

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550074

研究課題名(和文) 異種金属結合を利用した混合原子価一次元錯体の合成とスピンドYNAMIX

研究課題名(英文) Syntheses and Spin Dynamics of Mixed-valent Heterometallic One-dimensional Chains

研究代表者

植村 一広 (Uemura, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：60386638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：レドックス活性配位子を含む混合原子価白金ルテニウム一次元鎖錯体を得るため、アミド基がぶらさがった白金単核錯体を用いて、白金-ルテニウム複核錯体を合成した。既知化合物のアミダート架橋白金-ロジウム複核錯体にジオキソレン配位子を導入できた。さらに、白金とロジウムの非架橋金属結合を用いて、10種類の新規一次元状多核錯体を合成し、そのうち4種類が常磁性で、その諸物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain mixed-valent platinum and ruthenium one-dimensional chains containing redox-active ligands, platinum and ruthenium dinuclear complexes have been synthesized from amidate-hanging platinum mononuclear complexes. It was succeeded in introducing dioxolene ligands into amidate-bridged platinum and rhodium dinuclear complexes. It was also succeeded in obtaining ten kinds of novel one-dimensional chains formed by unbridged platinum and rhodium bonds, where four of them show paramagnetic.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：一次元鎖 多核錯体 金属結合 混合原子価 スピン

1. 研究開始当初の背景

Ru^{II}-ピラジン-Ru^{III}の混合原子価化合物を発端に、有機分子やハロゲンを介した金属間相互作用の研究が行われてきた。リンカーの長さや特徴を系統的に変え、複核錯体や三核錯体を用いて金属数を増やしたり、多種多様な化合物が報告されてきた。これらは、金属上で多段階の酸化還元を示し、不對スピンを金属上に誘起できる。また、不對スピンの局在性や、ピコ秒オーダーの電子移動速度が、配位子に大きく依存した特徴をもつ。架橋配位子を介した金属間の電子移動は、無限ネットワーク型錯体でも可能で、一次元状のハロゲン架橋ランタン型複核錯体は、温度に依存して多彩な電子相を示し、二次元状のTCNQ架橋ランタン型複核錯体は、低温で強磁性的な相互作用が報告された。

我々は、白金四核錯体と白金-ロジウム複核錯体を混合すると、白金とロジウムが異種金属結合を形成し、Pt-Rh-Pt₄-Rh-Ptへ多核化し、不對スピンのロジウム間をホッピングすることを明らかにした。また、白金四核錯体とランタン型ロジウム複核錯体を混合すると、-Rh₂-Pt₄の異種金属結合を形成することを見出した。この白金とロジウムの異種金属結合は、白金 HOMO の d_{z²} 軌道 (σ*軌道) と、ロジウム LUMO の d_{z²} 軌道 (σ*軌道) との、HOMO-LUMO 相互作用が大きく効いていることを明らかにしている。すなわち、この HOMO-LUMO 相互作用に基づく異種金属結合を利用すれば、様々な金属を一次元に並べられるという発想を得た。

2. 研究の目的

従来の Ru^{II}- (有機物) -Ru^{III} の混合原子価化合物に対し、純粋に金属だけで連なった一次元金属での、不對スピンのダイナミクスを追跡することを目的とした。具体的には、ルテニウム (Ru^{II}/Ru^{III}) が、第2金属と異種金属結合を形成し繋がれた一次元状 Ru^{II}- (第2金属) -Ru^{III} 化合物を合成し、ルテニウム部位にレドックス活性配位子を導入することで、光に応じて金属伝導体と絶縁体をスイッチできる光伝導性の実現を目指した。また、異種金属結合を利用して、不對スピンを有する常磁性一次元鎖錯体を合成する方法論を開拓した。

3. 研究の方法

目的の一次元状 Ru^{II}- (第2金属) -Ru^{III} 化合物を得るために、以下の(1)~(3)に分け、多方面から合成の検討をした。

(1) アミダート架橋白金-ルテニウム複核錯体を合成し、白金とルテニウム間に直接の金属-金属結合を有する化合物を検討した。

(2) 既知化合物の白金-ロジウム複核錯体のロジウムエカトリアル位のハロゲンを除去し、異なる配位子の導入を検討した。配位子に、レドックス活性配位子であるジオキソレン配位子を選んだ。

