

2P050

異種金属結合を有するロジウム-パラジウム-白金一次元鎖錯体の構造と物性
(岐阜大工)○伊藤大輝, 植村一広, 海老原昌弘

Structures and properties of heterometallic one-dimensional chain complexes
containing rhodium, palladium, and platinum atoms

(Faculty of Engineering, Gifu Univ.)○Daiki Ito, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

【緒言】 2種類の金属錯体の z 方向の HOMO-LUMO 相互作用を利用した異種金属一次元鎖錯体は、その組み合わせにより、巧みに一次元鎖の電子構造を制御できる特徴を持つ^{1,2)}。例えば、 σ^* 軌道 (d_z^2 軌道)に HOMO を有する白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2]_2\text{X}_4$ ($\text{piam} =$ pivalamidate)と、LUMO を有するロジウム複核錯体を混合すると、 $-\text{Rh}_2-\text{Pt}_4-$ の一次元鎖が生成し、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}$

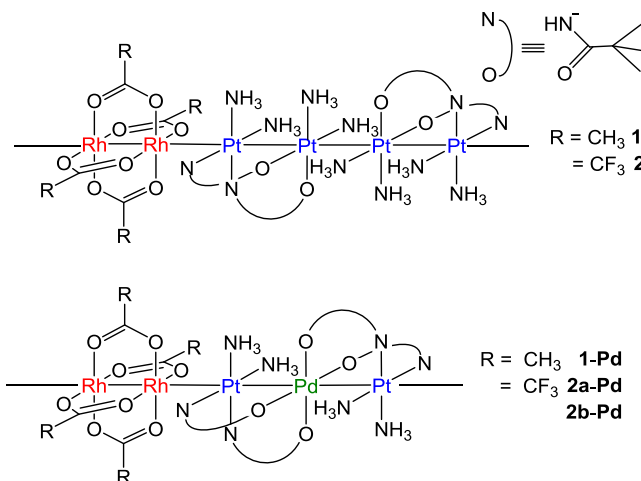


図1. 本研究が目的とする一次元鎖錯体

$\{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2\}_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

と、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2\}_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{4n} \cdot 2n\text{EtOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)が得られている¹⁾。 **1** と **2** の電子構造は、いずれも z 方向に σ 性のバンドを形成し、価電子帯と伝導体の間に、 Rh_2 の π^* 軌道が挿入しており、 Rh_2 部位に電子吸引基を有する **2** のほうが、**1** に比べてバンドギャップが小さいことがわかっている。本研究では、白金四核錯体の代わりに、パラジウムを加えた異種金属錯体を用い、 σ 性軌道のエネルギー準位を上昇させてみた(図1)。2種類の金属錯体の軌道レベルをそろえることで、より小さなバンドギャップの実現を狙った。

【実験】 既報を参考に、 $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{piam})_2]$ を合成した。MeOH/H₂O 混合溶液中、これと $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ と NaPF_6 を 2:1:5 で混合すると、緑白色粉末の $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4](\text{PF}_6)_2$ (**PtPdPt**)が析出した。**PtPdPt**を THF で再結晶し、単結晶を得た。次に、**PtPdPt**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を MeOH 中で混合して、緑色光沢を呈する赤色粉末の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4\}_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**1-Pd**)を得た。単結晶は、ゆっくり混合して得た。さらに、**PtPdPt**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ を、溶媒中で混合することで、H₂O からは青色粉末の **2a-Pd**を、Me₂CO からは紫色粉末の **2b-Pd**を得た。**2a-Pd**と **2b-Pd**は **1-Pd**と同様に、金属光沢を有していた。

【結果と考察】

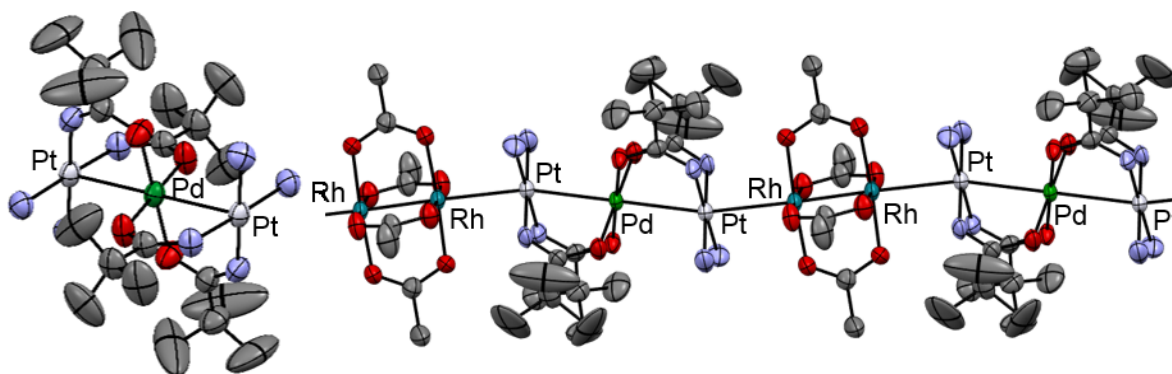


図 2. PtPdPt(左)と 1-Pd(右)の構造

単結晶 X 線構造解析の結果，**PtPdPt** は，Pt-Pd-Pt の金属の並びを有する三核錯体であった (図 2 左). Pt-Pd 間距離は 2.8499(6) Å であった. 組成と XPS の結果から，酸化数は Pt^{II}-Pd^{II}-Pt^{II} と考えられる. THF 中での **PtPdPt** のサイクリックボルタンメトリーの結果，165 mV (vs Fc/Fc⁺) に可逆な酸化還元波がみられ，比較的低い電位で 1 電子酸化可能であることがわかった. 一方，**1-Pd** は，-Rh-Rh-Pt-Pd-Pt- と規則的に並んだ，一次元鎖錯体であった (図 2 右). Rh-Pt 間は 2.755(1) Å の非架橋金属結合を形成し，Pt-Pd 間距離は 2.7679(7) Å で，**PtPdPt** より短かった. 組成と XPS の結果から，酸化数は -Rh^{II}-Rh^{II}-Pt^{II}-Pd^{II}-Pt^{II}- であると考えられる.

1, 2, 1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd の拡散反射スペクトルの結果を図 3 に示す. いずれも， σ 性のバンド間の遷移に相当する E_1 , Rh₂ の π^* 軌道から伝導体への遷移の E_2 と E_3 が見られた²⁾. **1** と **2** に比べ，**1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd** の E_1 は大きく低エネルギーシフトしており，バンドギャップが小さくなっていることがわかった.

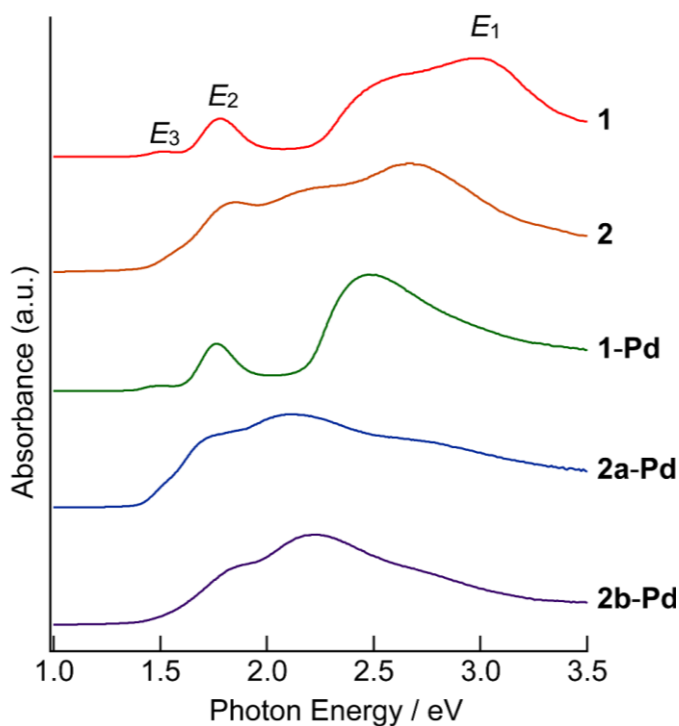


図 3. **1, 2, 1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd** の拡散反射スペクトル

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