

白金-ロジウム一次元状多核錯体の 結晶構造と配位子置換による電子構造制御

(岐阜大・工) ○杉山裕子, 植村一広, 安田絵里奈, 海老原昌弘

Crystal structures and electronic structure modulations by ligand change in platinum-rhodium one-dimensional multinuclear complexes

(Gifu Univ.) ○Yuko Sugiyama, Kazuhiro Uemura, Erina Yasuda, Masahiro Ebihara

【緒言】

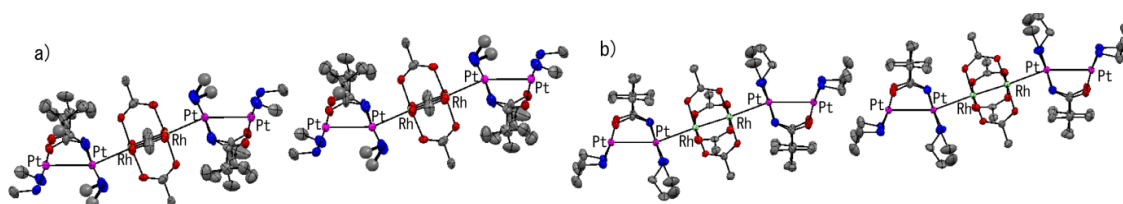
従来の単一種の金属からなる一次元鎖錯体に比べて、複数種類の金属で構成される一次元鎖錯体は、新しい伝導/磁気物性を創出できる物質として期待される。当研究室では、ランタン型ロジウム錯体の $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ ($= [\text{Rh}_2]$) と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($= [\text{Pt}_2]$, $\text{piam} = \text{pivalamidate}$) が、 $-[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]_n-$ の繰り返しで一次元鎖化した $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の合成に成功している。**1** は、 $[\text{Pt}_2]$ の HOMO の σ^* 軌道と、 $[\text{Rh}_2]$ の LUMO の σ 軌道が、一次元方向に重なることで形成される。本研究では、**1** の電子構造制御を目的に、配位子に、電子吸引性のトリフルオロメチル基と電子供与性のアルキルアミン基を有する複核錯体を合成し、多核して、その諸物性測定をした。

【合成】

既報を参考に、 $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]$, $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{R})_4](\text{X})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$) を合成した。これらを溶媒中で混合し、 $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\}_2](\text{PF}_6)_4$ (**2**), $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4\}_2](\text{PF}_6)_4$ (**3**), $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_4\}_2](\text{PF}_6)(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{solvent}$ (**4**), $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{solvent}$ (**5**), $[\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 2n\text{EtOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**1-CF₃**), $[\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2-CF₃**) を得た。

【結晶構造】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2-5** と **2-CF₃** は、非架橋の Pt-Rh 結合を形成し、 $[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$ の六核構造を形成していた(図 1)。六核錯体間は、白金に配位したアルキル基が、金属-金属結合の形成を阻害していた。 $[\text{Rh}_2]$ と $[\text{Pt}_2]$ の間では、アルキル基が白金側に向くことで、アミンの水素原子がロジウム側を向き、水素結合を形成していた。非架橋 Pt-Rh 間距離は、2.749(1) Å (**2**), 2.8320(6) Å (**3**), 2.7537(6) Å (**4**), 2.868(2) Å (**5**), 2.764(1) Å (**2-CF₃**) であった。構造中のアニオン数を考慮すると、 $[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$ の合計金属酸化数は +12 で、金属結合距離を考慮すると、 $[\text{Pt}_2^{\text{II,II}}]-[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]-[\text{Pt}_2^{\text{II,II}}]$ の酸化状態をとると考えられる。



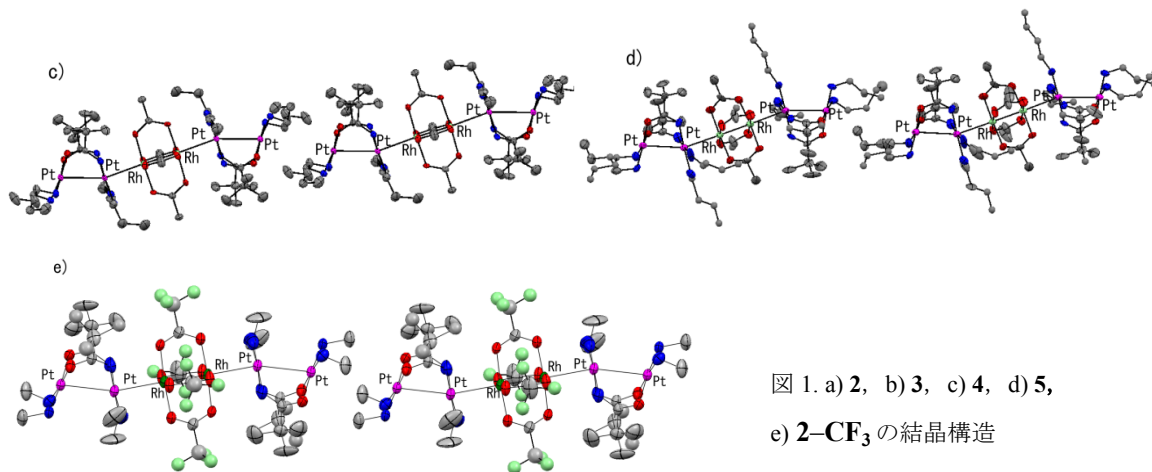


図 1. a) 2, b) 3, c) 4, d) 5,
e) 2-CF₃ の結晶構造

【物性測定】

[Rh₂(CH₃CO₂)₄][Pt(piam)₂(NH₃)₂]₂のDFT計算結果をもとに、**1-5**の電子構造を考えると、図2のようになる。HOMOは[Rh₂]₂の π^* 軌道と、白金に配位したpiamの π 軌道からなり、LUMOは金属全体にわたる $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ 軌道と考えられる。拡散反射スペクトルでは、いずれも、 E_1, E_2, E_3 の特徴的な吸収ピークがみられた。 E_1 は $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ 遷移、 E_2 と E_3 はHOMO-LUMO遷移と考えられ、**1**と**2-5**を比較すると、**1**の E_1 にはブロードなショルダーがみられる。これは、六核金属ユニット末端のPt同士が相互作用していることを意味する。また、**2**から**5**になるにつれ、 E_1 が低エネルギー側にシフトしており、これは、アルキル基の電子供与性が増え、[Pt₂]の軌道レベルが上昇するためと考えられる。**1-CF₃**でも、 E_1 に同様のブロードなショルダーがみられた。また、**1-5**に比べ、 E_1 は低エネルギー側にみられ、これはトリフルオロメチル基の電子吸引性の為であり、[Rh₂]の軌道レベルが低下するためと考えられる。すなわち、[Rh₂]と[Pt₂]の軌道レベルが近づくと、 $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ の間のギャップが小さくなることが分かった。

一方、**4**と**5**は非極性溶媒中に可溶で、CH₂Cl₂中のUV-visスペクトルは、拡散反射スペクトルと類似おり、溶液中でも、安定に六核構造を維持していることが分かった。

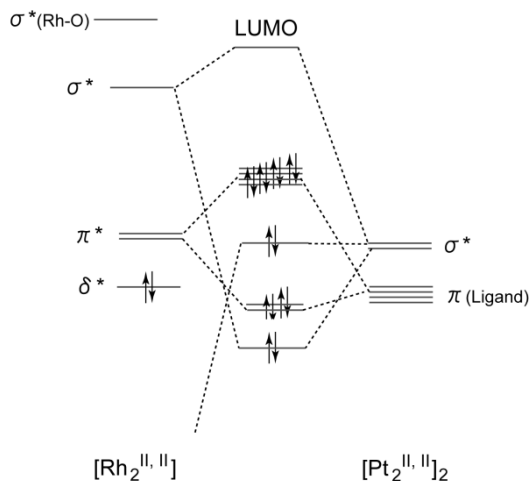


図 2. 電子軌道図

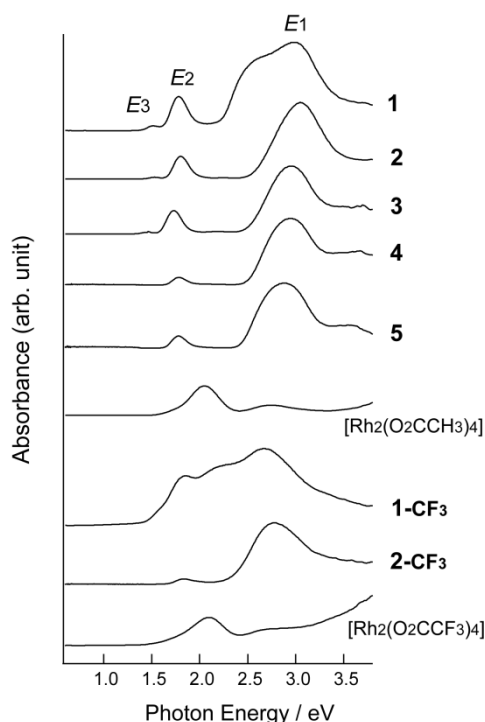


図 3. 各化合物の拡散反射スペクトル