

# 異種金属一次元鎖錯体の電解酸化と導電物性評価

所属：岐阜大学工学部化学・生命工学科

助成対象者：植村 一広

共同研究者：海老原 昌弘

## 概要

本研究では、2種類の金属が規則的に連なった、白金-ロジウム一次元鎖錯体において、電解によって、非整数の金属酸化数を有する異種金属一次元鎖錯体を合成することを目的とした。白金複核錯体と酢酸ロジウムの混合溶液を H 管中で、溶媒の種類と電流値を変えながら電解したところ、溶液の変色を伴いながら、目的物と思われる微結晶を得た。また、白金-ロジウム複核錯体の  $[\text{PtRh}(\text{pam})_2\text{Cl}_3(\text{en})]$  ( $\text{en} = \text{ethylenediamine}$ ) を電解による酸化と還元をしたところ、金属光沢をもつ橙色単結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、 $-\text{Pt}-\text{Rh}-\text{Pt}-\text{Rh}-$ と並んだ一次元鎖錯体であり、複核当たり 1 電子還元しており、混合原子価状態もしくは不對電子を有した酸化状態をとると考えている。

## abstract

In this study, we have tried to synthesis one-dimensional chain complexes consisting of platinum and rhodium atoms with non-integer metal oxidation number by electrolysis. When the solution containing platinum dinuclear complex and rhodium acetate was electrolyzed in H-type tube, varying solvent and current value, microcrystals were obtained, accompanying with color change of solution. In addition, the oxidation and reduction by electrolysis of platinum-rhodium dinuclear complex,  $[\text{PtRh}(\text{pam})_2\text{Cl}_3(\text{en})]$  ( $\text{en} = \text{ethylenediamine}$ ), afforded orange single crystals with metallic luster. Single crystal X-ray structural analysis revealed that this is one-dimensional chain aligned with  $-\text{Pt}-\text{Rh}-\text{Pt}-\text{Rh}-$ , where dinuclear parts were one electron reduced, expecting mixed valence state or paramagnetic chain.

## 研究内容

金属錯体は、電子状態の多様な金属イオンと、設計性に富んだ有機配位子で構成され、2つをうまく組み合わせ、規則的に配列された集積型金属錯体は、無機物や有機物を超越する物性や機能が期待されている。中でも、 $z$ 方向へ、 $d$ -バンドを形成する一次元鎖錯体は、古くは部分酸化型白金一次元鎖である **KCP** やマグナス塩が、近年ではハロゲン架橋の **MX** や **MMX** が対象化合物として取り扱われ、物性評価されてきた。しかし、直接の金属結合を有する一次元鎖錯体は驚くほど少ない。そのような中、我々は、白金複核錯体

( $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{acam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{piam} = \text{pivalamidate}$ ,  $\text{acam} = \text{acetamidate}$ ) と酢酸ロジウム ( $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ ) を混合すると、直接の金属結合で繰り返し並んだ異種金属一次元鎖錯体の **1** と **2** が生成することを見出した<sup>1,2)</sup>。 **1** と **2** は、いずれも  $-\text{Rh}_2^{\text{II,II}}-\text{Pt}_2^{\text{II,II}}-\text{Pt}_2^{\text{II,II}}-$  の酸化状態と配列で並んでおり (図 1a)、2種類の金属錯体間の  $d_{z^2}$  軌道における HOMO-LUMO 相互作用で伸長化していると考えられる。拡散反射スペクトルの結果、 $d_{z^2}$  軌道からなるバンド間遷移の  $E_1$ 、バンド間に挿入した  $\text{Rh}_2 \pi^*$  軌道から伝導帯への  $E_2$  と  $E_3$  がみられ、バンドギャップが存在することがわかっている。導電性、スピンドYNAMIKス、磁性、相転移などの興味深い現象は、金属平均酸化数が非整数のときに現れる傾向を考慮し、部分酸化された異種金属一次元鎖錯体の合成を目的として実験を進めた。

