

博士學位論文

第10及び11族遷移金属イオンにより構築される
集積型金属錯体

ASSEMBLED METAL COMPLEXES CONSTRUCTED FROM
THE GROUP 10 AND 11 TRANSITION METAL IONS

平成12年1月

近畿大学大学院
化学研究科化学専攻
杉本邦久

目次

第I章 緒言	
I-1 集積型金属錯体	1
I-2 多核錯体	1
I-2-1 多核錯体の構造	1
I-2-2 多核錯体の物性	2
I-3 金属錯体ポリマー	3
I-3-1 金属錯体ポリマーの構造	3
I-3-2 金属錯体ポリマーの機能	4
I-4 本研究の目的	5
第II章 μ_3 -Cl架橋を有するパラジウム 3 核錯体の構造と磁氣的性質	
II-1 序論	6
II-2 実験方法	7
II-2-1 使用試薬及び溶媒	7
II-2-2 物理学的測定	7
II-2-3 錯体の合成	7
II-2-3.1 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (1)の合成	7
II-2-3.2 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{HqnS})_6]\text{Cl}_2$ (2)の合成	7
II-2-3.3 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (3)の合成	8
II-2-4 単結晶 X線構造解析	8
II-3 結果及び考察	10
II-3-1 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (1)の構造	10
II-3-2 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{HqnS})_6]\text{Cl}_2$ (2)の構造	12
II-3-3 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (3)の構造	15
II-3-4 磁氣的性質	17
II-4 結論	20

第III章 パラジウムスルフィナト錯体を架橋配位子として用いた
Ag(I)錯体ポリマーの構築

III-1	序論	21
III-2	実験方法	22
III-2-1	使用試薬及び溶媒	22
III-2-2	物理学的測定	22
III-2-3	錯体の合成	22
III-2-3.1	(Bu ₄ N) ₂ [Pd(mnt){(SO ₂)SC ₂ (CN) ₂ }] (4)の合成	22
III-2-3.2	(Bu ₄ N) ₂ [AgPd(mnt){(SO ₂)SC ₂ (CN) ₂ }] ₂ (5)の合成	22
III-2-4	単結晶X線構造解析	23
III-3	結果及び考察	24
III-3-1	過酸化水素水酸化により(Bu ₄ N) ₂ [Pd(mnt) ₂]のS原子にO原子が 付加したスルホニル錯体	24
III-3-2	(Bu ₄ N) ₂ [Pd(mnt){(SO ₂)SC ₂ (CN) ₂ }]を架橋配位子として用いた 新規Ag(I)錯体ポリマーの構築	26
III-4	結論	29

第IV章 CN基を有するジチオレート錯体を架橋配位子として用いた
Cu(I)錯体ポリマーの構築と構造制御

IV-1	序論	30
IV-2	実験方法	31
IV-2-1	使用試薬及び溶媒	31
IV-2-2	物理学的測定	31
IV-2-3	錯体の合成	31
IV-2-3.1	(Bu ₄ N) ₂ [M(mnt) ₂ Cu ₄ Br ₄] (M = Ni, 6 ; Pd, 7 ; Pt, 8)の合成	31
IV-2-3.2	(Bu ₄ N) ₂ [M(mnt) ₂ Cu ₄ I ₄] (M = Ni, 9 ; Pd, 10 ; Pt, 11)の合成	31
IV-2-3.3	[Na ₂ (thf) ₇ Ni(mnt) ₂ Cu ₄ I ₄](thf) (12)の合成	32
IV-2-3.4	[Na(18-crown-6)(thf) ₂] ₂ [M(mnt) ₂ Cu ₄ I ₄] (M = Ni, 13 ; Pd, 14)の合成	32
IV-2-3.5	(Bu ₄ N) ₂ [Ni(<i>i</i> -mnt) ₂ Cu ₄ I ₄] (15)の合成	33

IV-2-4	単結晶X線構造解析	33
IV-3	結果及び考察	36
IV-3-1	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (M = Ni, 6 ; Pd, 7 ; Pt, 8)の1次元鎖状構造	36
IV-3-2	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (M = Ni, 9 ; Pd, 10 ; Pt, 11)の1次元鎖状構造	39
IV-3-3	$[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (12)の2次元シート構造	41
IV-3-4	$[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (M = Ni, 13 ; Pd, 14) のモノマー錯体	44
IV-3-5	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(i\text{-mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (15)の1次元鎖状構造	46
IV-3-6	MS_4 の平面構造をテンプレートとして形成される Cu_4X_4 八員環	49
IV-4	結論	51
	参考文献	52
	謝辞	

第I章 緒言

I-1 集積型金属錯体

集積型金属錯体とは、無機・有機複合体である遷移金属錯体の中で、複数の遷移金属イオンを含む多核錯体、及び錯体同士を強い結合（共有結合、金属間結合、配位結合など）や弱い結合（水素結合、 $d-\pi$ 及び $\pi-\pi$ 相互作用、ファン・デル・ワールス力など）で無限に集積した化合物群の総称である¹⁾。この弱い結合は一般に強い結合（化学結合）に比べるとはるかに小さいな相互作用であるが、このわずかなエネルギーの差が集積型金属錯体の構造に大きな影響を与え、また、構造だけでなく物性や固相での反応を論ずるときに重要となる。

近年、集積型金属錯体は、無機化合物や有機化合物単独では実現不可能な立体構造及び電子構造が実現できる可能性を持つことから注目を集めている。これは集積型金属錯体がs, p, d, σ , π , δ 電子など多様な電子系を有しており、これらが相互に関わる複合電子系物質の創製が期待されるためである。このような電子構造を持つ化合物系には、従来にはなかった複合機能や複合物性の発現が期待される。

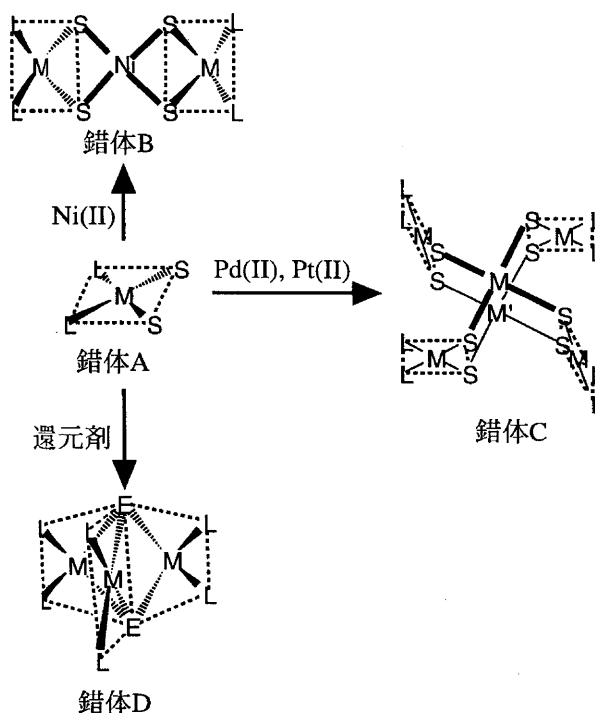
集積型金属錯体の構造は配位結合や水素結合、ファン・デル・ワールス力などの比較的弱い相互作用によって構築しており、大きく2種類に分類される。第1は多核錯体であり、第2は金属錯体ポリマーである。以下に集積型金属錯体の中で多核錯体と金属錯体ポリマーについて、これまでの研究を概観する。

I-2 多核錯体

I-2-1 多核錯体の構造

これまでに数十から百を越える金属イオンを含む多核錯体が知られている²⁾。近年、単核錯体を配位子と見なして配位様式の異なる種々の金属イオンとの反応から多核錯体の構造制御へのアプローチが行われている。例えば、第10族遷移金属イオンは平面構造の形成が知られていることから、Scheme 1に示したように単核錯体Aをbuilding-blockとした様々な多核錯体の合成が行われている。直線型の3核錯体B³⁾は錯体AをNi(II)と反応させることにより構築することができる。しかしながら、単核錯体AはNi(II)と同族の遷移金属イオンであるPd(II)及びPt(II)との反応では3核

錯体Bではなく、平行に位置する2つの金属原子間を単核錯体部分で架橋した6核錯体C⁴⁾が構築できる。一方、単核錯体Aは還元剤と反応させることで、 μ_3 -E (E = O, S, or Se(SiMe₃)₂)の架橋構造を有する3核錯体D⁵⁻¹⁴⁾を構築することができる。このように単核錯体を配位子として用い合成される多核錯体の研究は、より多くの核を有する多核錯体を合理的に設計する手がかりとなり、新規な機能や物性の発現が期待される。



Scheme 1

1-2-2 多核錯体の物性

近年、錯体化学の分野においては複雑さを増し、構造だけでなく物性や機能についても様々な研究がなされ無限の広がりを見せている。古典的なWerner型錯体においては構造に関する理論は静電的な立場の結晶場理論が主体であった。これは単純な構造の単核錯体に関してこの理論は有効であり、見事な構造化学の体系を作った¹⁵⁻¹⁸⁾。しかしながら、2核錯体や3核以上の金属を有するクラスター化合物などの金属-金属結合を有する化合物の電子状態を理解する上においては、より精密な電子密度の解析が必要となってきた。現在では拡張ヒュッケル計算に基づいた定性的な解釈から密度汎関数法に基づいた定量的な解釈にまで発展し、多核金属錯体の構造や結合の解明の上で大変有効に活用されている。その結果、複雑な多核金属錯体の構造や物性についても理論的に解釈され、新規な反応性が見いだされている。

パラジウムや白金は触媒作用を有することが知られており、均一系や不均一系触媒、さらに固体触媒として、実験室的に、また工業的にも広く利用されている。これらの金属固体はその表面にアセチレンや一酸化炭素などを吸着することが知られており、その吸着メカニズムの解明は触媒作用を理解し、また新規な固体触媒を開発・研究する上で、大変重要である(Fig.1)。一方、これらの金属はビスジフェ

ニルホスフィノメタンで架橋されることにより2核、3核、4核などの種々の金属クラスター錯体を形成することが知られている¹⁹⁻²¹⁾。これらの中でも三核錯体 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{dppm})_3]^{2+}$ においては三角形の片側からCOが μ_3 架橋した構造を有しており、COガス吸着のモデル錯体と考えられている。この3核錯体において、その骨格を形成している価電子数は42電子となる。これは第10族の金属の場合に適用される16電子則から期待される48電子より少なく、このことは、骨格内の金属間結合の存在を示唆しているとともに、電子供与体との反応性が高い理由であると考えられる。このような研究は多核錯体に見られる特徴を用いた新規な物性及び反応性を見いだす上で大変重要な役割を果たすと考えられる。