(3) 白金-異種金属結合を用いて、新規一次元鎖錯体の合成検討をし、異種金属間の σ* 軌道での HOMO-LUMO 相互作用の詳細な知見を得るとともに、常磁性金属の導入を試みた。

4. 研究成果

(1) アミド基の酸素原子が配位フリーな、白金単核錯体の *cis*-[Pt(NH₃)₂(NHCO^tBu)₂] と RuCl₃ を、メタノール中で混合し、乾固後、水中で過剰量の KCl と攪拌することで、茶色粉末を得た。¹H NMR と ESI-MS の結果、この茶色粉末には、[PtRuCl₃(NH₃)₂(NHCO^tBu)₂] の複核錯体が含まれていることがわかった。

次に、*cis*-[Pt(en)(NHCO^tBu)₂] と RuCl₃ の複核化を検討した。種々の溶媒を用いた結果、メタノール、アセトン、アセトニトリルで、良好に複核化が進行していることを ESI-MS で確認した。特に、アセトニトリル中で合成したものを乾固し、サイクリックボルタンメトリー (CV) を測定すると、0.5-2.0 V (vs. SCE) に、3つの可逆な酸化還元波がみられた。これらの酸化還元波は、原料には見られず、白金-ルテニウム複核錯体由来のものと考えられ、3種類の化合物が混在していると考えられる。また、反応溶液に過酸化水素水を加えて、酸化を促進したのち ESI-MS 測定をすると、白金-ルテニウム複核錯体由来のピークが大きく現れた。

次に、ルテニウムの反応原料を変え、2価の酸化状態をもつ [RuCl₂(COD)] および [RuCl₂(DMSO)₄] で検討した (図1)。*cis*-[Pt(en)(NHCO^tBu)₂] とアセトン中で混合し、ESI-MS 測定をすると、*m/z* = 663 および 749 に複核化のピークを確認できた。2価のルテニウムの方が Pt(+2) と結合しやすいことが示唆された。



図1. 白金-ルテニウム複核錯体の合成.

(2) 白金-ロジウム複核錯体にジオキソレン配位子が導入された化合物の合成をした。[PtRhCl₃(NH₃)₂(NHCO^tBu)₂] に、水-有機溶媒中で、過剰量の AgNO₃ を加えたところ、AgCl と思われる白色粉末が得られたが、ESI-MS の結果、複核構造が崩壊し、完全な除去はできなかった。一方、PPh₃ を加えると、PPh₃ が Rh に配位し、複核構造を安定化することがわかった。ここに、過剰量の AgNO₃ を加えると、塩化物イオンが完全に除去された化合物を得ることができた。

[PtRhCl₃(en)(NHCO^tBu)₂] と 3 等量の AgNO₃ を、アセトニトリル中で遮光攪拌することで、

複核構造を維持したままで、塩化物イオンの除去に成功した。ここに、水中で過剰量の KBr を加えて、臭化物体の [PtRhBr₃(NHCO^tBu)₂(en)] を得た。メタノール中、3 当量の KI 水溶液をゆっくり拡散させて、ヨウ化物体の [PtRhI₃(NHCO^tBu)₂(en)] を得た。塩化物体を含めた 3 つの化合物の CV を CH₃CN 中で測定した。いずれの化合物で、3 つの準可逆な酸化還元波がみられ、配位八角ゲンが CH₃CN と置換した 3 種類の化合物における、δ* 軌道の 1 電子酸化還元と考えられる。酸化還元電位は、塩化物体、臭化物体、ヨウ化物体の順に、低電位側にシフトした。CH₃CN 中の紫外可視吸収スペクトルでは、σ σ* と π* σ* 遷移と考えられる吸収が、塩化物体、臭化物体、ヨウ化物体の順にレッドシフトし、配位八角ゲンによって電子構造が顕著に変化することがわかった。

