

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550058

研究課題名(和文) ビイミダゾール配位ハーフランタン型複核錯体モジュールによる一次元鎖構造制御

研究課題名(英文) Control of 1D chain structure constructed from half-lantern complexes with biimidazole ligand

研究代表者

海老原 昌弘 (EBIHARA MASAHIRO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80201961

研究成果の概要(和文): ビイミダゾールを配位子とするハーフランタン型ロジウム複核錯体モジュールを合成し、その構造を明らかにするとともに、還元による1次元鎖の構築を検討した。予想より還元電位が高く1次元鎖は合成できなかったが、これまでに例のない形の水素結合ダイマーを合成し、そのサイクリックボルタモグラムより、酸化は2つの複核ユニットで別々に起こることが明らかとなり、水素結合間での水素の移動が示唆された。

研究成果の概要(英文): Dirhodium complexes with biimidazole ligand were synthesized and their structures were determined. Because of their relatively high reduction potentials, one dimensional chain structures were not obtained. A novel dimer of dinuclear complexes with biimidazolite ligand showed two step oxidation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多核錯体

## 1. 研究開始当初の背景

分子ワイヤーは、分子エレクトロニクスにおける導線として注目される超分子で、金属原子、有機分子、金属錯体などで構築した様々なものが報告されている。金属錯体の金属原子を1次元にならべた分子ワイヤーは、 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$ が金属伝導を示すことなどが古くから知られていた。また、近年はロジウムや白金の複核錯体をモジュールとした一次元鎖錯体に対しても、いくつかの研究がなされている。しかし、これらの一次元鎖錯体に関しては、以下のような問題がある。

鎖を構成する錯体は電荷をもっていて、対イオンを伴う一次元鎖となることから、1つの鎖だけを独立させて取り出すことは困難である。したがって、薄膜化なども難しい状態にある。

一次元鎖状の金属原子で、それぞれの金属上に不対電子が存在するような場合には、金属原子2つずつがペアとなりスピンを反平行にするパイエルズ転位を起こし、絶縁体となりやすい。

研究代表者は、金属原子間結合をもつ新奇複核錯体を合成し、その電子状態を明らかにす

ると共に、それらをモジュールとした集積型錯体を合成しその物性を研究してきた。この中で、新たな一次元鎖錯体を構築できる複核錯体モジュールとして、プロトン脱着部位をもつ平面型配位子ピイミダゾール(H<sub>2</sub>biim)を配位子とするハーフランタン型錯体を用いれば、上に挙げた問題点を克服できると考えるに至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、プロトンとして脱離する水素原子をもつピイミダゾールを配位子とするハーフランタン型複核錯体モジュールを合成し、さらに、これを酸化還元することにより電荷をもたない一次元鎖錯体とすることを目的とする。これにより金属原子が一次元に並んだ分子ワイヤー錯体で問題となってきた、一次元鎖の電荷と、パイルス転位による絶縁体化の問題を解決する。

## 3. 研究の方法

ピイミダゾールとロジウム複核錯体または白金錯体を種々の溶媒中で反応させ、ピイミダゾール錯体[M<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>を合成する。合成できたピイミダゾール錯体を塩基と反応させることにより、プロトンを脱離させたピイミダゾレートが配位した錯体[M<sub>2</sub>(Hbiim)<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>(n-2)+</sup>を合成する。これらの錯体の電子状態の解析と酸化還元電位を調べるためサイクリックボルタモグラム測定する。電位から一次元鎖の単離を検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 白金錯体の合成

単核白金(II)錯体[PtI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)]を既知の方法により合成し、この錯体に架橋配位子となるカルボン酸RCO<sub>2</sub>H (R = Me, Et, <sup>t</sup>Bu)を反応させた。得られた固体は一般的な溶媒(水, アルコール, アセトンなど)に不溶で、生成物の同定はできなかった。さらに、AgNO<sub>3</sub>と[PtI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)]を反応させ、[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)]を合成し、これとカルボン酸を反応させたが、やはり難溶性生成物が得られたのみで、目的とした複核錯体を得られたかは不明であった。また、目的のものが得られているとしても、次の段階の反応は難しいと考えられた。

### (2) ピイミダゾール配位ロジウム複核錯体モジュールの合成

[Rh<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R = Me, Pr, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu)とピイミダゾール(H<sub>2</sub>biim)を種々の溶媒中で加熱したところ、ほとんどの溶媒中では不溶性赤色固体が得られた。これは反応溶液から得られた単結晶のX線構造解析から、ピイミダゾールがアキシャル位に配位し、一次元状にな

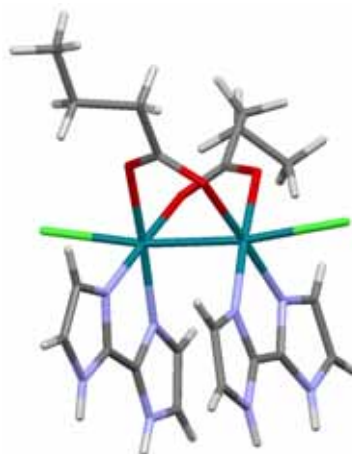


図1. [Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)<sub>2</sub>(PrCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]の構造。Rh 緑, Cl 黄緑, N 青, O 赤, C 黒, H 白。

