

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750048
 研究課題名（和文） 異種金属混合原子価一次元鎖錯体の電子構造制御と導電物性評価
 研究課題名（英文） Modulation for electronic structures of One-dimensional Chain Complexes Containing Platinum and Hetero-metals
 研究代表者
 植村 一広（UEMURA KAZUHIRO）
 山口大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：60386638

研究成果の概要：

ロジウム挿入型白金一次元鎖(-Pt-Rh-Pt₄-Rh-Pt-Cl-)の結晶構造をもとに、-Pt-M-Pt₄-M-Pt-Cl- (M = 異種金属) の繰り返し単位を有する、新規異種金属挿入型白金一次元鎖の合成検討を行った。検討の結果、Pt-Rh 部位の補助配位子と架橋配位子を替えた新規ロジウム挿入型白金一次元鎖とロジウム挿入型白金八核錯体の合成、そして、その単結晶 X 線構造解析に成功した。また、興味深い電荷分布を持つ、新しい白金-異種金属多核錯体の合成に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	0	1,900,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：金属錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：錯体合成、量子細線、導電物性

1. 研究開始当初の背景

金属-金属結合を有する一次元金属錯体は、1970 年代の Little の励起子機構による高温超伝導モデル以来、活発に研究された物質群である。古くから部分酸化型白金一次元鎖 (KCP) が、近年、ハロゲン架橋白金錯体 (MX) の巨大非線形応答性とソリトン直接観測、ハロゲン架橋白金複核錯体 (MMX) の多彩な電子相と金属伝導など、注目が集まっている。しかしながら直接金属-金属結合をもつ一次元金属錯体の合成研究は、驚くほど少ない。これは単結晶を得ることが困難であることと、高い局在性をもつ金属上 *d* 電子は導電性が期待できないとする見解に起因する。物性物理の理論と物質合成は新物質相創製の両輪であり、そのためにも一次元金属錯体の合成研究が発展する必要がある。

以前、我々は、一次元金属錯体の対象金属である白金 (Pt) とロジウム (Rh) を組み合わせた混合原子価多核錯体を一次元鎖化することに成功した。この一次元鎖は、-Pt-Rh-Pt₄-Rh-Pt-Cl- の八核金属ユニットで構成されている。このユニットの合計酸化数は+19 であり、不對スピンを有する常磁性である。不對スピンは Rh *dx_y* 軌道に存在し、隣接 Rh 間を高速ホッピング運動していることを明らかにしている。つまり、この一次元鎖錯体の HOMO は Rh *dx_y* 軌道であり、金属伝導を狙うには HOMO を *dz²* 軌道にする必要がある。そこで、本研究では、この白金-ロジウム混合原子価一次元鎖錯体の HOMO レベルを制御することで、金属電荷分布をコントロールし、異種金属一次元鎖錯体で金属伝導を発現させることを目標とした。

2. 研究の目的

報告した白金-ロジウム混合原子価一次元鎖錯体 $\{[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2.5}]\text{Pt}_2(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_4(\text{PF}_6)_6 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1'**, PVM = pivalamidate) の結晶構造と電子構造は図 1 のとおりである。結晶構造は金属八核ユニットで構成され、その構成単位は両端の白金-ロジウム二核錯体と中央の白金四核錯体に大別できる。HOMO 軌道は、白金-ロジウム二核錯体上にあることを明らかにしている。金属伝導を目指し、この一次元鎖錯体の電子構造を制御することを本研究の第一目的とする。HOMO 軌道制御のため、両端の白金-ロジウム二核錯体を化学修飾し、異種金属一次元鎖錯体の構築及び電子構造の最適化を図った。

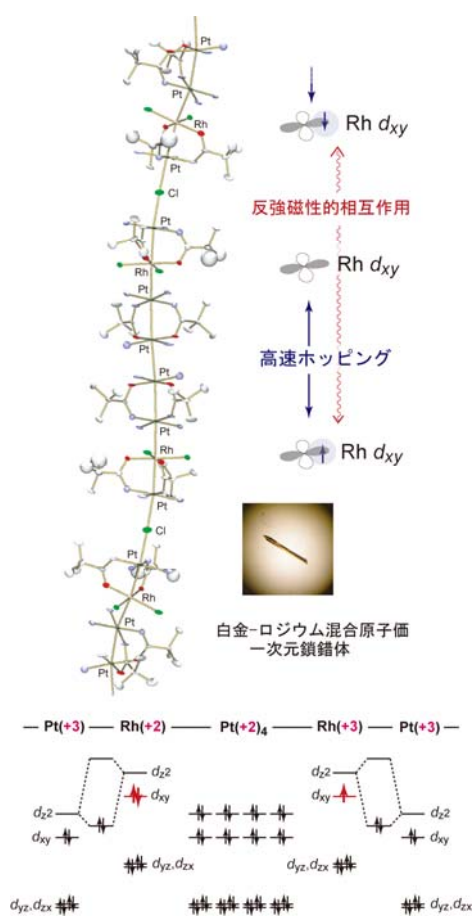


図 1. **1'** の結晶構造と電子構造.