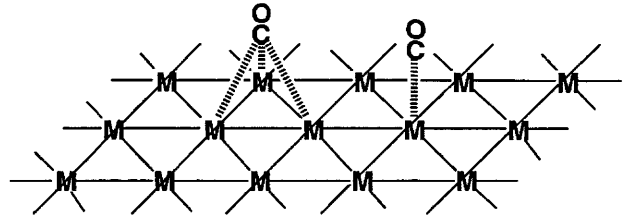


Fig. 1 The model of metal surface with absorbed carbon monoxide gas

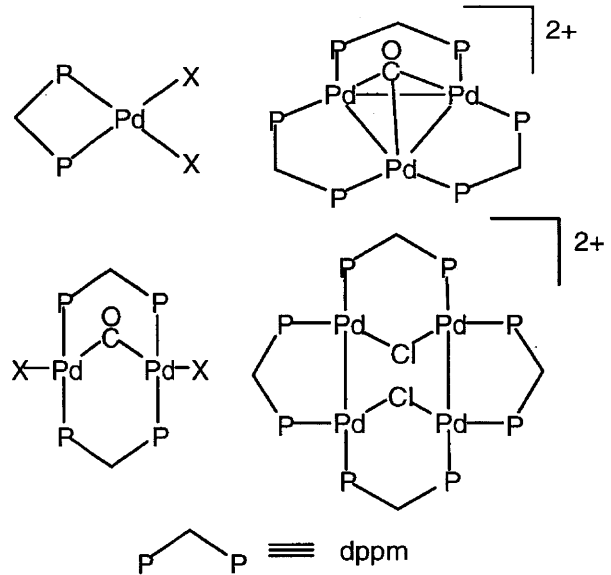


Fig. 2 Structure of Pd complex with dppm

I-3 金属錯体ポリマー

I-3-1 金属錯体ポリマーの構造

Fig.3に金属錯体ポリマーの第11族遷移金属元素により形成可能な配位構造を示した。これらの構造は酸化数により異なり、例えば $3d^9$ のCu(II)は6配位構造をはじめ、三角両錐、4角錐の5配位構造を与えるのに対し、 $3d^{10}$ のCu(I)は2配位、4面体の4配位構造をとりやすい。これらの単位構造に加え、架橋配位子の特徴的な構造によって構築した金属錯体ポリマーの骨格は多彩なものとなっている²²⁻²⁴⁾。これまでに多数合成された1次元から3次元の基本的な金属錯体ポリマーの骨格をFig.4に

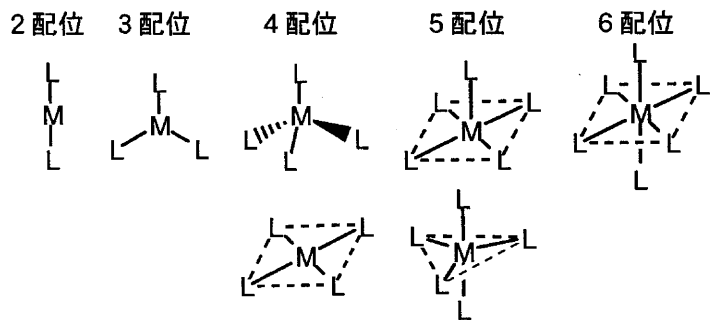


Fig. 3 Coordination geometry of the group 11 transition metal elements

示した。この中にはダイヤモンド骨格のように基本骨格が配位結合により構築された金属錯体ポリマーの他に、グラファイト骨格のように弱い結合である π - π 相互作用によって3次元に集積化した金属錯体ポリマーも存在する。さらにFig.4のような金属錯体ポリマーの骨格を有する結晶の中には、その骨格に囲まれた多種多様な空孔構造を与えるものが存在する。現在、フレームに囲まれた空孔を利用する機能が検討されており、実際にゼオライトを越えるガス吸着効率をもつ多孔性集積型金属錯体も最近見いだされている^{25,26}。こ

のように金属錯体ポリマーは新しい機能の発現が可能であり今後の発展が期待される。

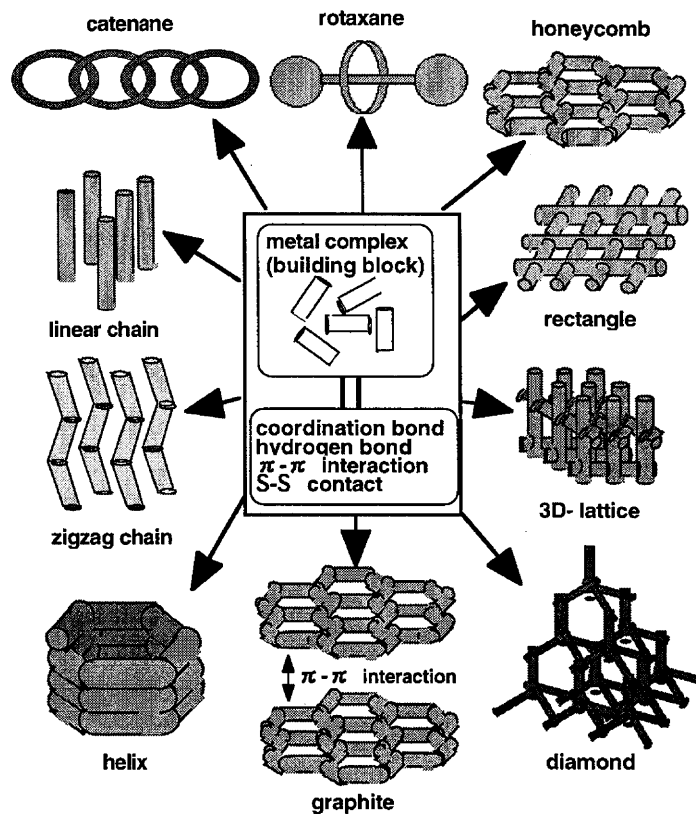


Fig. 4 Framework of coordination polymers

I-3-2 金属錯体ポリマーの機能

金属錯体ポリマーはその骨格構造にd軌道、 π 軌道を有するために興味ある固体物性(電気伝導性、磁性など)を示す物質が合成されている。この中でも、平面4配位構造を与える第10族遷移金属の錯体を用いたものが古くから知られている。このような平面状の錯体はしばしば重なり合って無限柱状構造(1次元鎖状ポリマー)を形成する。このとき、平面錯体間の距離が短くなって軌道の重なりがあると色の変化が生じる。マグナス塩の緑色、ビス(ジメチルグリオキシマト)ニッケルの赤色は典型的な例である。この他に種々のテトラシアノ白金酸塩、金属フタロシアニン及

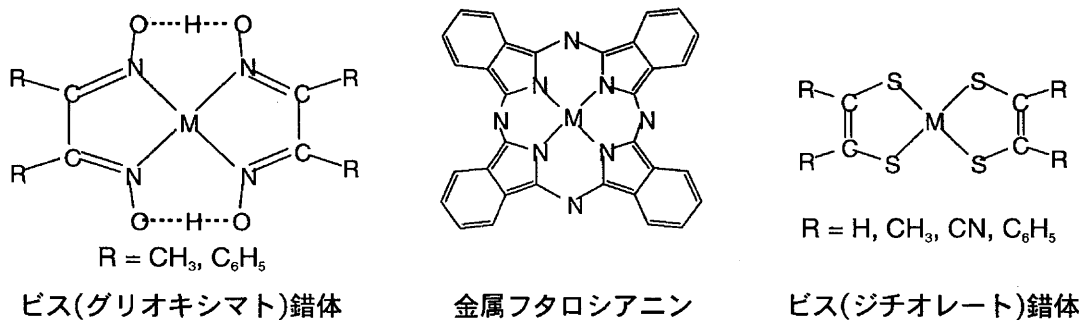


Fig. 5 Structure of square-planer metal complexes

びビス(ジチオレート)錯体なども分子間に強い重なりがある(Fig.5)。このような重なりを起こす原因としてはマグナス塩のように静電引力による場合もあるが、多くは平面錯体間の π - π 相互作用が大きな役割を果たしていると考えられる。さらに、これらの金属錯体ポリマーは適当な酸化剤を用いて部分酸化することにより電気伝導度が飛躍的に増加することが報告されている²⁷⁾。

一方、金属錯体ポリマーの磁性の研究については、異種の磁気的スピンを1次元に配列した金属錯体ポリマーがこれまでに数多く合成されている²⁸⁾。しかしながら、1次元錯体ポリマーでは鎖間の磁気的相互作用は困難であり、また相互作用も弱い。このような金属錯体ポリマーが強磁性体やフェリ磁性体となるには少なくとも2次元以上のスピンの配列(磁気的相互作用)が必要であることが知られており、最近では2次元²⁹⁾及び3次元^{30,31)}ネットワーク構造を持つ磁性体が合成され、その構造及び物性が報告されている。

I-4 本研究の目的

本研究の目的はこれらの集積型金属錯体の中で、機能性や電子状態に興味を持たれるパラジウム3核錯体及び、中心金属に第10族遷移金属イオンを持つジチオレート錯体を架橋配位子に用いたCu(I)及びAg(I)金属錯体ポリマーを合成しその構造および物性を明らかにすることである。

第II章 μ_3 -Cl架橋を有するパラジウム3核錯体の構造と磁氣的性質

II-1 序論

第10族遷移金属イオンは平面4配位構造を形成することが知られており、Fig.6に示すような金属3核錯体を構築が可能である¹⁾。この3核錯体のフレームワークは平面構造を有する *cis*- ML_2E_2 ($M = Ni, Pd; E = O, S, \text{ or } Se(SiMe_3)_2; L = P\text{- or } S\text{-centered ligands or halogenide ions}$)の配位子Eを共有することによって形成していた。このような $[M_3(\mu_3-E)_2(L)_6]^{2+}$ の組成で表される金属3核錯体はこれまでにカルコゲンにより μ_3 -架橋された錯体のみが報告されている²⁻¹¹⁾。

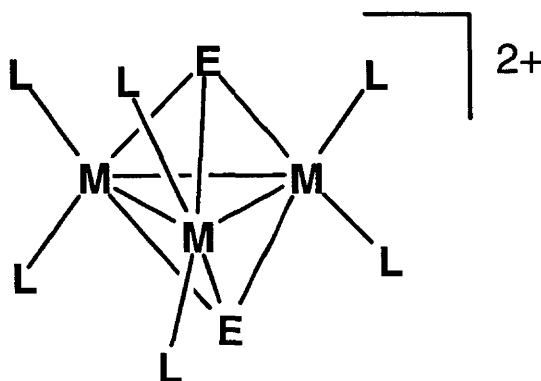


Fig. 6 Structure of $[M_3(\mu_3-E)_2(L)_6]^{2+}$ ($M = Ni, Pd; E = O, S, \text{ or } Se(SiMe_3)_2; L = P\text{- or } S\text{-centered ligands or halogenide ions}$)

これらの μ_3 -架橋配位子にカルコゲンを有する3核錯体の価電子数は48電子である。この μ_3 -架橋配位子Eはカルコゲンからハロゲンに置き換えることにより3核錯体の価電子数を50電子にすることが可能である。本研究では架橋配位子EにハロゲンであるCl原子を用いることにより、 μ_3 -Cl架橋を有するパラジウム3核錯体の合成を試みた。配位子Lには PPh_3 (triphenylphosphine)、HqnS (quinoline-2(1*H*)-thione)及び Et_2dtc (*N,N'*-diethyldithiocarbamate anion)を用いて3核錯体の合成を検討した。その結果、 $[Pd_3(\mu_3-Cl)_2Cl_3(PPh_3)_3] \cdot Me_2CO$ (**1**)、 $[Pd_3(\mu_3-Cl)_2(HqnS)_6]Cl_2$ (**2**)及び $[Pd_3(\mu_3-Cl)_2(Et_2dtc)_2(PPh_3)_2] \cdot C_6H_6$ (**3**)の3種の錯体の合成及び単結晶を得ることに成功した。いずれの3核錯体についても単結晶X線構造解析によって構造を決定した。さらに磁性についてもESR、磁化率、NMRの測定を行うことにより明らかにした。

