

4P037

アミダート架橋白金-ロジウム一次元鎖錯体の結晶構造と電子構造

(岐阜大・工) ○神原徹, 植村一広, 海老原昌弘

Crystal and electronic structures of amidate-bridged Pt–Rh one-dimensional complexes

(Gifu Univ.) ○Toru Kanbara, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

【緒言】

一次元鎖錯体は、KCP やハロゲン架橋白金一次元鎖(MX, MMX)などが存在し、広く研究されている。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、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**1**, $\text{piam} = \text{pivalamidate}$)を報告した¹⁾。**1**は、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-\text{[Pt–Pt]}-$ の順に金属が一次元状に並び、HOMO は[Rh–Rh]の π^* 軌道にある。本研究では、この[Rh–Rh]部位の架橋配位子を、アミダートに替えることで、**1**の HOMO を δ^* 軌道にすることを狙った。具体的には、アセトアミダート (= acam)の π 供与によって不安定化し、 δ^* 軌道に HOMO を有する $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ を用いて、白金複核錯体との一次元鎖化を検討した。

【合成】

既報を参考に、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と、白金複核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ を合成した。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を MeOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させて、黄色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 2n\text{MeOH}$ (**2**)を得た。また、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ と NaCF_3CO_2 を EtOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させて、茶色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{2n} \cdot 2n\text{EtOH}$ (**3**)を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2**は、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ の両端に $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]$ が金属結合し、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-\text{[Pt–Pt]}-$ の順に金属が並んだ一次元鎖錯体であった(図 1a)。すなわち、**1**と同じ金属の並び順で、[Rh–Rh]部位の架橋配位子を、 acam に替えることに成功した。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.7624(11) Å で、**1**の 2.7460(10) Å より若干長い。一方、**3**は、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]$ が繰り返し、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-$ と並んだ一次元鎖錯体であった(図 1b)。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.7641(14), 2.7894(14) Å であった。**2**と**3**に違いが生じた原因は、白金複核錯体のアミダート配位子 piam が 2種類の配位モード (head-head 型と head-tail 型) をもつため、**2**では head-head 型を、**3**では head-tail 型をとると考えられる。また、結晶中のアニオンの数を考慮すると、それぞれの金属の酸化数は、 $-\text{[Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-$ (**2**)、 $-\text{[Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-$ (**3**)と考えられる。

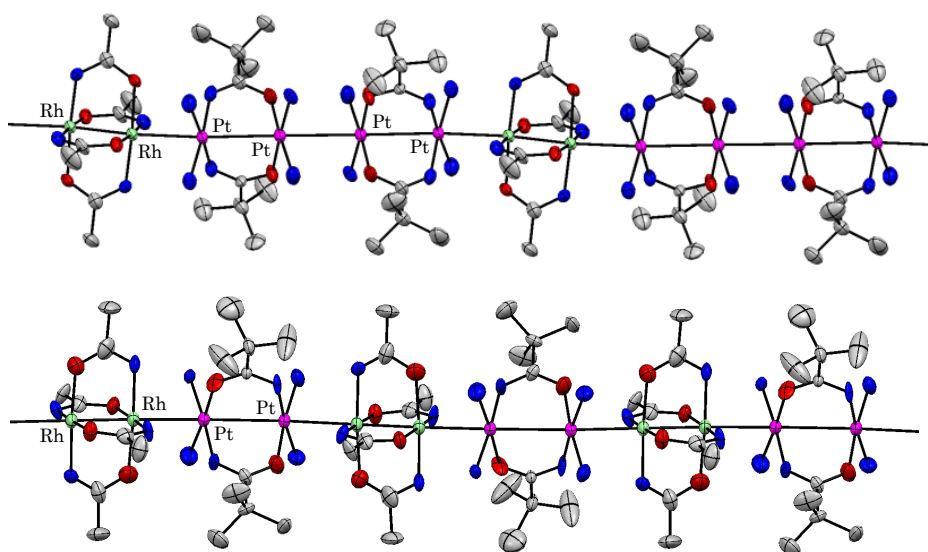


図 1. (a) **2** と (b) **3** の結晶構造

1-3 , $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$, $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ の拡散反射スペクトルを比較した (図 2). **1** では, E_1 , E_2 , E_3 の特徴的な 3 つの吸収帯がある. DFT 計算の結果, E_1 は $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$, E_2 と E_3 は $\text{Rh}_2 \pi^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ と考えられる. **1** と **2** を比較すると, 3 つの吸収帯はほぼ同じで, **2** には, 一電子酸化した $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]^+$ と同じ位置にも吸収がみられた. 一方, **3** では, E_1 , E_2 , E_3 いずれも, 低エネルギー側へシフトしていた. また, 粉末状の **2** と **3** の ESR 測定をしたところ, $\text{Rh}_2 \delta^*$ スピンに起因する軸対称シグナルが観測された. これは, **2** と **3** が部分的に酸化している可能性があるとともに, 一次元鎖錯体の HOMO が δ^* 軌道になっていることを意味する.

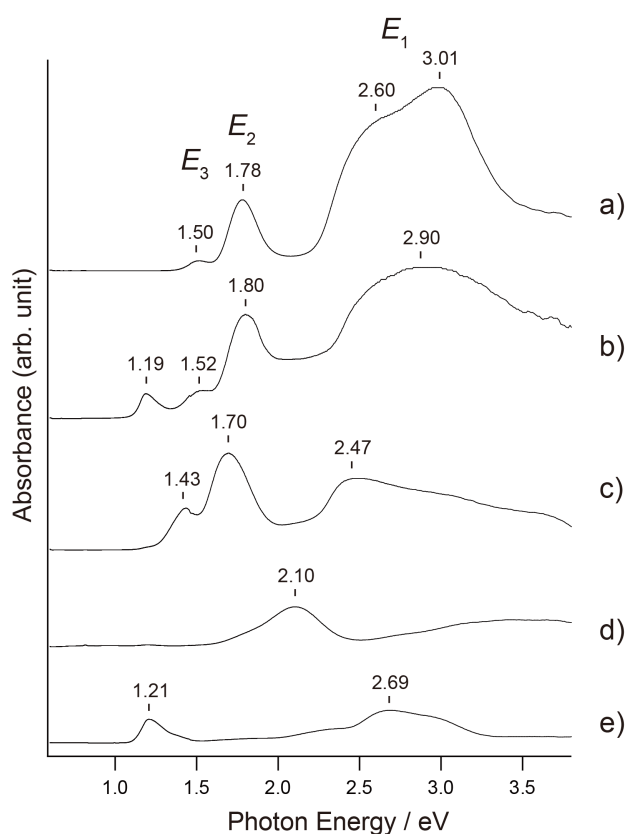


図 2. (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$, (e) $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ の拡散反射スペクトル

1) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7919–7921.