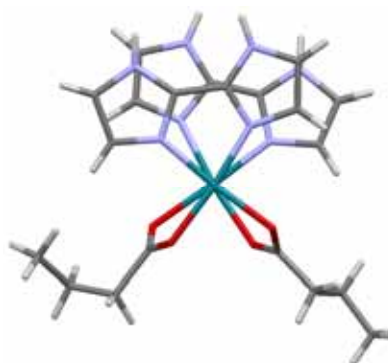


図2. [Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)<sub>2</sub>(PrCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]の構造。塩素は省略してある。

った[Rh<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>biim)]<sub>n</sub>であると考えられる。これに対し、[Rh<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R = Pr, <sup>t</sup>Bu)とピイミダゾールを1,2-ジクロロエタン中で還流し、これにHCl/MeOHを加えると、[Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (R = Pr, <sup>t</sup>Bu)が結晶として得られた。[Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>biim)<sub>2</sub>(PrCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>Oの結晶構造を図1に示す。これらの錯体のRh-Rh距離は2.525(4), および2.508(3) Åで、これまで報告されているハーフランタン型錯体と同程度の値であった。Rh-Rh結合の軸方向から見たものを図2に示す。この図からわかるようにN-Rh-Rh-Nのねじれ角は21.9(4)°, 22.2(4)°, O-Rh-Rh-Oのねじれ角は19.7(3)°, 18.5(3)°と比較的大きい。また、それぞれのロジウムに配位したピイミダゾールは、ロジウムとそれに配位した原子の作る平面と同じ面内にあり、2つのピイミダゾール平面の成す角度は9.9(5)°であり、架橋の無いピイミダゾールが配位した側が少し開いた構造になっている。また、ピイミダゾールの4つのNHの内1つだけが水分子と水素結合しており、残りは水素結合していなかった。

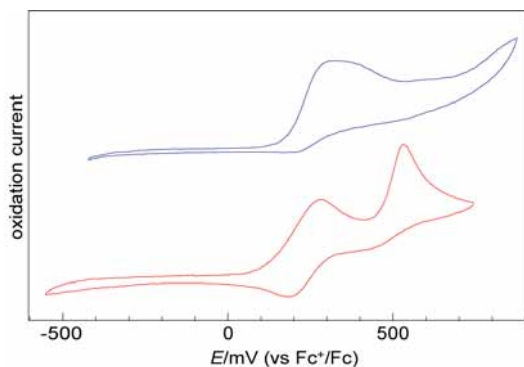


図3.  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{PrCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  のサイクリックボルタモグラム. DMF 中 (青),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中 (赤).

これらの錯体のサイクリックボルタモグラムを測定したところ,  $-1.0 \sim 1.0$  V の範囲には酸化波も還元波も観測されず, 還元による1次元鎖の構築は難しいと考えた. また, 軸位の塩化物イオンをトリフェニルホスフィン ( $\text{PPh}_3$ ) に置き換えた錯体  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{PrCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  を合成し, 酸化電位を測定したところジクロロメタン中で  $+0.23$  V に可逆な酸化波が観測された (図3). これはホスフィンが軸位についた事による軌道の不安定化のためと考えられる.

### (3) ビイミダゾレート配位ロジウム複核錯体の合成

$[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{RCO}_2)_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$ ) をジクロロメタンに溶かし, トリフェニルホスフィンを加え 30 分攪拌した後, 濃縮乾固すると赤色の固体が得られた. この固体をメタノールに溶かし,  $0.01$  M KOH 水溶液を滴下すると溶液中から赤色針状結晶として  $[\text{Rh}_2(\text{Hbiim})_2(\text{RCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$ ) が得られた. このうち  $\text{R} = \text{Bu}$  について X 線構造解析を行った. 図4 にその構造を示す. 結晶中には独立に2分子の錯体が存在し, いずれの錯体も2回軸上にある. これらの錯体の構造パラメーターは, Rh-Rh 距離がそれぞれ  $2.6329(14)$ , および  $2.6176(13)$  Å となり,  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{RCO}_2)_2\text{Cl}_2]$  に比べて長くなっている. これは軸位のホスフィンの影響と考えられる. また, この錯体でもそれぞれのロジウムに配位したビーミダゾールはロジウムとそれに配位した原子の作る平面と同じ面内にあり, 2つのビーミダゾール平面の成す角度は  $15.94(13)^\circ$  となっている.  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{RCO}_2)_2\text{Cl}_2]$  に比べてこの角度が大きくなっているのは, ロジウム原子間距離が長くなったためと考えられる. Rh-Rh 結合の軸方向から見たものを図5に示す. この図からわかるように N-Rh-Rh-N のねじれ角はそれぞれの錯体で  $11.1(4)^\circ$ ,  $11.8(3)^\circ$ , O-Rh-Rh-O のねじれ角は  $11.5(4)^\circ$ ,  $15.6(2)^\circ$  と

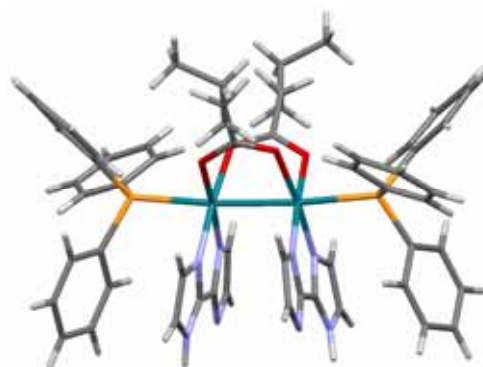


図4.  $[\text{Rh}_2(\text{Hbiim})_2(\text{BuCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  の構造. Rh 緑, P 黄, N 青, O 赤, C 黒. H 白.

