

## 4P038

金属結合を有するピバルアミダート架橋 Pt-Fe 錯体の結晶構造とスピン状態  
(岐阜大学) ○田岡 雅裕, 植村 一広, 海老原 昌弘

Crystal structures and spin states of pivalamidate-bridged Pt-Fe complexes  
with metal-metal bonds

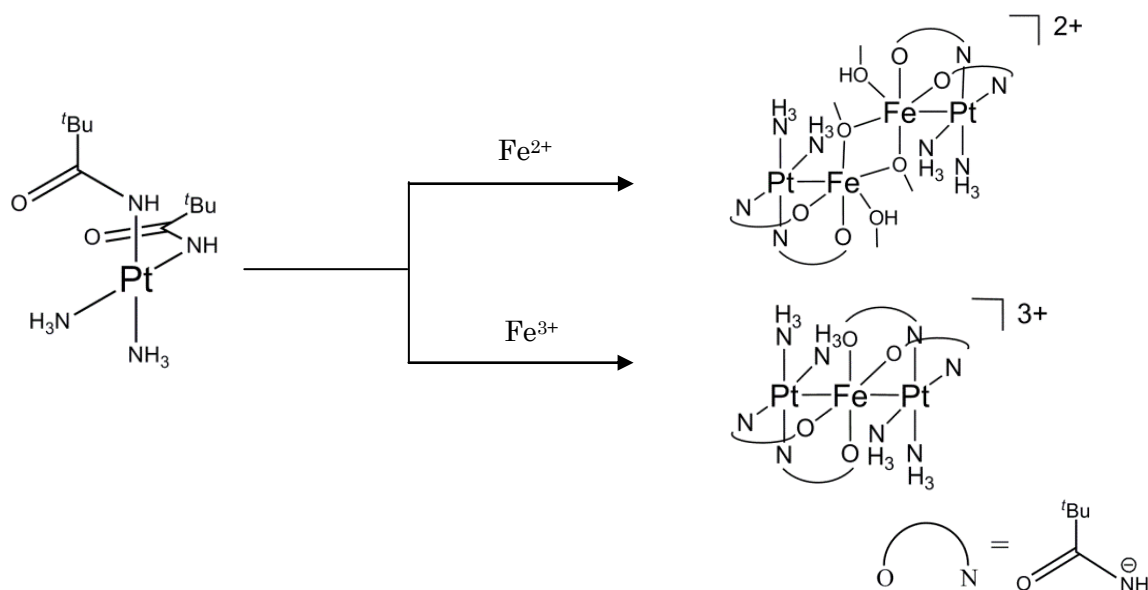
(Gifu Univ.) ○Masahiro Taoka, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

### 【序論】

金属が一次元状に並んだ一次元鎖錯体は、導電性や磁性の対象化合物として、古くから研究されてきた。当研究室ではこれまでに、2種類の金属が  $-\text{[Pt-Pt]}-\text{[Rh-Rh]}-\text{[Pt-Pt]}-$  と並んだ、異種金属一次元鎖錯体の合成と単離に成功している。これは、 $[\text{Pt-Pt}]$  部位の HOMO の  $\sigma^*$  軌道と  $[\text{Rh-Rh}]$  部位の LUMO の  $\sigma^*$  軌道の重なりを利用している。さらに、 $[\text{Pt-Cu-Pt}]$  三核構造を有する多核錯体を用いて、 $dx^2-y^2$  軌道に不対スピンを有する、 $-\text{[Rh-Rh]}-\text{[Pt-Cu-Pt]}-$  の異種金属一次元鎖錯体の合成と単離にも成功している。本研究では、これらの知見をもとに、温度、圧力、光の外場に対応して、フレキシブルにスピン状態を変えうる鉄を用いて、一次元鎖錯体のモジュールとなる多核錯体の合成と物性に関して調査した。

### 【合成】

$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$  ( $\text{piam} = \text{NHC}(\text{tBu})_2$ ) の MeOH 溶液に、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NaClO}_4$  の水溶液を、ゆっくりと攪拌しながら加えると、黄色粉末 **1** が析出した。さらに、その溶液をゆっくりと濃縮すると赤色微結晶 **2** が析出した。また、 $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$  と  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 1:1 で、MeOH/H<sub>2</sub>O (v/v = 1:1) 混合溶媒中で、混合すると、**2** と同形の赤色微結晶が析出した。



### 【結果と考察】

単結晶X線構造解析の結果, **1**は $[\text{PtFe}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{ClO}_4)_2$ で, PtとFeがpiamで2架橋された二核構造を形成していた(図1). さらに脱プロトン化した $\text{OCH}_3$ が架橋して二量体化していた. 一方, **2**は,  $[\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3$ で, Feが2つのPtで挟まれた三核構造をとっていた(図2).