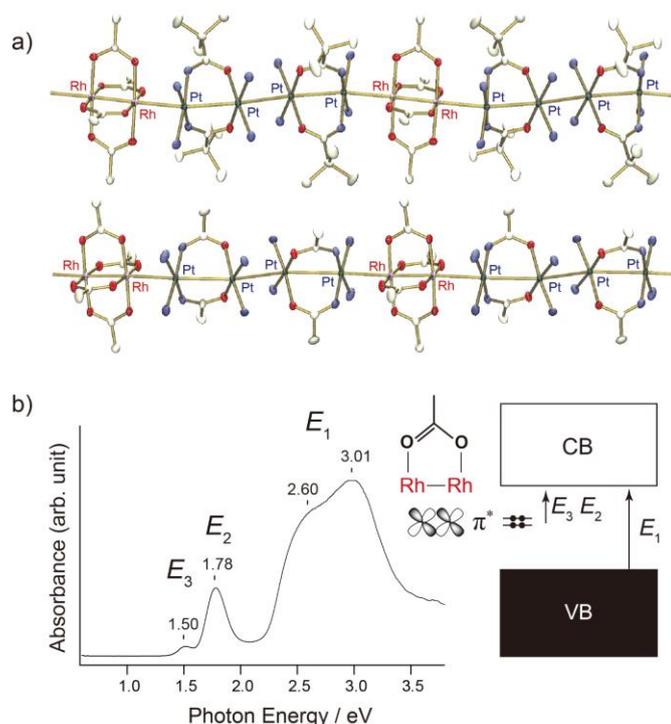


図 1. (a) **1** (上) と **2** (下) の一次元構造、(b) **1** の拡散反射スペクトル。

まず、イオン交換膜で仕切られた H 管、白金電極、直流電源を準備し（図 2）、溶媒の種類、濃度、カウンターアニオン、温度、電流値を変えて、良質な単結晶の生成条件を追跡した。はじめに、**1** と **2** の合成条件と同じ濃度と溶媒（EtOH）で、支持電解質に 100 倍濃度の  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  を加え、一定電流（ $2.0 \sim 40 \mu\text{A}$ ）で、図 3 に示すように電解し、その経時変化をみた（表 1）。いずれも、陽極側で、沈殿物を伴いながら、溶液の色が青色へと変化した。**1** からは、図 3b に示すような濃青色微結晶が得られた。**2** からは、図 3c に示すような、赤色金属光沢を示す濃青色粉末が得られた。光学顕微鏡では結晶性が確認できなかったため、SEM 測定したところ、 $0.3 \mu\text{m}$  角の一様な微結晶が生成していることがわかった。