3. 研究の方法

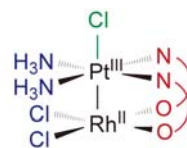
白金-ロジウム混合原子価一次元鎖錯体を起点に、金属伝導を狙った電子構造制御をするためには、Rh d_{xy} 軌道を下げ、 d_{z^2} 軌道を上げて、HOMO を d_{z^2} 軌道にすれば、不対スピンは一次元鎖中 z 方向に自由度を得て、八核金属上を非局在化すると考えられる。この要求を満たすために、

(1) 白金-ロジウム二核錯体の補助配位子及び架橋配位子の修飾

(2) ロジウム以外の金属の挿入

の大きく 2 つに分けた戦略で一次元鎖錯体を合成した (図 2)。(1) では、補助配位子に電子供与性配位子を導入して d_{z^2} 軌道の上昇を、架橋配位子に電子吸引性配位子を導入して Rh d_{xy} 軌道の下降を狙った。(2) では、高周期の金属 (イリジウム) を用いることで軌道レベルの一致を目指すとともに、種々の金属の導入を図った。また、有機配位子と金属を系統的に替えて、一連の化合物群を合成した。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析により、そのバルク相における分子配列を明らかにすると共に、1 次元集積化の最適化を試みた。

不対スピンの有無を ESR 測定と帯磁率測定によって、さらに一次元鎖錯体の電荷分布と金属酸化状態は、光電子スペクトル (XPS) と単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また、一次元鎖錯体の導電性を、単結晶直流 4 端子法によって室温から極低温まで追跡し、電子構造及び、電子局在/非局在性を明らかにした。物性評価から得られた知見を、さらなるフロンティア軌道制御を目指した、新規 1 次元金属錯体合成へと還元していく。



- 1) 架橋配位子と補助配位子の修飾
- 2) ロジウム以外の異種金属の導入

図 2. HOMO のある白金ロジウム部位の調整.

4. 研究成果

(1) 白金-ロジウム二核錯体の前駆体である、アミド基がぶら下がった白金単核錯体を合成した。図 3 に示すように、既存の $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) に加え、5 種類の新しい白金単核錯体、 $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PVM})_2(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**, en = ethylenediamine), $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PVM})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PVM})_2(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]$ (**4**), $\text{cis}[\text{Pt}(\text{TCM})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**5**, TCM = trichloroacetamidate), $\text{cis}[\text{Pt}(\text{BZM})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**6**, BZM = benzamidate) の高収率合成に成功した。

40°C MeOH 中で、**1-6** と $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 3 日間攪拌すると、二核錯体を形成することを明らかにした (図 3)。**1** と **2** で、その二核錯体 $[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1'**) と $[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{en})\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2'**) の単結晶を得た。**1'** と **2'** のいずれも、白金とロジウムは

2つのPVMにより架橋されたハーフランタン型で、金属間距離は**1'**が2.5704(7) Å, **2'**が2.5796(19)と2.5771(17) Åであり、非常に近接していた。また、3つのCl⁻アニオンがロジウムに配位し、二核金属の合計酸化数は+5で、全体でニュートラルな二核錯体であった。XPS測定と¹⁹⁵Pt NMR測定の結果、この二核錯体は、Pt(+2)-Rh(+3)の酸化状態をとることがわかった。**3-6**でも同様の合成法で、Pt(+2)-Rh(+3)二核錯体を形成し、[PtRh(PVM)₂(NH₂CH₃)₂Cl₃]·3H₂O (**3'**)、[PtRh(PVM)₂(NH₂^tBu)₂Cl₃]·3H₂O (**4'**)、[PtRh(TCM)₂(NH₃)₂Cl₃] (**5'**)、[PtRh(BZM)₂(NH₃)₂Cl₃]·H₂O (**6'**)を得ることができた。

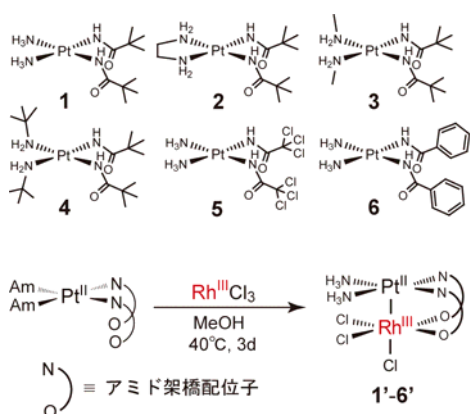


図3. 白金単核錯体 (**1-6**, 上) と白金-ロジウム二核錯体 (**1'-6'**, 下) の合成。

次に、以前に合成できた一次元鎖**1''**の合成法に従って、MeOH中で、**2'-6'**のそれぞれと[Pt₂(PVM)₂(NH₃)₄](PF₆)₂·H₂O, 過剰量のNaPF₆を攪拌し、溶媒を蒸発させて、一次元鎖化を狙った。**4'**以外の白金-ロジウム二核錯体は、いずれも良好な単結晶を与え、単結晶X線構造解析の結果、白金-ロジウム部位の配位子を替えることができていた(図4)。