**1**中の金属間距離はPt-Fe = 2.9999(18) Å, 2.9862(19) Åであった.  
**2**の金属間距離はPt-Fe = 2.5417(16) Å, 2.5644(16) Åであった.

組成と配位環境を考慮すると, 金属酸化数は**1**がPt(+2)-Fe(+2), **2**は, Pt(+2)-Fe(+3)-Pt(+2)と考えられる.

溶液中の $^1\text{H}$  NMR測定から, **1**と**2**は常磁性であることがわかった. **2**の粉末ESR測定の結果, 298 Kでは $g = 5.54$ の等方的なシグナルが観測された. 77 Kでは,  $g_{\perp} = 5.31$ ,  $g_{\parallel} = 1.85$ の $\text{Fe}^{3+}$ 高スピんに特徴的な軸対称シグナルがみられた.

また, アセトニトリル中のサイクリックボルタンメトリーの結果, **1**は $E_{1/2} = -121$  mV, **2**は $E_{1/2} = -134$  mVの可逆な酸化還元波がみられた. これは,  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化還元と考えられる.

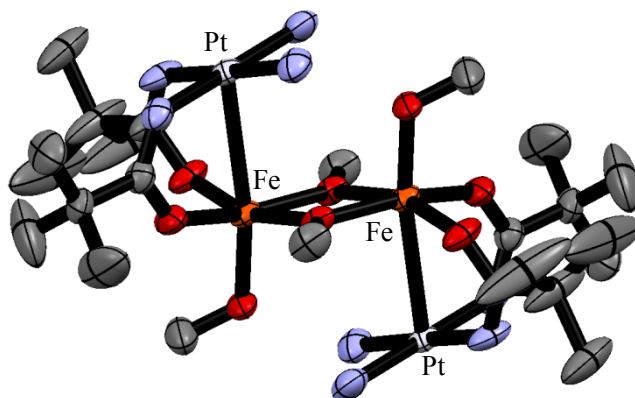


図 1. 1 の結晶構造

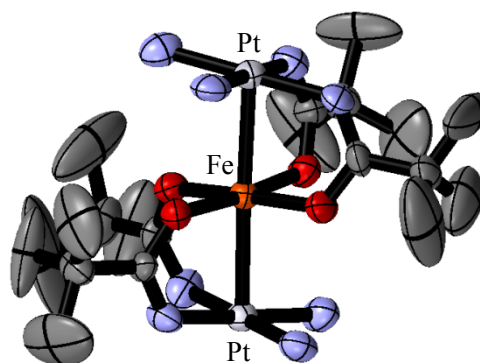


図 2. 2 の結晶構造

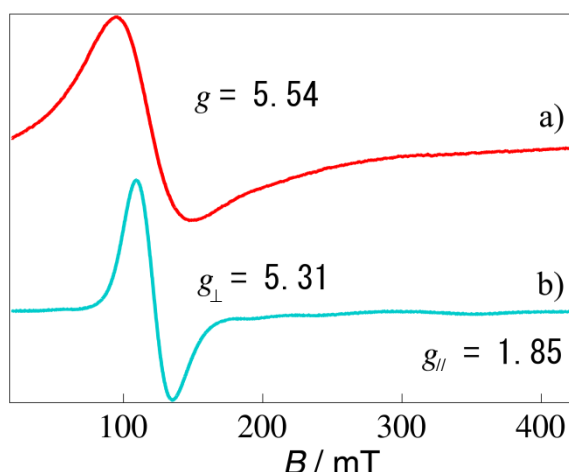


Figure 3. **2** の a)298 K, b)77 K での ESR(粉末)測定

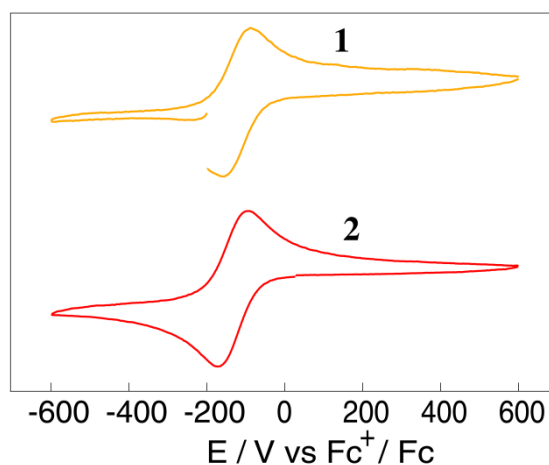


図 4. 1 および **2** の CV(アセトニトリル中)測定