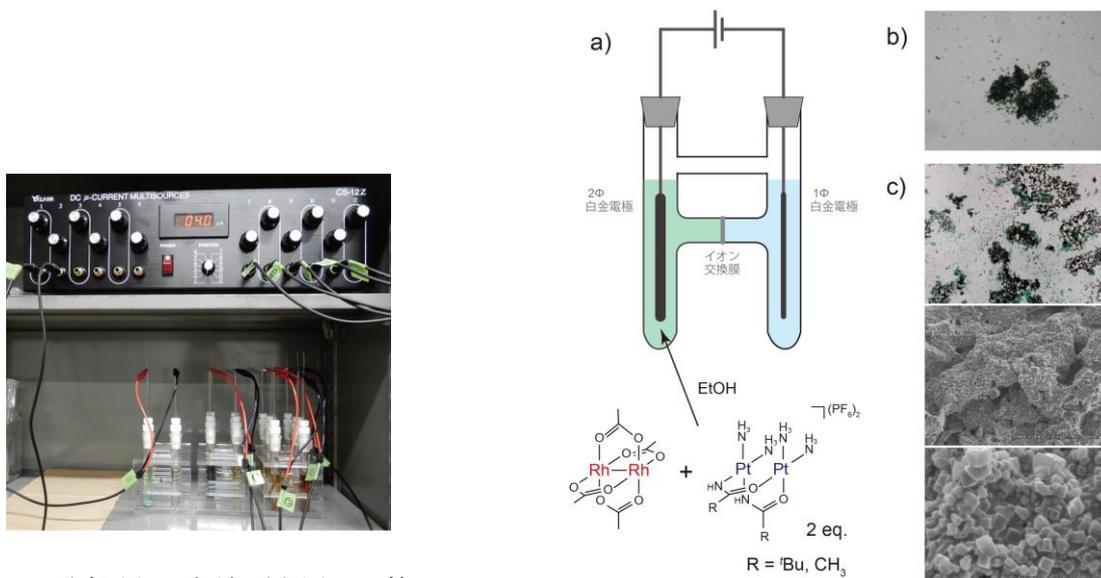


図 2. 電解用の直流電源と H 管.

図 3. (a) **1** と **2** の電解酸化の模式図、(b) **1** の電解酸化で得られた濃青色微結晶、(c) **1** の電解酸化で得られた赤色金属光沢を示す濃青色粉末の写真(上)と SEM 画像(中と下)。

表 1. **1** と **2** の合成過程における電解酸化の検討結果. 支持電解質:  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 、溶媒: EtOH.

	濃度	経時変化		
		電流値と印加時間	陽極側の溶液の色	陰極側の溶液の色
<b>1</b>	1.0 mM	2.0 $\mu\text{A}$ を 1 週間	淡青色 (黄土色沈殿)	透明
		20 $\mu\text{A}$ を 1 週間	淡青色 (淡青色沈殿)	淡黄色
		40 $\mu\text{A}$ を 1 週間	青色 (濃青色沈殿)	黄色
<b>2</b>	0.25 mM	2.0 $\mu\text{A}$ を 1 週間	淡青色 (白色沈殿)	透明
		20 $\mu\text{A}$ を 1 週間	淡青色 (淡青色沈殿)	淡黄色
		40 $\mu\text{A}$ を 1 週間	青色 (濃青色沈殿)	黄色

次に、溶媒を MeOH、 $\text{Me}_2\text{CO}$ 、THF、MeCN に変えて、**1** の電解酸化を検討した（表 2）。いずれも、時間とともに、陽極側の溶液の色が変化した。が、 $\text{Me}_2\text{CO}$ 、THF、MeCN では電

流が流れなくなった。MeOHでは、沈殿物がみられず、一次元鎖の溶解性が良いと考えられる。以上の条件検討から、溶媒はEtOHが良く、濃度を最適化すれば、良質な単結晶を得られる可能性があることがわかった。

表 2.4 種類の溶媒を用いた 1 の電解酸化の検討結果. 支持電解質: Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>、濃度: 1.0 mM.

溶媒	経時変化		
	電流値と印加時間	陽極側の溶液の色	陰極側の溶液の色
MeOH	2.0 μA を 1 週間	淡青色	透明
	20 μA を 1 週間	緑色	淡青色
	40 μA を 1 週間	緑色	青緑色
Me <sub>2</sub> CO	2.0 μA を 1 週間	淡緑色	透明
	20 μA を 1 週間	淡青緑色	淡黄色
	40 μA を 1 週間	a	a
THF	2.0 μA を 1 週間	青緑色	黄緑色
	20 μA を 1 週間	淡青緑色	淡緑色
	40 μA を 1 週間	a	a
MeCN	2.0 μA を 1 週間	紫色	透明
	20 μA を 1 週間	淡ピンク色	黄色
	40 μA を 1 週間	a	a

a: 途中で電流値が低下したため中断.