次に、[PtRhCl₃(en)(NHCO^tBu)₂] から塩化物イオンを除去し、2,2'-ビピリジン (bpy) を加えると、bpy がキレート配位した [PtRh(bpy)(en)(NHCO^tBu)₂(NO₃)] となることを単結晶 X 線構造解析で確認した。また、アセトニトリル中で 3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールを加え、乾固精製して紫色粉末を得た。この粉末中には、セミキノン状態で配位した複核錯体が含まれることを、ESI-MS、ESR、IR で確認した。また、CV の結果、 $E_{1/2} = -0.33, 0.31$ V (vs. Fc/Fc⁺) に 2 段階の可逆な酸化還元波がみられ、複核錯体内の配位子が、キノン型、セミキノン型、カテコラート型と酸化還元していると考えられる。しかし、3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールの配位は、エカトリアル位-エカトリアル位とエカトリアル位-アキシャル位の 2 種類が考えられ (図 2)、さらに非対称配位子であるため、合計 6 種類の異性体が可能となる。紫色粉末中には異性体が混合している可能性が高く、さらなる精製が必要であることがわかった。

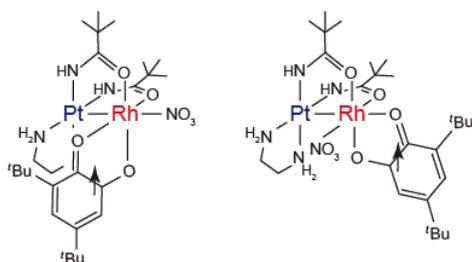


図 2. 得られた白金-ロジウム複核錯体。

(3) 白金-異種金属結合を用いて、新規一次元鎖錯体を合成した。[PtCl₂(bpy)] から、ピバルアミダート架橋白金複核錯体の [Pt₂(bpy)₂(NHCO^tBu)₂](PF₆)₂ を得た。これと酢酸ロジウムを、アセトン-エタノール溶媒中、2:1 で混合し、その溶液をゆっくり蒸発させることで、緑色金属光沢をもつ赤色単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、Pt-Pt-Rh-Rh-Pt-Pt と並んだ、一次元状六核錯

体であることがわかった (図 3 上)。白金間距離が顕著に短くなっており、bpy の π-π 相互作用が効いていると考えられる。

また、白金複核錯体とアミダート架橋ランタン型ロジウム錯体をエタノール中で混合し、ゆっくり蒸発させると、金属光沢をもつ茶色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、2 つの錯体のが交互に並び、-Rh₂-Pt₂-の繰り返し単位を有する一次元鎖錯体であることがわかった (図 3 中)。拡散反射スペクトルでバンド構造を見積もると、従来 of -Rh₂-Pt₄-の繰り返し単位をもつ一次元鎖錯体よりも、バンドギャップが狭くなっていることが示唆された。

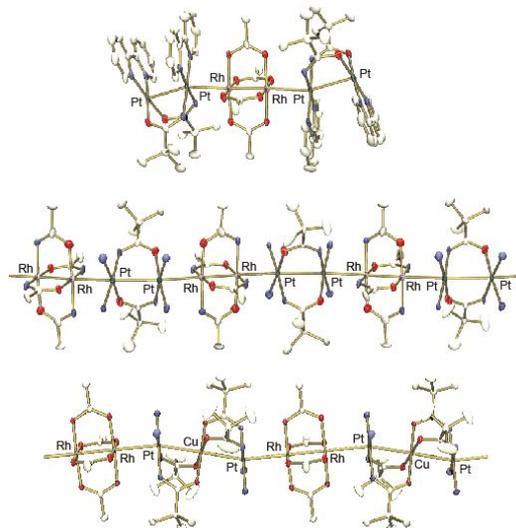


図 3. 非架橋白金-ロジウム結合からなる新規一次元鎖錯体。

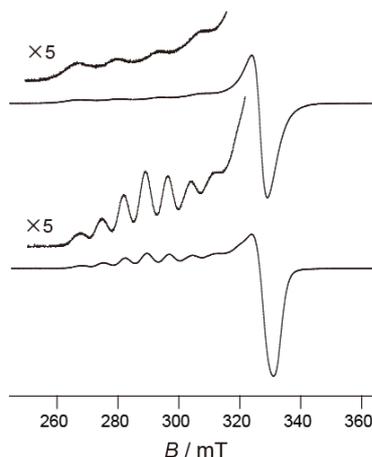


図 4. 白金-銅三核錯体と一次元状八核錯体の ESR (室温)。

さらに、白金-銅三核錯体と酢酸ロジウムを有機溶媒中で混合し、ゆっくり蒸発させると、2 つの錯体のが交互に並び、Pt-Cu-Pt-Rh-Rh-と 3 種類の金属が規則的に並んだ、一次元鎖錯体を得た (図 3 下)。この一次元鎖錯体は常磁性で、ESR 測定から、不対スピンの銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道上に存在することがわかった。また、結晶中のアニオンに CF_3CO_2^- と ClO_4^- を用

