

白金-ロジウム複核錯体と種々の金属との2段階一次元多核化反応

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科学²・岐阜大院工³・東工大院物質⁴)

○植村 一広¹・池田 友哉²・高森 敦志³・竹山 知志⁴

Two Steps One-dimensional Reaction of Platinum-Rhodium Dinuclear Complexes and Several Metal Species (¹Faculty of Engineering, Gifu University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, ³Graduate School of Engineering, Gifu University, ⁴Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Kazuhiro Uemura,¹ Yuya Ikeda,² Atsushi Takamori,³ Tomoyuki Takeyama⁴

[PtRhCl₂(NH₃)₂(piam)₂PPh₃]PF₆ (piam = pivalamidate) has dinuclear structure where platinum and rhodium atoms are bridged by two piam ligands, and rhodium is axially coordinated by PPh₃. This dinuclear complex is possible to bind several metals with Pt–M bonds. In this study, we will show the results of one-dimensional pentanuclearization with Pt, Pd, and Cu, discussing the binding constants based on crystal structures and DFT calculations. *Keywords* : Multinuclear Complex; Binding Constant; One-dimensional; Hetero-metal

我々が合成に成功している白金-ロジウム複核錯体の[PtRhCl₃(NH₃)₂(piam)₂] (**1**, piam = pivalamidate) は、白金とロジウムが2つのピバロアミダートによって架橋された構造をとる¹⁾。金属酸化数はPt(+2)–Rh(+3)で、両金属 d_z²軌道によるσ*軌道にLUMOをもつので、d_z²軌道にHOMOをもつ金属錯体と金属結合で一次元伸長化できる²⁾。PPh₃を加えると、ロジウムのアキシャル位に配位し、[PtRhCl₂(NH₃)₂(piam)₂PPh₃]PF₆ (**2**)となり、白金のアキシャル位で金属結合可能となる。例えば、平面性の[PtCl₄]²⁻と混合すると、2:1で反応し、[Ph–Pt]–[Pt]–[Pt–Rh]と並んだ一次元状五核錯体 (**2-Pt-2**)となる。本研究では、定量的に反応を追跡し、会合定数を算出したので報告する。

(Bu₄N)₂[PtCl₄]の0.3 mM CH₂Cl₂溶液に、0.2 等量ずつ**2**を加えて、UV-vis測定した。(図1) **2**を加えると、1.0 等量まで413 nmの吸収が増大し、続いて、2.2 等量まで452 nmの吸収が増大した。413 nmの吸収は、[Ph–Pt]–[Pt]と並んだ三核錯体 (**2-Pt**)の金属σ性軌道間の遷移に由来し、**2** → **2-Pt** → **2-Pt-2**と二段階で一次元多核化していることがわかった。一段階目と二段階目の会合定数をK₁とK₂とすると、K₁ = 6.8 × 10⁷ mol⁻¹L、K₂ = 7.2 × 10⁵ mol⁻¹Lであった。¹H NMRとDFT計算の結果、(Bu₄N)₂[PdCl₄]、(Bu₄N)₂[CuCl₄]、(Bu₄N)Clとの会合についても議論する予定である。

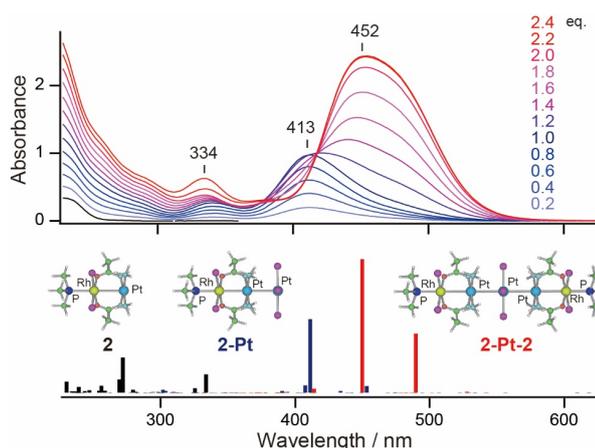


図1. UV-vis測定とTD-DFT計算の結果。

1) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 809. 2) *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5474.