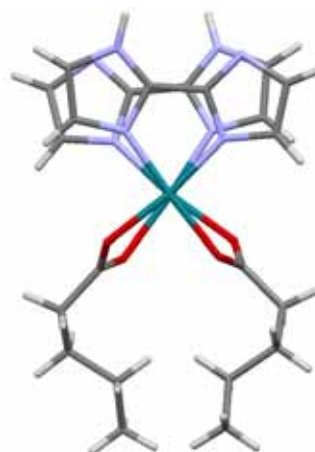


図5.  $[\text{Rh}_2(\text{Hbiim})_2(\text{BuCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  の構造. トリフェニルホスフィン省略.

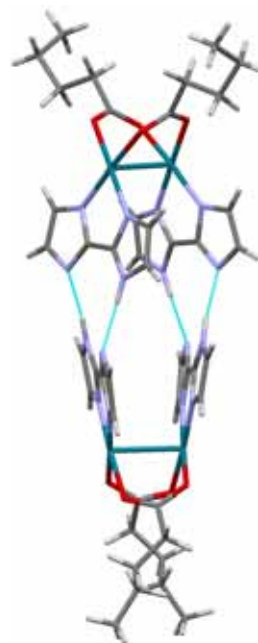


図6.  $[\text{Rh}_2(\text{Hbiim})_2(\text{BuCO}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$  ユニット間の水素結合. トリフェニルホスフィン省略.

[Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]と比較して小さくなっていた。これは、この錯体が図6に示すような水素結合による2量体になっているためと考えられる。このユニット間の水素結合距離は2.752(11), 2.732(12)Åでこの構造はほかの構造に見られないピイミダゾレート平面間の大きなねじれが見られる点が特徴的で、ユニット間でのピイミダゾレート平面のなす角度が34.99(13)°と歪んだ形になっている。

この錯体のサイクリックボルタモグラムを図7に示す。DMSO中では1つの非可逆な酸化波のみが観測されたが、ジクロロメタン中では4つの酸化波が観測された。これらは、[Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>(PrCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>の2つの酸化波が負側にシフトし、それぞれ2つに分離したようにみえるので、複核錯体間に何らかの相互作用が考えられる。しかし、2つの複核錯体ユニットは水素結合しているのみなので、電子的な相互作用がこの2つの間に存在することは考えにくいことから、水素結合の水素原子が、酸化に伴い移動することが考えられる。

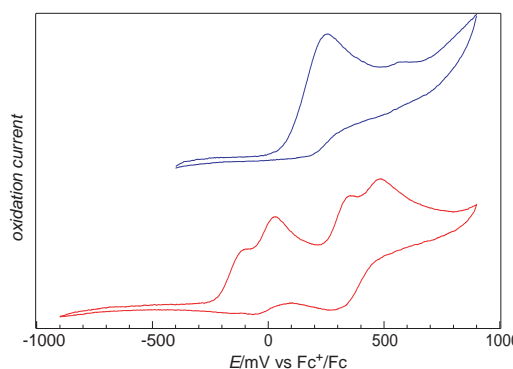


図7. [Rh<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>(BuCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]のサイクリックボルタモグラム。DMSO中(青), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中(赤)。

以上に述べてきたように、ピイミダゾレート配位錯体の低溶解度や、酸化還元電位が適当な値でなかったことから、当初の目的とした1次元鎖錯体の合成には至らなかった。しかし、2組のピイミダゾレート間に水素結合を持つ2量体を単離することができ、大きく歪んだ水素結合2量体中でも酸化電位が分裂することを新たに見出した。これは、水素結合している水素の原子間での移動によるものと考えているが、水素が移動すると水素結合が成り立たなくなることから、ロジウム原子間距離が異なる錯体で同様な2量体を合成し検討することが必要と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 2件)

金龍, 植村一広, 海老原昌弘

ピイミダゾールを配位子とするロジウム複核錯体の合成と性質

第60回錯体化学討論会, 平成24年9月24日, 富山

金龍, 松田祐輝, 植村一広, 海老原昌弘

ピイミダゾールを配位子とするハーフランタン型ロジウム複核錯体の合成と性質

第60回錯体化学討論会, 平成22年9月27日, 大阪

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

海老原 昌弘 (EBIHARA MASAHIRO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 80201961

### (2) 研究分担者

植村 一広 (UEMURA KAZUHIRO)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 60386638