II-2 実験方法

II-2-1 使用試薬及び溶媒

実験に使用した試薬及び溶媒は和光純薬、東京化成、アルドリッチ社製の特級試薬を用いた。実験中の試薬の取扱いはSchlenk型のフラスコを用い、アルゴン雰囲気下で行なった。溶媒は使用する前にアルゴン雰囲気下において、一般的な方法で蒸留したものをを用いた。

II-2-2 物理化学的測定

赤外吸収スペクトルはJASCO FT/IR8000を用いKBr錠剤法で測定した。¹H及び³¹P NMRスペクトルはJEOL GSX-270 Spectrometerを用い測定した。¹H NMRの測定には内部基準にTMSを用いた。³¹P NMRの測定には外部基準に10% H₃PO₄を用いた。磁化率はQuantum Design MPMS₂ systemを用いて測定を行った。ESRスペクトルはJEOL JES-TE200 ESR Spectrometerを用いて測定を行った。

II-2-3 錯体の合成

II-2-3.1 [Pd₃(μ₃-Cl)₂Cl₃(PPh₃)₃]•Me₂CO (1)の合成

[PdCl₂(PhCN)₂]の合成は文献の方法により行った¹²⁾。アルゴン雰囲気下、[PdCl₂(PhCN)₂] (0.046 g, 1.20 x 10⁻⁴ mol)のアセトン(10 ml)の溶液にPPh₃ (0.031 g, 1.20x10⁻⁴ mol)、還元剤としてローダニン (0.027 g, 2.40x10⁻⁴ mol)を加えることにより赤褐色溶液を得た。しばらく攪拌した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより赤色プリズム状結晶を得た (収量 : 0.012 g, 収率 : 22.4%)。

IR 1437 cm⁻¹ (ν_{pc}).

II-2-3.2 [Pd₃(μ₃-Cl)₂(HqnS)₆]Cl₂ (2)の合成

[Pd(dba)₂]の合成は文献の方法により行った¹³⁾。アルゴン雰囲気下、[Pd(dba)₂] (0.023 g, 4.00x10⁻⁵ mol)のジクロロメタン(15 ml)溶液を約-40℃にし、HqnS (0.010 g, 6.00x10⁻⁵ mol)を加えた後、約10分かけて室温に戻すことにより赤褐色溶液を得た。このろ液をガラス管に封入して室温で3, 4日間静置することにより赤色板状結晶

を得た (収量 : 0.010 g, 収率 : 49.2%)。

Anal. Calcd for $\text{Pd}_3\text{Cl}_4\text{S}_6\text{N}_6\text{C}_{54}\text{H}_{42}$: C, 45.41; H, 2.96; N, 5.88 %. Found: C, 45.7; H, 3.04; N, 6.00 %. Main IR bands (KBr), cm^{-1} : 3200 (m, br), 1582 (s), 1100 (m).

II-2-3.3 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (3)の合成

アルゴン雰囲気下、 $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (0.046 g, 1.20×10^{-4} mol)のベンゼン (6.0 ml)-メタノール (10.0 ml)混合溶液に PPh_3 (0.032 g, 1.20×10^{-4} mol)と NaEt_2dtc (0.028 g, 1.20×10^{-4} mol)、還元剤として NaBH_4 (0.027 g, 7.20×10^{-4} mol)を加えることにより褐色溶液を得た。しばらく攪拌した後、ろ液をガラス管に封入して室温で1週間静置することにより赤色プリズム状結晶を得た (収量 : 0.031 g, 収率 : 60.1%)。

Anal. Calcd for $\text{Pd}_3\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_{52}\text{H}_{56}$: C, 48.44; H, 4.38; N, 2.17 %. Found: C, 48.89; H, 4.65; N, 2.17 %. IR (KBr), cm^{-1} : (ν_{CN}) = 1519. ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 7.70(m), 7.57(m), 7.36(m) (Ph), 3.77(q), 1.27(t) (Et_2dtc). ^{31}P NMR ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$): δ 25.73(s).

II-2-4 単結晶X線構造解析

反射強度の測定にはRigaku AFC6S、AFC5R、AFC7Rを用いた。光源にはグラファイトモノクロメータで単色化したMo-K α 線 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)を用いて行った。反射強度の測定は ω -2 θ 法により行い、結晶の劣化による反射強度の減衰をモニターするため150個の反射毎に3個の基準反射を測定した。測定データの補正は ψ -scan¹⁴⁾を用いた。初期位相は重原子法¹⁵⁾により決定した。精密化にはFull-matrixを用いた最小二乗法により実行した^{16,17)}。最終的な精密化は水素原子を除くすべての原子について異方性温度因子を、水素原子に対しては等方性温度因子を仮定して行った。全ての計算の実行はteXsanプログラム¹⁸⁾により行った。詳細な結晶学的データについてはTable 1に示した。

Table 1. Crystallographic data for complexes **1**, **2**, and **3**.

Complex	1	2	3
Formula	C ₅₇ H ₅₁ ON ₆ P ₃ Cl ₅ Pd ₃	C ₅₄ H ₄₂ N ₆ S ₆ Cl ₄ Pd ₃	C ₅₂ H ₅₆ N ₂ P ₂ S ₄ Cl ₂ Pd ₃
Formula weight	1341.42	1428.34	1289.32
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> 2 ₁ (No. 4)
<i>a</i> (Å)	18.515(2)	17.328(3)	12.278(5)
<i>b</i> (Å)	14.295(3)	14.988(5)	17.426(6)
<i>c</i> (Å)	10.916(1)	12.642(1)	12.630(3)
α (deg)	84.90(1)	83.94(2)	
β (deg)	87.874(9)	86.39(1)	94.65(3)
γ (deg)	77.04(1)	71.79(2)	
<i>V</i> (Å ³)	2803.9(8)	3099(1)	2693(2)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.589	1.530	1.590
μ (cm ⁻¹)	13.14	12.74	13.41
<i>R</i> 1 ^a (<i>F</i> _o ² > 2.0 σ (<i>F</i> _o ²))	0.037	0.052	0.045
<i>wR</i> 2 ^b (all unique data)	0.101	0.131	0.112
GOF	1.024	1.07	0.99

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

II-3 結果及び考察

II-3-1 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (1)の構造

アセトン中で $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ 、 PPh_3 、ローダニン（酸化剤）を反応させることにより得られた $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (1)の分子構造をFig.7に示した。主な結合距離及び角度はTable 2に示した。

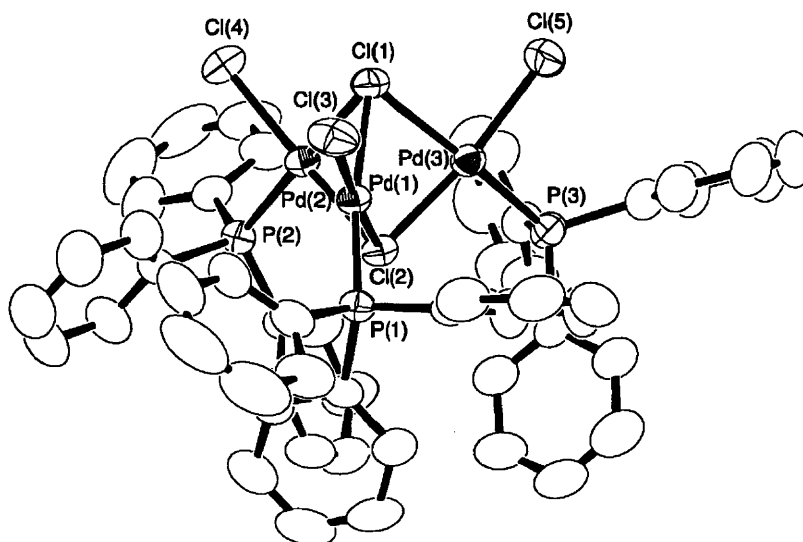


Fig. 7 Molecular structure of complex 1 showing the atom numbering scheme.

これまでに類似のフレームワークを持つ錯体として、カルコゲンにより架橋された $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{PMe}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]$ 及び $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-S})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ が報告されている⁹⁻¹¹⁾。錯体1の $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{P}_3\text{Cl}_3$ のフレームワークは3つの PdPCl_3 の平面分子が、2つのCl原子を共有することにより構築していた。この2つの μ_3 -架橋しているCl原子はP原子に対してCl(1)が*trans*位に、Cl(2)が*cis*位に存在しており、この錯体は C_{3v} の対称性を有していた。Pd-Cl(1)間の結合距離は2.473Å(平均)であり、Pd-Cl(2)間の結合距離である2.294Å(平均)に比べ、長くなっていた。これは、Cl原子に比べP原子の方が*trans*効果が大きいためであると考えられる。末端のCl原子(Cl(3), Cl(4), Cl(5))とPd原子の結合距離は2.326Å(平均)であった。Pd-P間の結合距離は2.229Å(平均)であり、これまでに報告されているカルコゲンにより μ_3 -架橋された錯体のPd-P間の結合距離(2.248(7)–2.339(3)Å)⁹⁻¹¹⁾に比べ少し短くなっていた。錯体1の $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{P}_3\text{Cl}_3$ のフレームワークを上から見た図をFig.8に示した。Pd \cdots Pdの距離はカルコゲン原子により μ_3 -架橋された錯体のPd \cdots Pdの距離(3.011(2)–3.1814(4)Å)⁹⁻¹¹⁾と類似しており、弱い相互作用が存在していると考えられ

る。

Table 2. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex 1.