次に、[PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)] (en = ethylenediamine) の電解による酸化と還元をおこなった。[PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]は、白金とロジウムが2つの piam で架橋され、白金に en がキレート配位し、Cl<sup>-</sup>が3つロジウムに配位した複核構造をとる。組成から、2つの金属の合計金属酸化数は+5であり、HOMOにδ\* (dxy軌道)、LUMOにσ\* (dz<sup>2</sup>軌道)をもつことがわかっている。これを、図4aに示すように、溶媒にMeCN、支持電解質にBu<sub>4</sub>NX (X =

Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>)を選び、一定電流(4.0~40 μA)で電解酸化した。いずれの支持電解質でも、陽極側の溶液の色が、淡ピンク色から黄色、橙色へと変化し、酸化が進んでいることがわかった(表3)。また、支持電解質によって色が異なるのは、ロジウム配位のCl<sup>-</sup>が、Br<sup>-</sup>もしくはI<sup>-</sup>に置換したためと考えられる。

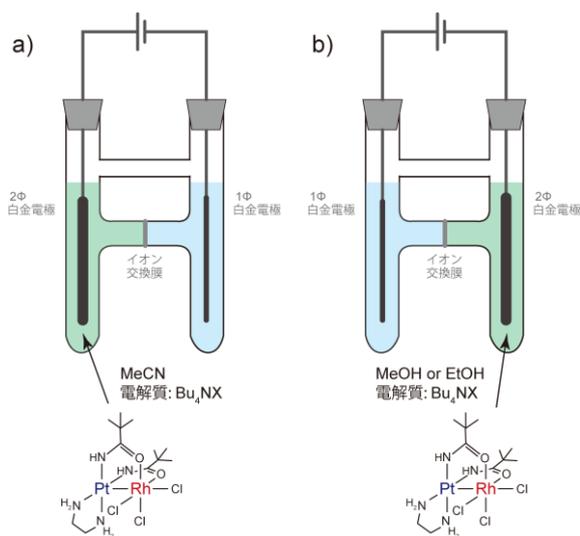


図 4. [PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]の (a) 電解酸化と (b) 電解還元の様式図.

表 3. [PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]の電解による酸化もしくは還元の結果. 濃度: 1.5 mM.

	溶媒	支持電解質	経時変化		
			電流値と印加時間	陽極側の溶液の色	陰極側の溶液の色
酸化	MeCN	Bu <sub>4</sub> NCl	4.0 μA を 2 週間	ピンク色 (白色沈殿)	透明
			20 μA を 1 週間	淡橙色 (白色沈殿)	淡黄色
			40 μA を 1 週間	黄色 (白色沈殿)	淡黄色
	MeCN	Bu <sub>4</sub> NBr	4.0 μA を 2 週間	ピンク色 (白色沈殿)	透明
			20 μA を 1 週間	淡赤色 (白色沈殿)	透明
			40 μA を 1 週間	黄色 (白色沈殿)	透明
	MeCN	Bu <sub>4</sub> NI	4.0 μA を 2 週間	橙色 (白色沈殿)	透明
			20 μA を 1 週間	濃橙色 (白色沈殿)	淡黄色
			40 μA を 1 週間	赤色 (白色沈殿)	淡黄色
還元	MeOH	Bu <sub>4</sub> NCl	2.0 μA を 1 週間	透明	淡紫色 (黄色沈殿)
			20 μA を 1 週間	透明	淡ピンク色 (黄色沈殿)
			40 μA を 1 週間	透明	橙色 (黄色沈殿)
	EtOH	Bu <sub>4</sub> NCl	2.0 μA を 1 週間	透明	淡紫色 (黄色沈殿)
			20 μA を 1 週間	透明	淡ピンク色 (黄色沈殿)
			40 μA を 1 週間	透明	橙色 (黄色沈殿)
	MeOH	Bu <sub>4</sub> NBr	2.0 μA を 1 週間	透明	紫色 (白色沈殿)
			20 μA を 1 週間	透明	淡ピンク色 (白色沈殿)
			40 μA を 1 週間	淡黄色	橙色 (白色沈殿)
	EtOH	Bu <sub>4</sub> NBr	2.0 μA を 1 週間	透明	紫色 (黄色沈殿)
			20 μA を 1 週間	透明	淡ピンク色 (淡黄色沈殿)
			40 μA を 1 週間	淡黄色	濃橙色 (白色沈殿)
	MeOH	Bu <sub>4</sub> NI	2.0 μA を 1 週間	透明	黄土色 (白色沈殿)
			20 μA を 1 週間	黄色	黄土色 (こげ茶色沈殿)
			40 μA を 1 週間	赤色	黄色 (赤茶色沈殿)
	EtOH	Bu <sub>4</sub> NI	2.0 μA を 1 週間	透明	黄土色 (白色沈殿)
			20 μA を 1 週間	黄色	黄土色 (こげ茶色沈殿)
			40 μA を 1 週間	橙色	黄色 (こげ茶色沈殿)

[PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]は、LUMO に σ\* (d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道) をもつので、還元すれば、d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道間の HOMO-LUMO 相互作用で一次元伸長化するはずである。そこで、図 4b に示すように、溶媒に MeOH もしくは EtOH、支持電解質に Bu<sub>4</sub>NX を選び、陰極で還元を試みた。その結果、いずれでも、陰極側の溶液の色が淡紫色から黄～橙色へと変化した。支持電解質に Bu<sub>4</sub>NCl を用いて、[PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]を EtOH 中で電解還元した橙色溶液の ESR 測定 (77 K) の結果、g = 1.97 の等方的シグナルが観測された。また、[PtRh(piam)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(en)]と Bu<sub>4</sub>NBr を EtOH 中で混合し、静置すると、金属光沢をもつ橙色単結晶 **3** が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、**3** は、-Pt-Rh-Pt-Rh-と並んだ一次元鎖錯体であった。Pt-Rh-Pt-Rh 当たりの合計金属酸化数は +8 で、複核当たり 1 電子還元しており、**3** は混合原子価状態もしくは不対電子を有した酸化状態をとると考えられる。

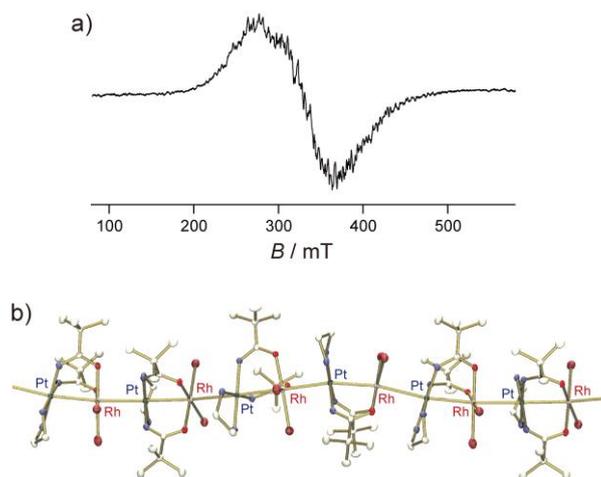


図 5. (a) 支持電解質に  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  を用いて  $[\text{PtRh}(\text{piam})_2\text{Cl}_3(\text{en})]$  を EtOH 中で電解還元した橙色溶液の ESR (77 K)、(b) **3** の結晶構造。

現在のところ、非整数の酸化状態と同定できている一次元鎖錯体は得られていないが、電解装置の立ち上げができ、様々な条件検討をしている。**1** と **2** の電解酸化から得られた濃青色微結晶と赤色金属光沢を示す濃青色粉末は、分子構造はわからないものの、金属酸化数に変化している可能性はあるので、諸物性測定を継続する予定である。また、 $-\text{Pt}-\text{Rh}-\text{Pt}-\text{Rh}-$ と並んだ一次元鎖錯体の **3** は大量合成をし、ESR、磁化率測定、導電物性を追跡する予定である。

#### 引用文献

- 1) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7919–7921.
- 2) K. Uemura, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 5474–5492.

#### 本助成に関わる成果物

##### [口頭発表]

植村一広, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018. 7.30-8.4, 仙台,  
Heterometallic one-dimensional chain complexes constructed by two kinds of multinuclear element-block showing band gap modulations

##### [ポスター発表]

三宅里果, 海老原昌弘, 植村一広, 第 12 回分子科学討論会, 2018. 9.10-13, 福岡国際会議場,  
コバルトが組み込まれた異種金属一次元鎖錯体の構造と磁気特性