

ホルムアミジナートイオンとシクロオクタジエンが配位した ロジウム(I)二核錯体の構造と電子状態

井手雄紀¹, 池上崇久¹, 井上諒子¹, 吉岡大輔², 御厨正博², 片岡祐介¹, 〇半田真¹

¹島根大学大学院総合理工学研究科(〒690-85047 松江市西川津町 1060)

²関西学院大学工学部環境・応用化学科(〒669-1337 兵庫県三田市学園2丁目1番地)

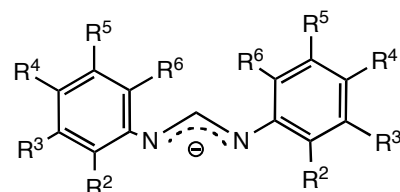
【緒言】4個のカルボン酸イオン(RCO₂⁻)が2個の金属イオン(Mⁿ⁺)を分子内架橋したランタン型二核錯体[M₂(O₂CR)₄]では、金属イオン間の直接の相互作用に基づきσ, π, δで表される軌道が生じる[1]。ロジウム(II)二核錯体[Rh₂(O₂CR)₄]の場合は、σ²π⁴δ²δ*²π*⁴の電子配置をしており、Rh-Rh結合次数は1である。図1に示すジフェニルホルムアミジナートイオン(R_m-pf⁻)も、カルボン酸イオンと同様に、架橋二座配位子として働き、電子状態が[Rh₂(O₂CR)₄]と同じランタン型二核錯体

[Rh^{II}₂(R_m-pf)₄]を与える[1]。[Rh^{II}₂(R_m-pf)₄]は、ロジウム(I)二核錯体[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂(1,5-cod = 1,5-cyclooctadien)を前駆体として、Ag(O₂CCF₃)で酸化して得られる[Rh^{II}₂(R_m-pf)₂(O₂CCF₃)₂]を、さらにR_m-pfで置換することで合成される。本研究では、これまで報告例の少ない[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂に注目し、その構造を明らかにし、電子状態を調べることを目的に研究を行った。

【実験】H(4-Me-pf)と*t*-ブトキシカリウムのトルエン溶液に[RhCl(1,5-cod)]₂を加え、室温で攪拌後、濃縮しヘキサンを加え放置すると、[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の橙色結晶が生成した。

【結果】図2に[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の結晶構造を示す。

1,5-シクロオクタジエン1分子が配位した2つのロジウム(I)部位を2つのホルムアミジナートイオンが架橋した二核錯体であることを確認した。Rh•Rh間距離は3.2668(6) Åであり、比較的長いことから金属間結合はないと考えられた。しかし、DFT計算(汎関数B3LYP(LANL08(f), 6-31+G*))を行ったところ、各ロジウムのdz²が、結合性および反結合性的に直接相互作用した結果生じた軌道が、HOMO-1とHOMO-3に存在しており、またHOMOとHOMO-1がほぼエネルギー的に縮重していることも示唆された。この結果は、[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂が、Ag(O₂CCF₃)で容易に酸化され二核内にRh-Rh結合を有する[Rh^{II}₂(R_m-pf)₂(O₂CCF₃)₂]を与えることに矛盾しないと考えられる。さらに、[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂と同様の合成条件で、ホルムアミジナート配位子に、H(3,5-Me₂-pf)を用いた場合には、[Rh^I(3,5-Me₂-pf)(1,5-cod)]₂が得られたが、H(2,6-Me₂-pf)を用いた場合には、[Rh^I₂(2,6-Me₂-pf)X(1,5-cod)]₂(X=Cl or OH)の組成で表される二核錯体を得られたので、この違いについても考察する予定である。



4-Me-pf (R⁴=Me; R²=R³=R⁵=R⁶=H)

3,5-Me₂-pf (R³=R⁵=Me; R²=R⁴=R⁶=H)

2,6-Me₂-pf (R²=R⁶=Me; R³=R⁵=H)

図1. ホルムアミジナートイオンの構造

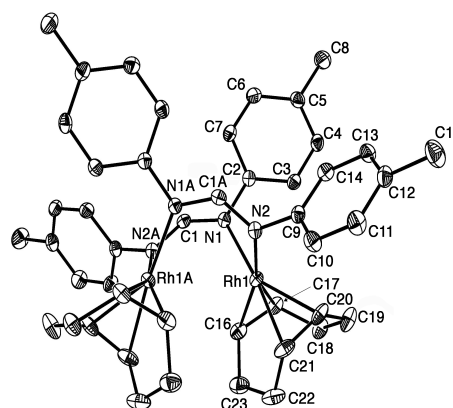


図2. [Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の結晶構造

[1] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, 2005.