bond lengths (Å)			
Pd(1)-Cl(1)	2.462(1)	Pd(1)-Cl(2)	2.293(1)
Pd(1)-Cl(3)	2.329(1)	Pd(1)-P(1)	2.220(1)
Pd(2)-Pd(3)	3.0639(4)	Pd(2)-Cl(1)	2.4735(9)
Pd(2)-Cl(2)	2.2896(9)	Pd(2)-Cl(4)	2.328(1)
Pd(2)-P(2)	2.2264(9)	Pd(3)-Cl(1)	2.482(1)
Pd(3)-Cl(2)	2.300(1)	Pd(3)-Cl(5)	2.323(1)
Pd(3)-P(3)	2.238(1)	Pd(1)•••Pd(2)	3.0818(5)
Pd(1)•••Pd(3)	3.1537(6)	Pd(2)•••Pd(3)	3.0639(4)
bond angles (°)			
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	82.58(4)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(3)	92.30(4)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	171.78(4)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(3)	174.50(4)
Cl(2)-Pd(1)-P(1)	94.69(4)	Cl(3)-Pd(1)-P(1)	90.11(4)
Pd(3)-Pd(2)-Cl(1)	51.94(3)	Pd(3)-Pd(2)-Cl(2)	48.26(3)
Pd(3)-Pd(2)-Cl(4)	129.93(3)	Pd(3)-Pd(2)-P(2)	128.68(3)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(4)	82.40(3)	Cl(1)-Pd(2)-Cl(2)	92.40(3)
Cl(1)-Pd(2)-P(2)	175.16(4)	Cl(2)-Pd(2)-Cl(4)	173.96(4)
Cl(2)-Pd(2)-P(2)	95.00(3)	Cl(4)-Pd(2)-P(2)	89.97(4)
Pd(2)-Pd(3)-Cl(1)	51.68(2)	Pd(2)-Pd(3)-Cl(2)	47.98(2)
Pd(2)-Pd(3)-Cl(5)	124.95(3)	Pd(2)-Pd(3)-P(3)	121.54(3)
Cl(1)-Pd(3)-Cl(2)	82.01(4)	Cl(1)-Pd(3)-Cl(5)	90.18(4)
Cl(1)-Pd(3)-P(3)	172.31(4)	Cl(2)-Pd(3)-Cl(5)	171.95(4)
Cl(2)-Pd(3)-P(3)	95.42(4)	Cl(5)-Pd(3)-P(3)	92.08(5)

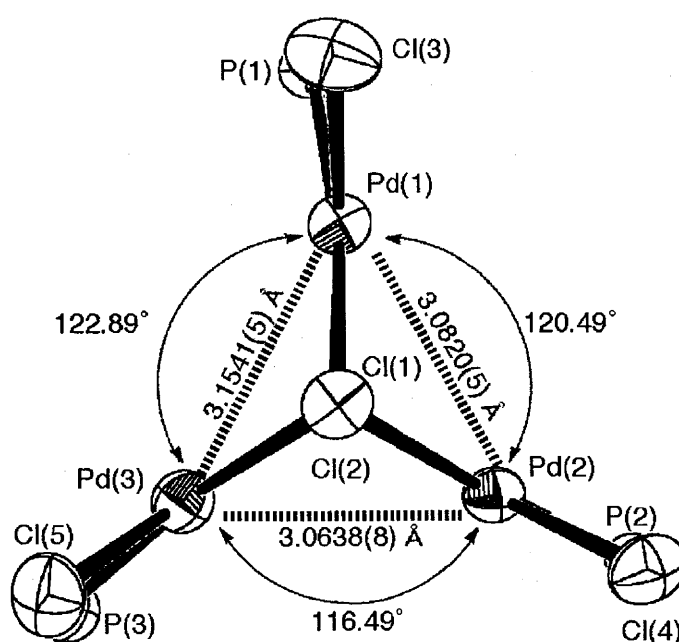


Fig. 8 A top view of the core framework of complex 1.

II-3-2 [Pd₃(μ₃-Cl)₂(HqnS)₆]Cl₂ (2)の構造

ジクロロメタン中、-40℃で[Pd(dba)₂]とHqnSを反応させることによって得られた[Pd₃(μ₃-Cl)₂(HqnS)₆]Cl₂の分子構造をFig.9に示した。主な結合距離及び角度はTable 3に示した。

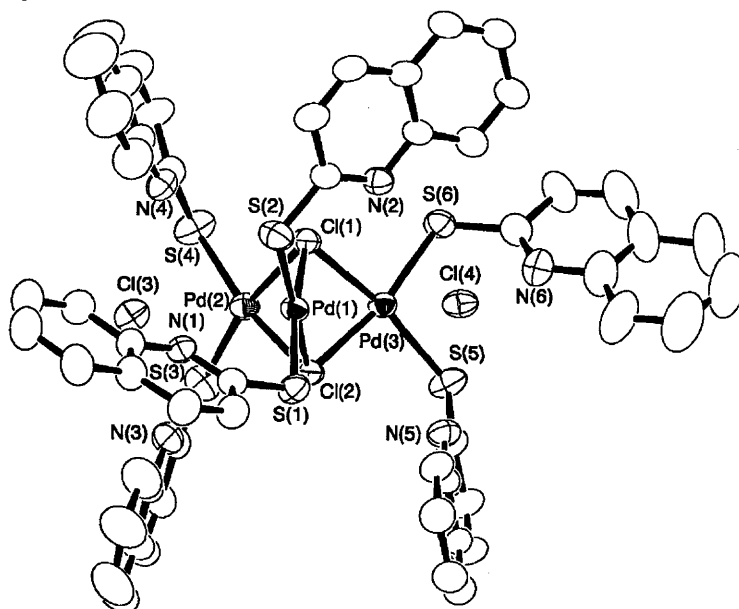


Fig. 9 Molecular structure of complex 2 showing the atom numbering scheme.

Table 3. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex 2.

(a) Bond lengths (Å)			
Pd(1)-Cl(1)	2.317(2)	Pd(1)-Cl(2)	2.306(2)
Pd(1)-S(1)	2.341(2)	Pd(1)-S(2)	2.354(2)
Pd(2)-Cl(1)	2.312(2)	Pd(2)-Cl(2)	2.315(2)
Pd(2)-S(3)	2.353(2)	Pd(2)-S(4)	2.354(2)
Pd(3)-Cl(1)	2.316(1)	Pd(3)-Cl(2)	2.308(2)
Pd(3)-S(5)	2.358(2)	Pd(3)-S(6)	2.348(2)
S(1)-C(1)	1.704(6)	S(2)-C(10)	1.701(7)
S(3)-C(19)	1.693(8)	S(4)-C(28)	1.703(8)
S(5)-C(37)	1.724(7)	S(6)-C(46)	1.683(8)
Pd(1)•••Pd(2)	3.1864(6)	Pd(2)•••Pd(3)	3.0647(7)
Pd(1)•••Pd(3)	3.1536(7)		
(b) Bond angles (°)			
Pd(2)-Pd(1)-Pd(3)	57.81(1)	Pd(1)-Pd(2)-Pd(3)	60.56(2)
Pd(2)-Pd(1)-Pd(3)	61.63(1)	Pd(1)-Cl(1)-Pd(2)	87.02(5)
Pd(1)-Cl(1)-Pd(3)	85.80(5)	Pd(2)-Cl(1)-Pd(3)	82.94(5)
Pd(1)-Cl(2)-Pd(2)	87.18(5)	Pd(1)-Cl(2)-Pd(3)	86.23(5)
Pd(2)-Cl(2)-Pd(3)	83.05(5)	C(1)-N(1)-C(9)	124.4(5)
C(10)-N(2)-C(18)	123.8(5)	C(19)-N(3)-C(27)	125.5(6)
C(28)-N(4)-C(36)	124.8(7)	C(37)-N(5)-C(45)	124.1(6)
C(46)-N(6)-C(54)	125.6(8)		

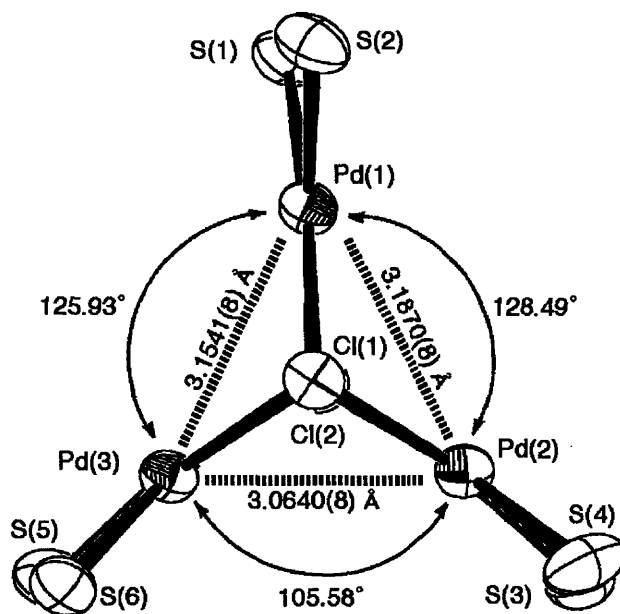


Fig. 10 A top view of the core framework of complex 2.

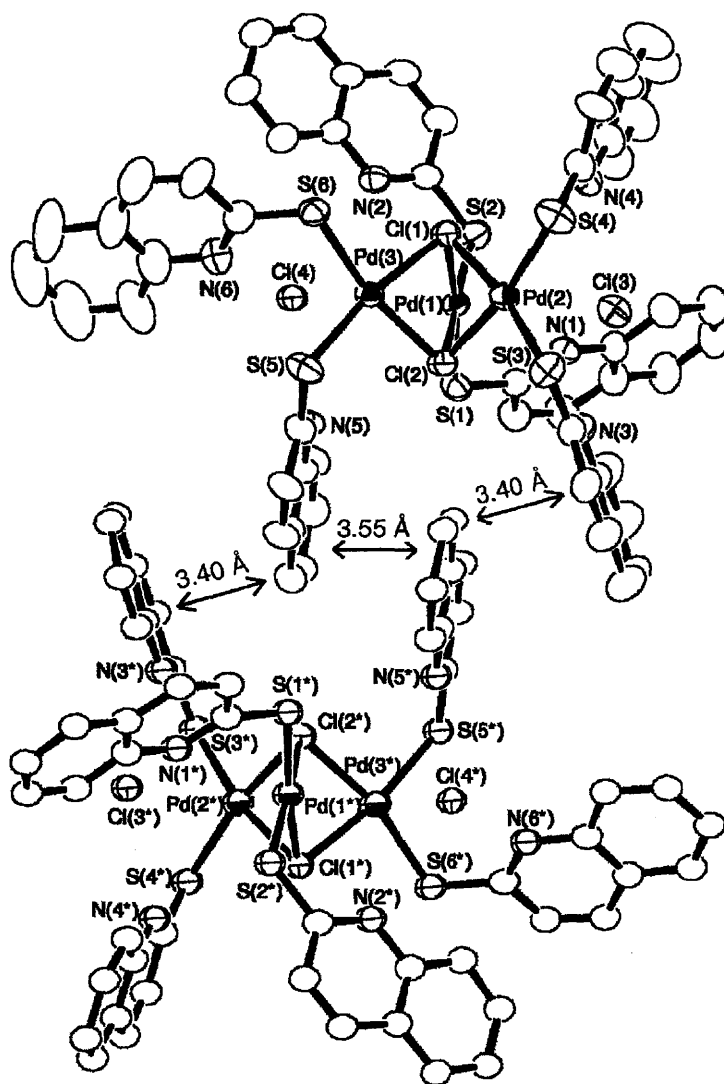


Fig. 11 Molecular packing of complex 2 .