2'からは、[PtRh(PVM)₂(en)Cl₃]₂[Pt₂(PVM)₂(NH₃)₄](PF₆)₆ (**2''**)の単結晶を得た。単結晶X線構造解析の結果、**2''**は、同じ金属配列であるPt-Rh-Pt₄-Rh-Ptの八核金属ユニットを形成し、Cl⁻アニオンが両端でキャップすることで、閉じた系になっていた。基本構造のCl⁻アニオンが1つ増えたことで、八核金属ユニットの合計酸化数は+20となり、合計酸化数が偶数であるにも関わらず、**2''**はESRアクティブで、複数の不對スピンを有していることを明らかにした。

さらに、**3'**からは、{[PtRh(PVM)₂(NH₂CH₃)₂Cl_{2.5}]₂[Pt₂(PVM)₂(NH₃)₄](PF₆)₆·2MeOH·2H₂O}_n (**3''a**)と、貧溶媒としてヘキサンを加えることで、[PtRh(PVM)₂(NH₂CH₃)Cl₃]₂[Pt₂(PVM)₂(NH₃)₄](PF₆)₆

(**3''b**)の2種類の単結晶を得た。**3''a**と**3''b**いずれも、Pt-Rh-Pt₄-Rh-Ptの八核金属ユニットを形成し、同じ補助配位子と架橋配位子を有している。**3''a**は**1''**と同じく無限一次元鎖を形成し、**3''b**は**2''**と同じく、Pt-Rh-Pt₄-Rh-Ptの八核金属ユニットがCl⁻アニオンによってキャップされた閉じた系であった。異なる点は、八核金属ユニットの末端の白金に配位したCl⁻アニオンが、架橋している(**3''a**)か、キャップしているか(**3''b**)である。また、**3''b**の単結晶は大気中で不安定であり、大気中に単結晶を静置しておくと、緑色金属光沢が茶色金属光沢へと変化する。**1''**の単結晶の色が茶色金属光沢であることを考慮すると、**3''b**→**3''a**へと結晶中で変化していると考えている。また、このような現象が**1''**では見られないことを考えると、一次元鎖骨格の補助配位子が替わることで、電子構造に何らかの影響を与えていると考えられる。

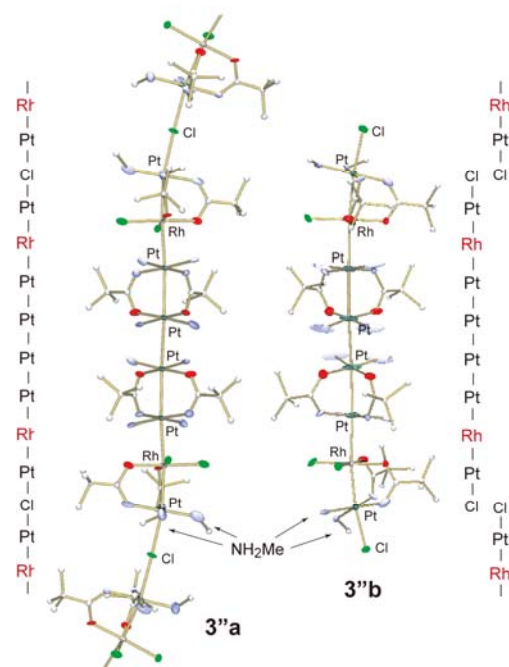


図3. **3''a**と**3''b**の結晶構造。

さらに、**5'**と**6'**でも同様の一次元鎖錯体を合成可能だが、**4'**では、反応が進行しない。この原因は、**4'**の白金に配位した補助配位子がNH₂^tBuで、高い^tBu基があるためと考えている。

(2)次に、異種金属にロジウム以外の金属を導入することを狙い、異種金属にタリウムを選択した。既報の[PtTl(PVM)₂(NH₃)₂(NO₃)₃](MeOH)を、3等量のKClとともに、H₂O中で攪拌により合成した。配位していたNO₃⁻アニオンがCl⁻アニオンに置換して、[PtTl(PVM)₂(NH₃)₂Cl₃]·2MeOHを高収率で得た。単結晶X線構造解析の結果、Pt-Tl二核

構造を形成していることがわかり、金属間距離は 2.6938(14) Å であった。白金とタリウムは同周期であるので、軌道レベルが近接した、異種金属白金二核錯体を合成できた。しかし、この二核錯体を MeOH 中で、 $[\text{Pt}_2(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と過剰量の NaPF₆ を攪拌し、溶媒を蒸発させて、一次元鎖化を狙ったが、白金-タリウム二核錯体が分解し、Pt₄ 部位が酸化されて、希望の構造を構築することができなかった。

一方で、ロジウムと同族で、第一遷移金属のコバルトで試したところ、**1** と CoCl₂ を溶媒中で攪拌すると、瞬時に Pt-Co-Pt の三核錯体を形成した。この傾向は、同周期のニッケルと銅でも同様であった。ロジウムと同周期のパラジウムを用いても、同様に三核化が進行した。これらの検討から、第一遷移金属および第二遷移金属の一部は、白金単核錯体を混合すると三核構造を形成しやすい傾向があることを確認した。これは、これらの遷移金属が溶液中で配位子置換活性であることに起因し、対称性を持った構造へと熱力学的に安定化するためと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

① K. Uemura, A. Maeda, T. K. Maji, P. Kanoo, H. Kita, Syntheses, Crystal Structures, and Adsorption Properties of Ultramicroporous Coordination Polymers Constructed from Hexafluorosilicate Ion and Pyrazine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2329-2337 (2009) 査読有.

② K. Uemura, Y. Kumamoto, S. Kitagawa, Zipped-up Chain-type Coordination Polymers: Unsymmetrical Amide-Containing Ligands Inducing β -Sheet or Helical Structures, *Chem. Eur. J.*, 14, 9565-9576 (2008) 査読有.

③ K. Uemura, A. Maeda, H. Kita, Syntheses and Crystal Structures of Straight or Zigzag One-dimensional Coordination Polymers Based on Cu(II) Square Pyramidal or Cu(I) Tetrahedral Coordination Environments, *Polyhedron*, 27, 2939-2942 (2008) 査読有.

④ K. Uemura, Syntheses and crystal structures of novel silver(I) coordination polymers based on linear or tetrahedral coordination environments, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 741-744 (2008) 査読有.

⑤ K. Uemura, Y. Komagawa, Y. Yamasaki, H. Kita, Characterization of organic solvents adsorption/desorption on hydrophobic porous coordination polymers and their micro-crystals aggregation on mullite support, *Desalination*, 234, 1-8

(2008) 査読有.

⑥ K. Uemura, Y. Yamasaki, Y. Komagawa, K. Tanaka, H. Kita, Two-Step Adsorption/Desorption on a Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6662-6665 (2007) 査読有.

⑦ K. Uemura, K. Yamasaki, K. Fukui, K. Matsumoto, Synthesis of Amidate-Hanging Platinum Mononuclear Complexes by Base Hydrolysis of Nitriles Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 2623-2630 (2007) 査読有.

〔学会発表〕(計 6 件)

① K. Uemura, Y. Yamasaki, H. Kita, Stepwise adsorption/desorption via shrunk intermediate state on jungle-gym-type porous coordination polymers, 1st International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Framework Compounds, 2008.10.8-10, Augsburg.

② 植村一広, 前田聡久, 喜多英敏, 架橋性 SiF₆²⁻アニオンとピラジンをを用いた多孔性配位高分子の合成と結晶構造, 第 88 春季年会, 2008.3.26-30, 立教大学.

③ 植村一広, 福井孝一, 山崎加奈, 松本和子, 不對スピンを有する異種金属混合原子価一次元鎖錯体の合成と性質, 第 57 回錯体化学討論会, 2007.9.25-27, 名古屋工業大学.

④ 植村一広, 山崎有加里, 駒川祐樹, 田中一宏, 喜多英敏, 柔軟な疎水性多孔性配位高分子の特異的なアルコール吸着挙動, 化学工学会第 39 秋季年会, 2007.9.13-15, 北海道大学.

⑤ K. Uemura, Y. Yamasaki, Y. Komagawa, K. Tanaka, H. Kita, Stepwise Alcohol Adsorption on a Jungle-Gym-Analog Hydrophobic Porous Coordination Polymer, The 4th Conference of Aseanian Membrane Society, 2007.8.16-18, Taipei.

⑥ K. Uemura, K. Fukui, K. Yamasaki, K. Matsumoto, Mixed-Valent Platinum and Rhodium Octanuclear One-dimensional Complexes Having Unpaired Electrons, The First Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007.7.29-8.2, Okazaki.

〔図書〕(計 1 件)

①北川進, 植村一広, 有機貯蔵材料とナノ技術 -水素社会に向けて-, シーエムシー出版, 243-257 (2007).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村 一広 (UEMURA KAZUHIRO)
山口大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：60386638

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし