3/2)$ による 4 本に分裂した超微細構造がみられた (図 2a)。4-6 では、一次元鎖構造に起因する隣接スピン間の交換相互作用のため、超微細構造は消失し、シグナルは先鋭化していた (図 2b-d)。一方、7 では、 $A_{\parallel} = 79 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ で 7 本に分裂していた。

- 1) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7919-7921.
- 2) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 5535-5550.