$\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{S}_6$ のフレームワークは3つの*cis*- PdCl_2S_2 の平面分子が2つのCl原子を共有することによって構築しており、 D_{3h} 対称性を有していた。 Pd-Cl 間の結合距離は2.312Å(平均)であり、これまでに報告されている2つのCl原子が*cis*位に存在する $[\text{PdCl}_2(\text{HqnS})(\text{PMe}_3)]$ の Pd-Cl の結合距離(2.311(1)Å)と類似していた¹⁹⁾。しかしながら、 Pd-S 間の結合距離は2.351Å(平均)は $[\text{PdCl}_2(\text{HqnS})(\text{PMe}_3)]$ の Pd-S 間の結合距離(2.297(1)Å)に比べて少し長くなっていた¹⁹⁾。次に $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\text{S}_6$ のフレームワークを上から見た図と $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間の距離及び角度をFig.10に示した。 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間の距離の違いは分子内の相互作用だけでは説明が難しいため、Fig.11に隣の分子とのパッキングの図を示した。この2分子内のN(5)及びN(5*)を含む2つのHqnS分子は平行に存在していた。これらのHqnS分子の最近接 $\text{C}\cdots\text{C}$ 間の距離は3.55Åであり、 $\pi-\pi$ 相互作用が存在していると考えられる。また、2分子内のN(3)及びN(3*)を含むHqnS分子同士についても前述の $\pi-\pi$ 相互作用($\text{C}\cdots\text{C}$ 間の距離は3.40Å)より近接していた(但し、二面角は25.4°であり平行でない)。この $\pi-\pi$ 相互作用は $\text{Pd}(2)\cdots\text{Pd}(3)$ 方向に存在しており、その結果、 $\text{Pd}(2)\cdots\text{Pd}(3)$ は他の $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間の距離に比べて短くなっていると考えられる。配位していない2つのClは対アニオンとして結晶構造中に存在していた。この2つのClの存在は電荷のつり合わせだけでなく、HqnS分子の向き及び位置の決定についても大きな役割を果たしていると考えられる。Fig.9に示したようにCl(3)とCl(4)はHqnS分子のN原子によって囲まれている。6個の $\text{Cl}\cdots\text{N}$ 間の距離は3.159(9)–3.247(7)Åの範囲にあり、このことは $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結合の相互作用の存在が示唆される。HqnS分子についてはチオン型(-C(S)-NH-)、チオール型(-C(SH)=N-)及びチオレート型(-C(S-)-N-)の互変異性が考えられるが、すべてのHqnS分子は以下に示す理由でチオール型を保持していると考えられる。

(1) ν_{NH} の振動が3400 cm^{-1} 付近に観測され、さらに ν_{SH} の振動が2600 cm^{-1} 付近に強く観測されなかったこと。

(2) 上述に示したように $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ の水素結合の相互作用の存在が示唆されることと、矛盾が生じない。

(3) 錯体2の分子内のC-S間の結合距離が1.70Å(平均)であること。これは、すでにチオン型あるいはチオール型を含む分子において、C-S間の結合距離が二重結合(チオン型)の場合¹⁹⁾は1.696(6)–1.713(3)Åであり、単結合(チオール型)の場合^{20,21)}は

1.68(2)–1.730(9)Åであることが報告されている。

(4) 磁化率の測定から $S = 1$ であることが明らかになった。このことからチオレート型(-C(S-)-N-)でないことがわかった。(磁性についてはI-3-4で述べる)

また錯体**2**に含まれるCl原子は溶媒に用いたジクロロメタンより生じたものである。同様の反応例としては[Pd(S₂C₂O₂)(PMe₃)₂]がジクロロメタンの光化学反応で[PdCl₂(PMe₃)₂]を生じることが報告されている¹⁰⁾。錯体**2**の合成では遮光せずに行ったため、このような類似の反応が起こったと考えられる。

II-3-3 [Pd₃(μ₃-Cl)₂(Et₂dtc)₂(PPh₃)₂]•C₆H₆ (**3**)の構造

ベンゼン-メタノール (3 : 5) 混合溶媒中、[PdCl₂(PhCN)₂]、NaEt₂dtc (Sodium *N,N*-diethyldithiocarbamate)、PPh₃、NaBH₄ (還元剤) を反応させることによって得られた[Pd₃(μ₃-Cl)₂(Et₂dtc)₂(PPh₃)₂]•C₆H₆ (**3**)の分子構造をFig.12に示した。主な結合距離及び角度はTable 4に示した。

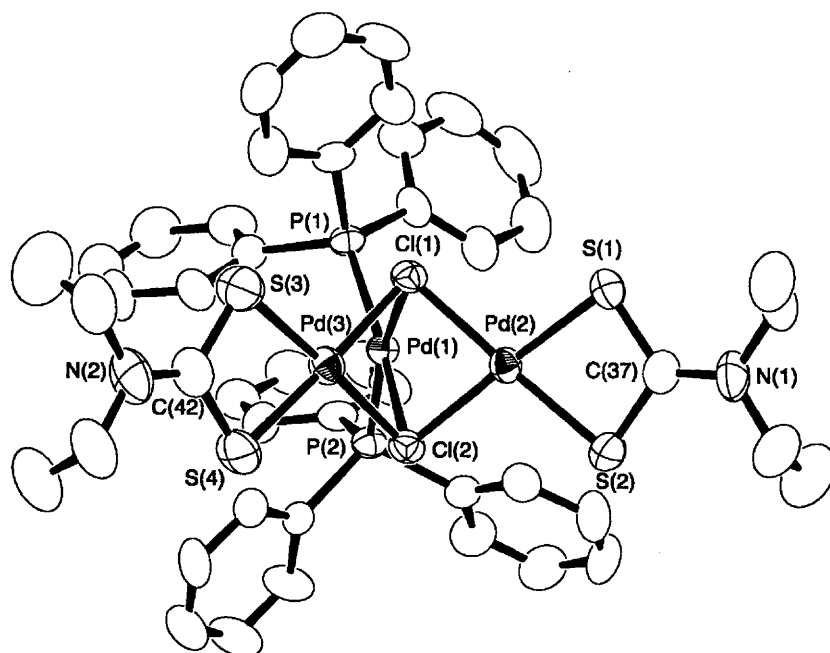


Fig. 12 Molecular structure of complex **3** showing the atom numbering scheme.

Table 4. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex **3**.

(a) Bond lengths (Å)			
Pd(1)-Cl(1)	2.343(2)	Pd(1)-Cl(2)	2.363(2)
Pd(2)-Cl(1)	2.306(2)	Pd(2)-Cl(2)	2.313(3)
Pd(3)-Cl(1)	2.312(3)	Pd(3)-Cl(2)	2.317(2)
Pd(1)-P(1)	2.297(3)	Pd(1)-P(2)	2.324(3)
Pd(2)-S(1)	2.337(3)	Pd(2)-S(2)	2.340(3)
Pd(3)-S(3)	2.336(3)	Pd(3)-S(4)	2.332(3)
Pd(1)•••Pd(2)	3.129(1)	Pd(2)•••Pd(3)	3.162(1)
Pd(1)•••Pd(3)	3.016(1)		
(b) Bond angles (°)			
Pd(2)-Pd(1)-Pd(3)	61.91(3)	Pd(1)-Pd(2)-Pd(3)	57.27(3)
Pd(1)-Pd(3)-Pd(2)	60.79(3)	Pd(1)-Cl(1)-Pd(2)	84.61(8)
Pd(1)-Cl(1)-Pd(3)	80.77(8)	Pd(2)-Cl(1)-Pd(3)	86.45(9)
Pd(1)-Cl(2)-Pd(2)	84.00(9)	Pd(1)-Cl(2)-Pd(3)	80.22(8)
Pd(2)-Cl(2)-Pd(3)	86.15(9)		

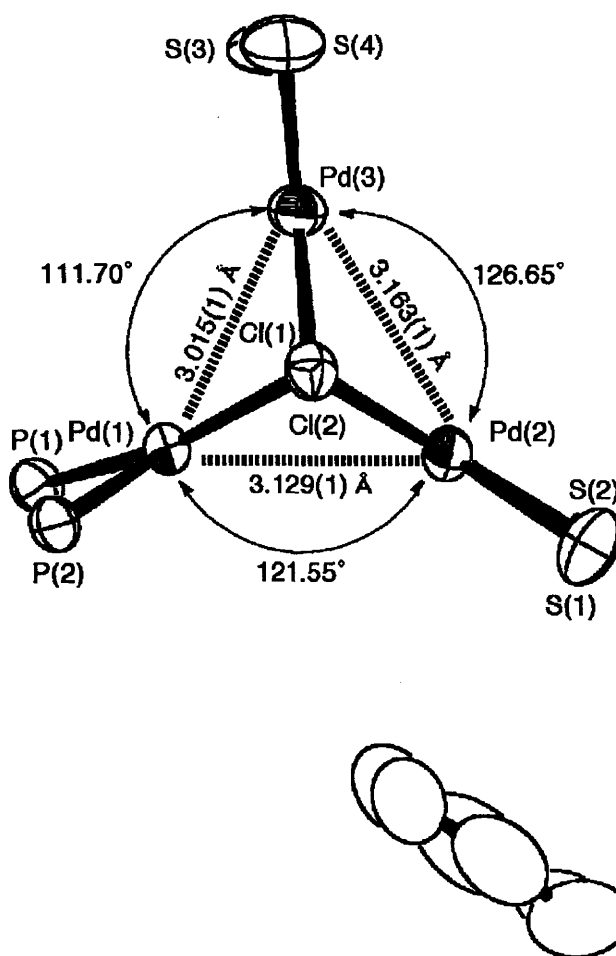


Fig. 13 A top view of the core framework of complex **3**.

錯体**3**は3回軸を持たないということを除いては錯体**1,2**と同様のPd₃(μ₃-Cl)₂L₆ (L = P or S)のフレームワークを有していた。Pd(1)は2つのPPh₃のP原子とPd-P間の結合距離2.313Å(平均)で配位しており、またPd(2)及びPd(3)はそれぞれ2つのS原子とPd-S間の結合距離2.336Å(平均)で配位していた。またPd(1)-Cl間の結合距離2.336Å(平均)は他の4つのPd-Cl間の結合距離に比べて、明らかに長くなっていた。これはP原子の*trans*効果がS原子に比べて大きいためであると考えられる。Fig.13にPd₃(μ₃-Cl)₂P₂S₄のフレームワークと結晶中に取り込まれたベンゼン分子を上から見た図を示した。Cl原子はPd(1)に配位したPPh₃の影響により歪んだ架橋となっており、その結果Pd(2)•••Pd(3)の距離が引き延ばされていると考えられる。またPd(1)•••Pd(2)の距離がPd(1)•••Pd(3)の距離に比べ長い理由はPd(2)に配位しているEt₂dtcの近傍にベンゼン分子が存在しているためであると推測される。このベンゼン分子と最も近いS原子との距離は3.55(2)Åであり、Et₂dtcとベンゼン分子の間に弱いπ-π相互作用が存在していると思われる。

II-3-4 磁氣的性質

これまでに報告されているμ₃-S架橋を有する3核錯体⁹⁻¹¹⁾がすべて反磁性であるのに対して、錯体**1**及び**2**は常磁性を示した。錯体**1**は室温で3軸異方性のg₁ = 2.144, g₂ = 2.044, g₃ = 1.996にスペクトルを観測した(Fig.14)。これは錯体**1**の価電子数が49電子であることと一致する。