いると、Pt-Cu-Pt-Rh-Rh-Pt-Cu-Pt と並んだ、一次元状八核錯体が生成することがわかった。白金-銅三核錯体の ESR シグナルは銅の核スピン ($I = 3/2$) 由来の 4 本に分裂した超微細構造を示すが (図 4 上)、一次元状八核錯体では 7 本に分裂し (図 4 下)、銅は隣接白金と相互作用していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

K. Uemura, T. Yamada, T. Kanbara, M. Ebihara, Acetamidate-bridged paddlewheel dirhodium complex sandwiched by mononuclear platinum complexes with axial metal-metal bonds affording neutral heterometallic one-dimensional alignments, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 424, 194–201. 査読有, DOI: 10.1016/j.ica.2014.08.041

K. Uemura, T. Kanbara, M. Ebihara, Two Types of Heterometallic One-Dimensional Alignment Composed of Acetamidate-Bridged Dirhodium and Pivalamidate-Bridged Diplatinum Complexes, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4621–4628. 査読有, DOI: 10.1021/ic500305n

K. Uemura, Y. Sugiyama, E. Yasuda, M. Ebihara, Syntheses, crystal structures, and copper-binding capabilities of amidate-hanging platinum mononuclear complexes containing alkylamine moieties, *Polyhedron*, **2014**, 67, 513–519. 査読有, DOI: 10.1016/j.poly.2013.09.037

K. Uemura, M. Ebihara, Paramagnetic One-Dimensional Chains Comprised of Trinuclear Pt-Cu-Pt and Paddlewheel Dirhodium Complexes with Metal-Metal Bonds, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 5535–5550. 査読有, DOI: 10.1021/ic400470g

K. Uemura, Crystal Structure of *cis*-[PtCl₂(PyCN)₂] (PyCN = 4-Cyanopyridine) Showing Temperature Dependent Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **2013**, 3, 36–40. 査読有, DOI: 10.4236/ampc.2013.31A005

K. Uemura, K. Sakurai, E. Yasuda, M. Ebihara, Crystal Structures and Adsorption Spectra of Mono-Dimensional Heterometallic Hexanuclear Complexes with No Bridge Assisted Rhodium-Platinum Bonds, *Polyhedron*, **2012**, 45, 35–42. 査読有, DOI: 10.1016/j.poly.2012.06.091

〔学会発表〕(計 7 件)

植村一広, Crystal structure and properties of the one-dimensional chain complex that platinum and rhodium atoms are aligned in turn, 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26–29 日, 日本大学 理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

齋藤尚紀, 白金-ルテニウム結合をもつ新規多核錯体の合成と性質, 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26–29 日, 日本大学 理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

植村一広, 軸配位子に応じて分子内レドックスを示す白金多核錯体の合成と性質, 第 64 回錯体化学討論会, 2014 年 9 月 18–20 日, 中央大学 (東京都・文京区)

植村一広, 異種金属間の HOMO-LUMO 相互作用による一次元鎖錯体の新しい合成法, 第 94 春季年会 (若い世代の講演会), 2014 年 3 月 27–30 日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)

植村一広, 不對スピンを有する銅-白金-ロジウム一次元鎖錯体の結晶構造と諸物性, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2–4 日, 琉球大学 (沖縄県・中頭郡)

植村一広, 複数種の金属が規則的に並んだ一次元鎖錯体の結晶構造と性質, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24–27 日, 京都テルサ (京都府・京都市)

植村一広, 白金-ロジウム異種金属結合をもつ一次元鎖錯体における配位子置換と結晶構造, 第 62 回錯体化学討論会, 2012 年 9 月 21–23 日, 富山大学 (富山県・富山市)

〔図書〕(計 0 件)

〔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

<http://www.eng.gifu-u.ac.jp/busshitsu/staff/uemura.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村 一広 (UEMURA, Kazuhiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号: 60386638

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし