

[Rh^{III}(SCN)_{6-x}(NCS)_x]³⁻ (x = 0 または 1) 配位異性体の結晶構造ならびに電気化学挙動

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○萩原 聖也¹・向井 美樹¹・田中 里佳¹・中藪 孝志²・山田 裕介^{1,2}

Crystal structures and electrochemical behavior of coordination isomers of [Rh^{III}(SCN)_{6-x}(NCS)_x]³⁻ (x = 0 or 1) (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University) ○Seiya Hagiwara,¹ Miki Mukai,¹ Rika Tanaka,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

Mononuclear Rh^{III} complexes with hexa-thiocyanate ligands are known to provide coordination isomers in solution. In this study, the coordination isomers of [Rh^{III}(SCN)₆]³⁻ and [Rh^{III}(SCN)₅(NCS)]³⁻, have been separately crystallized in the presence of MePh₃P⁺ and (C₂H₅)₃C₉H₇N⁺ (QuEt⁺) as counter cations, respectively. This is the first report for the crystal structure of [Rh^{III}(SCN)₅(NCS)]³⁻ species. Cyclic voltammogram of [Rh^{III}(SCN)₅(NCS)]³⁻ showed reduction and oxidation waves around -1.4 and -0.33 V vs. Ag/Ag⁺ in MeCN although no redox wave was observed for [Rh^{III}(SCN)₆]³⁻.

Keywords : Rh complex; Crystal structure; Thiocyanate

チオシアネート配位子(SCN⁻)は、柔らかい塩基である S および硬い塩基である N の両方で金属イオンに配位することができる。Rh^{III}イオンは、中位の硬さの酸であるため、6つのSCN⁻が配位した単核のRh^{III}錯体は、溶液中においてSおよびNの両方が配位した配位異性体を与えることが報告されている。しかしながら、その結晶構造が報告されているのは、Rh^{III}イオンに対し6つのSCN⁻がSで配位した[Rh^{III}(SCN)₆]³⁻のみである¹。今回、カウンターカチオンとして(C₂H₅)₃C₉H₇N⁺ (QuEt⁺)を用いることで、6つのSCN⁻のうち1つだけがNでRh^{III}イオンに配位した単核錯体((QuEt)₃[Rh^{III}(SCN)₅(NCS)])の結晶を選択的に得ることに初めて成功したので報告する。また、この錯体をアセトニトリルに溶解させ、電気化学特性の評価も行った。

K₃[Rh^{III}(SCN)₆]水溶液を QuEtI または MePh₃PCI の水溶液に滴下し、得られた沈殿を水または MeCN から再結晶することで単結晶を得た。X線構造解析の結果、(MePh₃P)₃[Rh^{III}(SCN)₆] (**1**) は Rh^{III}イオンに S が 6 つ配位していたのに対し、(QuEt)₃[Rh^{III}(SCN)₅(NCS)]·H₂O (**2**) では、1つのSCN⁻が反転し、Nが配位していることが明らかとなった。これらの異性体の電気化学特性を調べたところ、**2**では-1.4 V 及び-0.33 V に還元ならびに酸化波が確認できたが、**1**では確認できなかった。この違いは**1**と**2**の熱力学的安定性の差に起因すると考えられる。

1) Von. H.-H. Fricke, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 507, 17.

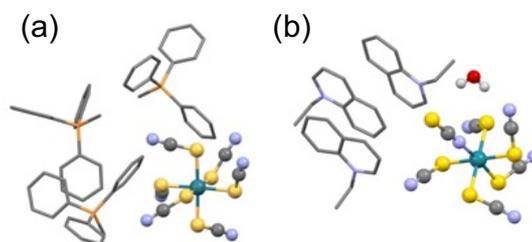


Figure 1. X-ray structures of (a)**1** and (b)**2**.