次に錯体**2**のESRを測定したところ0~500mTに渡るブロードなシグナルを観測した。そこで磁化率の測定を行ったところ、室温におけるモルあたりの有効磁気モーメントは約3 μ_Bであった(Fig.15)。スピナー-ハミルトニアン(式1)によって、全スピンS = 1、ゼロ磁場分裂定数D = 420 cm⁻¹としたときのシミュレーションの結果をFig.15のCalc. 1に示した(このような大きなゼロ磁場分裂定数Dの値はPd(II)のスピン-軌道結合定数(1460 cm⁻¹)であること²³⁾及びESRのシグナルがブロードであり、それぞれg値が大きく異なることから説明することができる)。他の可能性として考えられる基底状態がS = 0の場合についてもBleaney-Bowersの式²³⁾によって得られたシミュレーションの結果をCalc. 2に示した。これらのシミュレーションの結果よりCalc. 1が実測値に一致しており、錯体**2**はS = 1の電子状態を有することを明らかに

した。

一方、錯体**3**はNMRスペクトルが観測された(Fig.16)。これは基底状態が $S = 0$ であることを示している。錯体**3**は錯体**2**と同様に価電子数が5 0 電子であるが、錯体**2**より低い対称性を有しているため軌道の縮退が解け、基底状態 $S = 0$ が生じたと考えられる。

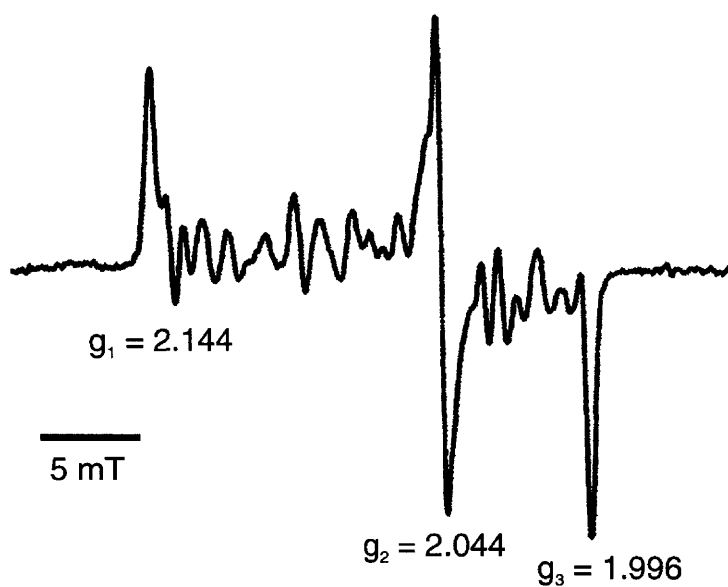
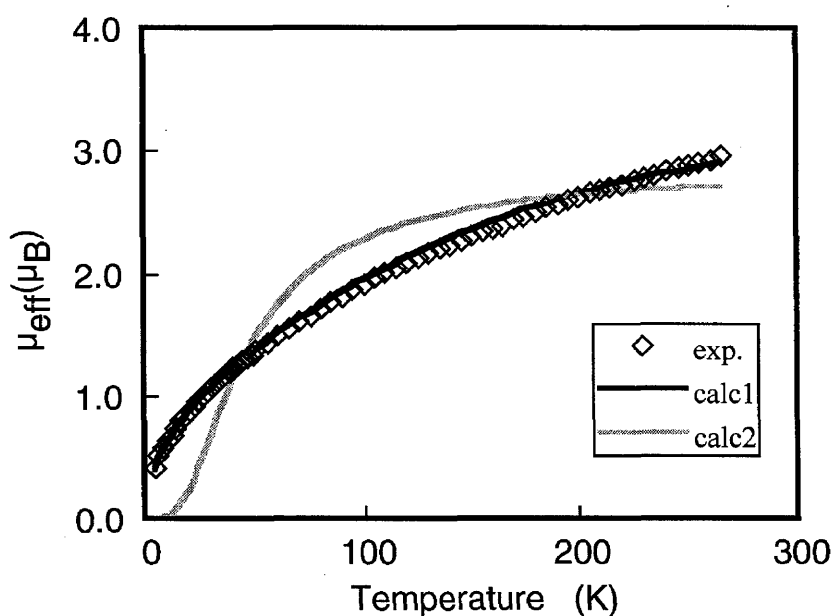


Fig. 14 ESR spectrum of complex 1 in solid state at room temperature.



$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + D[S_z^2 - S(S+1)/3] \quad (\text{式1})$$

Fig. 15 Temperature dependence of effective magnetic moment of complex 2 measured by external magnetic field of 1.0 T.

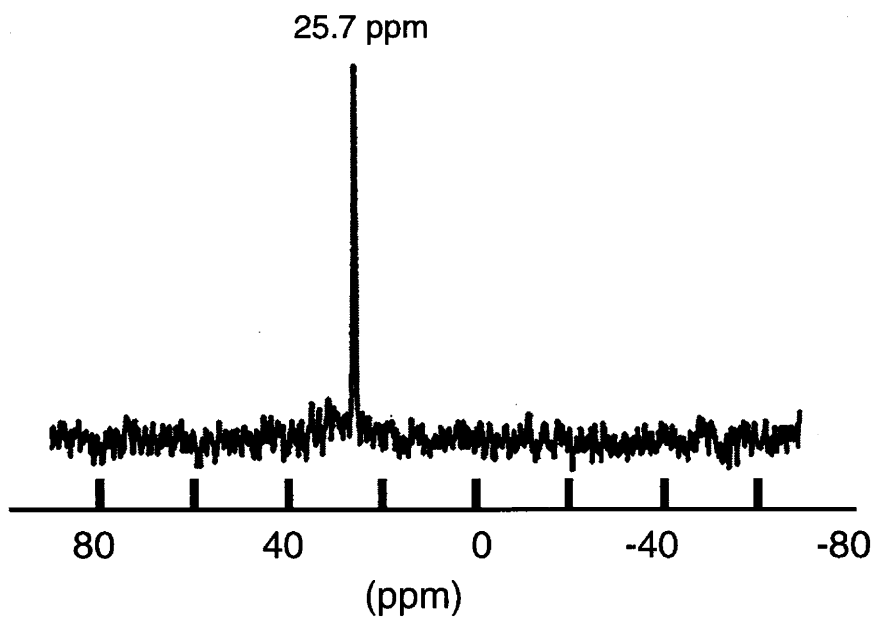


Fig. 16 ^{31}P NMR spectrum of complex **3** in acetone at room temperature.

1-4 結論

これまでに $[M_3(\mu_3-E)_2(L)_6]^{2+}$ ($M = Ni, Pd; E = O, S, \text{ or } Se(SiMe_3)_2; L = P\text{- or } S\text{-centered ligands or halogenide ions}$)の組成で表される金属3核錯体はカルコゲンにより μ_3 -架橋された錯体のみが報告されている²⁻¹¹⁾。本研究では $M_3(\mu_3-E)_2(L)_6$ のフレームワークを有する3核錯体において、初めてClが μ_3 -架橋配位したパラジウム3核錯体を3種類合成し、構造を決定することに成功した。これらの3核錯体の構造解析の結果、いずれの3核錯体においてもPd•••Pd間の相互作用は弱く、この距離は $\pi-\pi$ 相互作用など弱い結合により影響を受けていた。また本研究で合成したパラジウム3核錯体は μ_3 -架橋配位子をカルコゲンからハロゲンに置き換えることにより3核錯体の価電子数を48電子から49電子或いは50電子に増加することができた。これらのパラジウム3核錯体の磁氣的性質を検討した結果、錯体**1**は $S = 1/2$ 、錯体**2**は $S = 1$ 、錯体**3**は $S = 0$ であることが明らかになった。錯体**2**及び**3**は共に価電子数が50電子であるにも関わらず錯体**2**は常磁性、錯体**3**は反磁性を示した。これは $M_3(\mu_3-E)_2(L)_6$ のフレームワークにおいて錯体**2**が D_{3h} 、錯体**3**が C_{2v} の対称性を有しており、この対称性の違いにより生じたものであると考えられる。

第III章 パラジウムスルフィナト錯体を架橋配位子として用いたAg(I)錯体ポリマーの構築

III-1 序論

ジチオレート配位子であるmnt (1,2-dicyanoethylene-1,2-dithiolate)は第10族遷移金属イオンのNi, Pd, Ptと反応により $[M(mnt)_2]^{n-}$ (M = Ni, Pd, Pt; n = 1, 2; Fig.17)を錯形成することが知られている。 $[M(mnt)_2]^{n-}$ は平面性を有しており、弱い結合であるS...Sコンタクトを用いて積層させることが可能である。さらに $[M(mnt)_2]^{n-}$ は両末端にCN基を有しアクセプターとしても作用することから、磁性や電気伝導性などの物性について数多くの研究が行われている¹⁻⁴⁾。この中には超伝導を示すものも存在する。

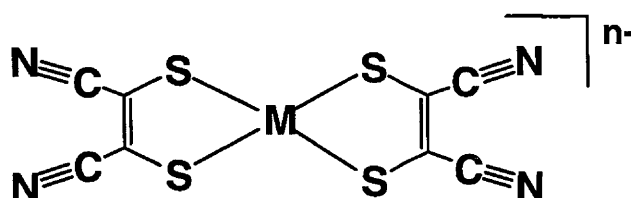


Fig. 17 Structure of metal-mnt complex (M = Ni, Pd, Pt etc.; n = 1, 2)

一方、 $[M(mnt)_2]^{n-}$ の両末端の4つのCN基はソフトな金属イオンへの架橋配位子として作用させることができると考えられる⁵⁻⁹⁾。しかしながら、 $[M(mnt)_2]^{n-}$ とAg(I)により形成される金属錯体ポリマーの構造は未だ明らかにされていない。これは短時間にAg-S或いはAg-N(CN)結合が生じることにより、結晶化を困難にしているためと考えられる。そこで、チオレート部位にO原子を付加したCN基を有するスルフィナト錯体を合成し、これを架橋配位子として金属錯体ポリマーの合成を試みた。本研究では、先ず $[Pd(mnt)_2]^{2-}$ と過酸化水素水を反応させることによって、1つのS原子にO原子が2つ付加したパラジウムスルフィナト錯体 $(Bu_4N)_2[Pd(mnt)\{(SO_2)SC_2(CN)_2\}]$ (4)の合成及び構造決定を行った。次にディスクリートな錯体4とAg(I)を反応させることにより $(Bu_4N)_2[AgPd(mnt)\{(SO_2)SC_2(CN)_2\}]_2$ (5)の金属錯体ポリマーの合成に成功し、単結晶X線構造解析によって構造を決定した。

III-2 実験方法

III-2-1 使用試薬及び溶媒

実験に使用した試薬及び溶媒は和光純薬、東京化成、アルドリッチ社製の特級試薬を用いた。実験中の試薬の取扱いはSchlenk型のフラスコを用い、アルゴン雰囲気下で行なった。溶媒は使用する前にアルゴン雰囲気下において、一般的な方法で蒸留したものをを用いた。

III-2-2 物理化学的測定

赤外吸収スペクトルはJASCO FT/IR8000を用いKBr錠剤法で測定した。電子スペクトルはHITACHI 150-20 Spectrophotometerを用いて測定した。FAB-MSスペクトルはJEOL JMS-HX100 Spectrophotometerを用いて測定した。

III-2-3 錯体の合成

III-2-3.1 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{mnt})\{(\text{SO}_2)\text{SC}_2(\text{CN})_2\}]$ (4)の合成

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ の合成は文献の方法により行った¹⁰⁾。アルゴン雰囲気下、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ (0.133 g, 0.13×10^{-4} mol)のアセトン(10 ml)の溶液に30% H_2O_2 を3 ml加えた。溶液の色が緑色からオレンジ色に変化するまで約30分間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、減圧下で溶媒を取り除くことによりオレンジ沈殿を得た(収量: 0.107 g, 収率: 91%)。得られたオレンジ沈殿はアセトンに溶解し、エーテルで拡散することにより再結晶を行った。

Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS}_4$: C, 53.16; H, 8.03; N, 9.30. Found: C, 52.62; H, 7.81; N, 9.20. IR (KBr), cm^{-1} : $\nu(\text{SO}) = 1207, 1073$; $\nu(\text{CN}) = 2195$. UV-vis. (in acetone) 387 nm (sh) $\epsilon = 540 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

III-2-3.2 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{AgPd}(\text{mnt})\{(\text{SO}_2)\text{SC}_2(\text{CN})_2\}]_2$ (5)の合成

アルゴン雰囲気下、錯体4 (0.0917 g, 0.1×10^{-5} mol)のアセトン溶液に AgClO_4 (0.0207 g, 0.1×10^{-5} mol)を加え、室温で数分間攪拌した。ろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。 -5°C で1週間静置することにより赤色プリズム状結晶を得た(収量: 0.0123 g, 収率: 16%)。

Anal. Calc. for $C_{48}H_{72}Ag_2N_{10}O_4Pd_2S_8$: C, 37.48; H, 4.72; N, 9.11. Found: C, 37.26; H, 4.90; N, 9.46. IR (KBr), cm^{-1} : $\nu(SO) = 1263, 1106$; $\nu(CN) = 2195$. UV-vis. (KBr) 454 nm (sh).

III-2-4 単結晶X線構造解析

反射強度の測定にはRigaku AFC7Rを用いた。光源にはグラファイトモノクロメータで単色化したMo-K α 線 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)を用いて行った。反射強度の測定は ω -2 θ 法により行い、結晶の劣化による反射強度の減衰をモニターするため150個の反射毎に3個の基準反射を測定した。測定データの補正は ψ -scan¹¹⁾を用いた。初期位相は直接法¹²⁾により決定した。精密化にはFull-matrixを用いた最小二乗法により実行した¹³⁾。最終的な精密化は水素原子を除くすべての原子について異方性温度因子を、水素原子に対しては等方性温度因子を仮定して行った。全ての計算の実行はteXsanプログラム¹⁴⁾により行った。詳細な結晶学的データについてはTable 5に示した。

Table 5. Crystallographic data for complexes **4** and **5**.

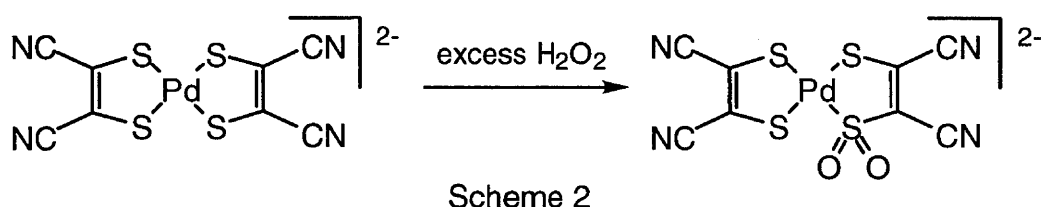
Complex	4	5
Formula	$C_{40}H_{72}O_2N_6S_4Pd$	$C_{48}H_{72}O_4N_{10}S_8Ag_2Pd_2$
Formula weight	903.69	1538.18
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)	$P2_1/c$ (No. 14)
a (\AA)	12.145(2)	9.649(2)
b (\AA)	10.991(3)	13.235(2)
c (\AA)	10.156(2)	25.107(2)
α (deg)	65.09(2)	
β (deg)	88.93(2)	91.03(1)
γ (deg)	84.97(2)	
V (\AA^3)	1224.6(5)	3205.9(9)
Z	1	2
D_{calc} (g/cm^3)	1.225	1.593
μ (cm^{-1})	5.86	14.60
$R1^a$ ($F_o^2 > 2.0\sigma(F_o^2)$)	0.046	0.062
$wR2^b$ (all unique data)	0.121	0.183
GOF	1.05	0.98

$$^aR1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

III-3 結果及び考察

III-3-1 過酸化水素水酸化により(Bu₄N)₂[Pd(mnt)₂]のS原子にO原子が付加したスルホニル錯体

錯体**4**はアセトン中で(Bu₄N)₂[Pd(mnt)₂]と過剰のH₂O₂を反応させることにより得た (Scheme 2)。



錯体**4**を単結晶化しX線構造解析を行った結果、(Bu₄N)₂[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]の組成を有することが明らかになった。Fig.18に錯体**4**の分子構造を示した。Table 6に主な結合距離及び角度を示した。

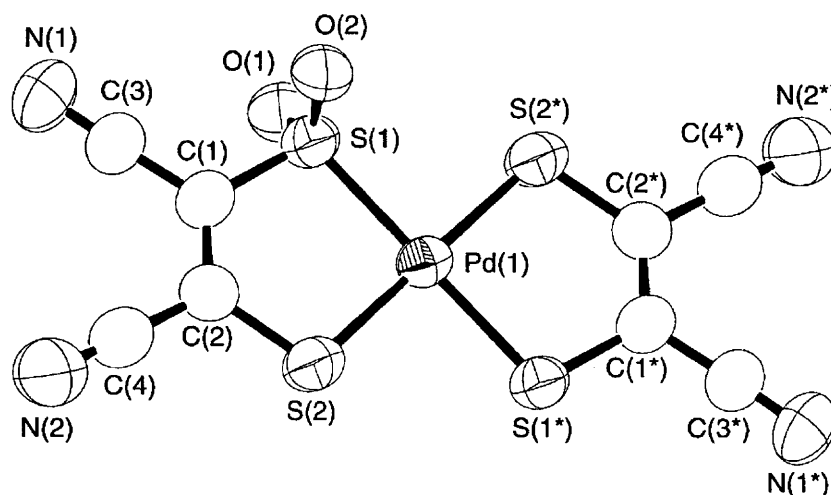


Fig. 18 An ORTEP drawing of the [Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁻ anion in complex **4**. Disordered oxygen atoms are omitted for clarity.

Table 6. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for **4**.

bond lengths (Å)			
Pd(1)-S(1)	2.2760(9)	Pd(1)-S(2)	2.292(1)
S(1)-O(1)	1.321(5)	S(1)-O(2)	1.468(5)
bond angles (°)			
S(1)-Pd(1)-S(2)	89.91(4)	S(1)-Pd(1)-S(2*) ^a	90.09(4)
Pd(1)-S(1)-O(1)	117.6(2)	Pd(1)-S(1)-O(2)	110.1(2)
Pd(1)-S(1)-C(1)	103.0(1)	O(1)-S(1)-O(2)	122.4(3)
O(1)-S(1)-C(1)	101.4(3)	O(2)-S(1)-C(1)	97.2(2)

^a -x, -y, -z

錯体 **4** の結晶学的な空間群は $P\bar{1}(No.2)$ であった。よって、 $[\text{Pd}(\text{mnt})\{(\text{SO}_2)\text{SC}_2(\text{CN})_2\}]^2$ の反転中心は Pd 原子上に存在し、占有率が 50% である 4 つの O 原子を有していた。これは結晶中で $[\text{Pd}(\text{mnt})\{(\text{SO}_2)\text{SC}_2(\text{CN})_2\}]^2$ のスルフォニル基の O 原子が disorder としているためである。また、この単結晶の FAB-MS を測定した結果 $m/z = 209$ に分子イオンピークを観測した。このことから、この反応は過剰の H_2O_2 を用いても 1 つの S 原子のみに O 原子が 2 つ付加することが明らかになった。

錯体 **4** は O 原子を除いて平面性を維持していた。2 つの S–O 間の結合距離はそれぞれ $1.468(5)\text{\AA}$ と $1.321(5)\text{\AA}$ であったが、この違いは、O 原子の disorder によるものであると考えられる。これまでに $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^2$ が強いアルカリ性の条件下で O 分子の酸素付加反応により $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{O}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^2$ を生じることが報告されている¹⁵⁾。錯体 **4** の 2 つの S–O 間の結合距離はこれまでに報告されている $\text{N}_2\text{Pd}(\text{SO}_2)_2$ の結合距離と類似していた¹⁶⁾。

錯体 **4** のアセトン溶液の電子スペクトルを測定したところ、親錯体である $[\text{Pd}(\text{mnt})_2]^2$ で観測された 445 nm ($\epsilon = 640\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) の吸収帯は 387 nm ($\epsilon = 540\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) へシフトしていた (Fig. 19)。この吸収帯はモル吸光度係数 ϵ の値から S 原子に O 原子が付加した Pd 錯体にみられる $d-d$ 遷移であると考えられる¹⁶⁾。また、Pd(1)–S(1) は Pd(1)–S(2) より短くなっていた。これは S 原子の価数の違いによるものであると考えられる。(S 原子の価数に違いによる影響については II-3 で詳しく述べる。)

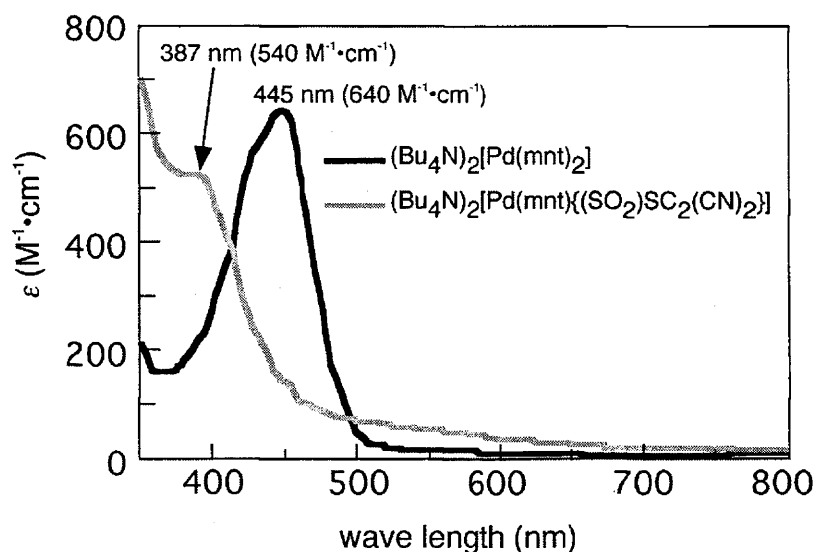


Fig. 19 Electronic spectra of complex **4** and $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ in acetone at room temperature.

III-3-2 (Bu₄N)₂[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]を架橋配位子として用いた新規Ag(I)錯体ポリマーの構築

錯体4とAgClO₄をアセトン中で反応させることにより錯体5を得た。Fig.20にその分子構造を示した。Table 7に主な結合距離及び角度を示した。

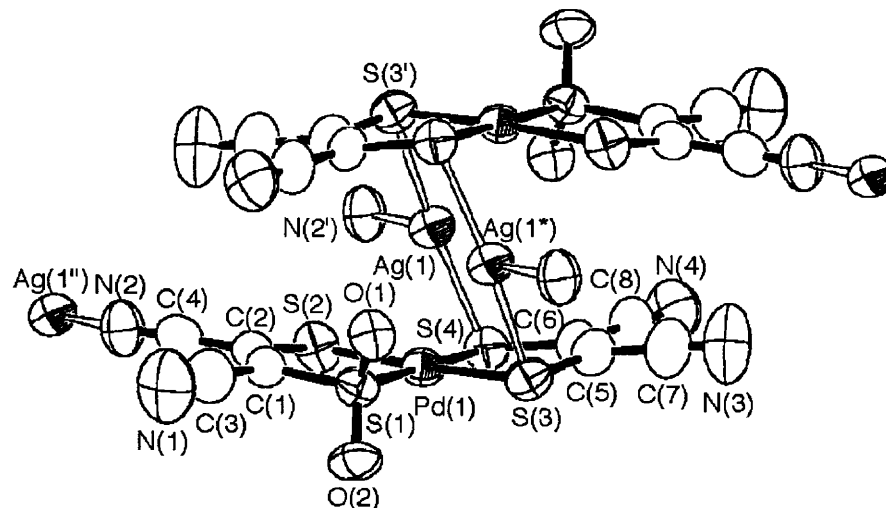


Fig. 20 An ORTEP drawing of the [AgPd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁻ anion in complex 5.

Table 7. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex 5.

bond lengths (Å)			
Ag(1)-S(3') ^b	2.494(3)	Ag(1)-S(4)	2.508(3)
Ag(1)-N(2) ^c	2.489(9)	Pd(1)-S(1)	2.256(2)
Pd(1)-S(2)	2.305(3)	Pd(1)-S(3)	2.306(3)
Pd(1)-S(4)	2.321(2)	S(1)-O(1)	1.459(7)
S(1)-O(2)	1.453(6)	Ag(1)•••Pd(1)	3.016(1)
S(1)-C(1)	1.794(9)	S(2)-C(2)	1.732(9)
S(3)-C(5)	1.755(10)	S(4)-C(6)	1.754(9)
bond angles (°)			
S(3') ^b -Ag(1)-S(4)	162.33(8)	S(3') ^b -Ag(1)-N(2) ^c	98.6(2)
S(4)-Ag(1)-N(2) ^c	98.9(2)	S(1)-Pd(1)-S(2)	89.40(9)
S(1)-Pd(1)-S(3)	91.75(9)	S(1)-Pd(1)-S(4)	178.26(9)
S(2)-Pd(1)-S(3)	175.9(1)	S(2)-Pd(1)-S(4)	89.31(9)
S(3)-Pd(1)-S(4)	89.62(9)	Pd(1)-S(1)-O(1)	112.7(3)
Pd(1)-S(1)-O(2)	115.3(3)	Pd(1)-S(1)-C(1)	104.2(3)
O(1)-S(1)-O(2)	113.8(4)	O(1)-S(1)-C(1)	104.8(4)
O(2)-S(1)-C(1)	104.6(4)	Ag(1'')c-N(2)-C(4)	142.7(8)
S(1)-C(1)-C(2)	118.8(7)	S(2)-C(2)-C(1)	124.9(8)
S(3)-C(5)-C(6)	123.1(8)	S(4)-C(6)-C(5)	123.6(8)

^b -x, -y, -z; ^c -x+1, -y, -z

錯体5は錯体4をAg-S結合(2.50Å(平均))で架橋することにより2階建て構造を構築していた。錯体5の分子構造中の[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁺は[Pd(mnt)₂]²⁺とH₂O₂の反応によって1つのS原子に2つのO原子が付加し、スルフォニル基が生じていることを示唆している。

錯体5では異なった酸化状態を有するS原子が存在していた。O原子が付加したS原子とPd原子の結合距離(Pd(1)-S(1) = 2.256(2)Å)は明らかに他のPd-S間の結合距離より短かく、S(1)-C(1)-C(2)の結合角(118.8(7)°)は他の結合角(S(1)-C(1)-C(2)、S(1)-C(1)-C(2)、S(1)-C(1)-C(2))(123.9°(平均))に比べて小さかった。このことはS原子にO原子が付加されることによって酸化数が-2から+2に変化し、イオン半径に差がでたためであると推察される(Fig.21)¹⁶⁾。またS(1)-C(1)の結合距離(1.794(9)Å)も他のS-Cに比べ、長くなっていた。

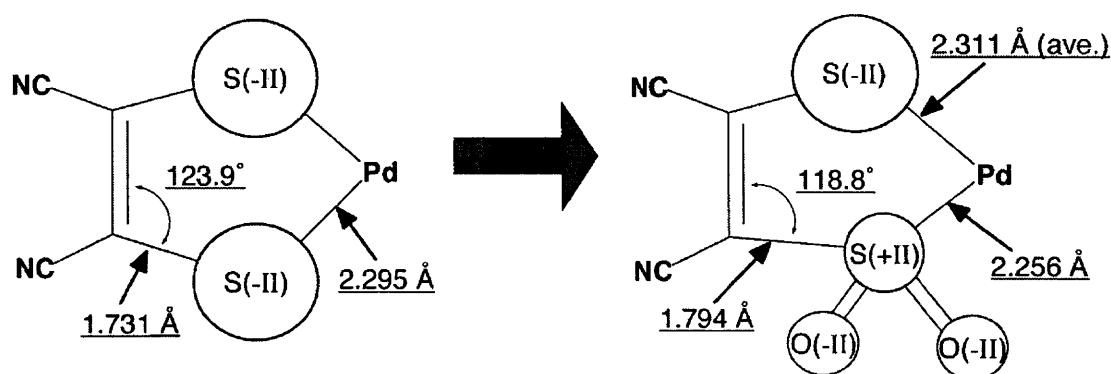


Fig .21 Coordination geometry of Pd atom in complex 5.

S(3)とS(4)はAg(I)に配位結合していた。Ag-S間の結合距離は2.50Å(平均)でありこれまでに報告されている[M(mnt)₂{Ag(PR₃)₂}₂] (2.728–3.093Å)に比べ短くなっていた¹⁷⁾。ディスクリートな分子である錯体4の[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁺が平面性を維持しているのに対して、錯体5内の[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁺は4つのS原子で少し折れ曲がっていた。[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁺のmntで形成される平面の2面角は16°であった。さらにAg(I)は隣の分子の末端のCN基と配位していた(Ag-N間の結合距離は2.489(9)Å)。Ag(I)の配位まわりは平面3配位であった。C-N-Agの結合角は理想的な結合角180°とは異なっていた。C-N-Agの結合角の歪みについては、これまでも数多く報告されている¹⁸⁻²¹⁾。この現象はフレキシブルな配位状態をもつAg(I)固有の性質のためであると考えられる²²⁾。[Pd(mnt){(SO₂)SC₂(CN)₂}]²⁺のCN基は

1つだけがAg(I)との配位に関係しているため、この錯体**5**の二階建て構造は2つのアクセプターサイトとドナーサイト有したbuilding-blockとして機能することが可能である。

Fig.22にPd₂Ag₂のフレームワークが2つの隣り合った分子と一次元鎖を構築している図を示した。この一次元鎖は2つのAg-N(CN)結合によって形成されていた。

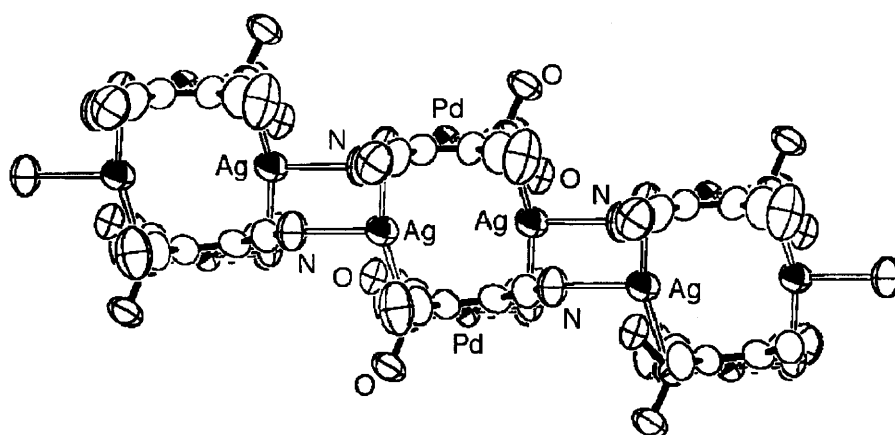


Fig. 22 View of one-dimensional polymer of complex 5.

III-4 結論

本研究では先ず $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$ と H_2O_2 を反応させることにより、新規なパラジウムスルフィナト錯体**4**の合成に成功した。単結晶X線構造解析の結果、4つのS原子の内の1つに2つのO原子が付加していることが明らかになった。次にディスクリートな錯体**4**をbuilding-blockとして用い、Ag(I)と反応させることによって、Ag(I)錯体ポリマー(錯体**5**)の合成に成功した。単結晶X線構造解析の結果、錯体**5**は錯体**4**をAg-S結合(2.50Å(平均))で架橋することにより2階建て構造を構築していた。さらに錯体**5**は2つのAg-N(CN)結合によって Pd_2Ag_2 のフレームワークが一次元鎖を構築していた。錯体**5**では異なった酸化状態を有するS原子が存在していた。O原子が付加したS原子とPd原子の結合距離は明らかに他のPd-S間の結合距離より短かった。このことはS原子にO原子が付加されることによって酸化数が-2から+2に変化し、イオン半径に差がでたためであると考えられる¹⁶⁾。

第IV章 CN基を有するジチオレート錯体を架橋配位子として用いたCu(I)錯体ポリマーの構築と構造制御

IV-1 序論

第10族遷移金属イオンを中心金属として持ち、両末端に4つのCN基を有するジチオレート錯体として $[M(\text{mnt})_2]^{2-}$ 及び $[M(i\text{-mnt})_2]^{2-}$ ($\text{mnt} = 1, 2\text{-dicyanoethylene-1, 2-dithiolate}$; $i\text{-mnt} = 1, 1\text{-dicyanoethylene-2, 2-dithiolate}$; Fig.23)^{1,2)}が知られている。これらのジチオレート錯体は両末端にCN基を有することからアクセプターとして作用することができ、磁性や電気伝導性などの物性について多くの研究が行われている^{3,6)}。しかしながら、これまでに報告されているジチオレート錯体を用いることにより合成された異種多核金属錯体の例は $[M(\text{mnt})_2\{\text{Ag}(\text{PR}_3)_2\}_2]$ しか存在しない^{7,9)}。そこで本研究では、これらのジチオレート錯体を架橋配位子として使い、集積型金属錯体の合成を試みた。

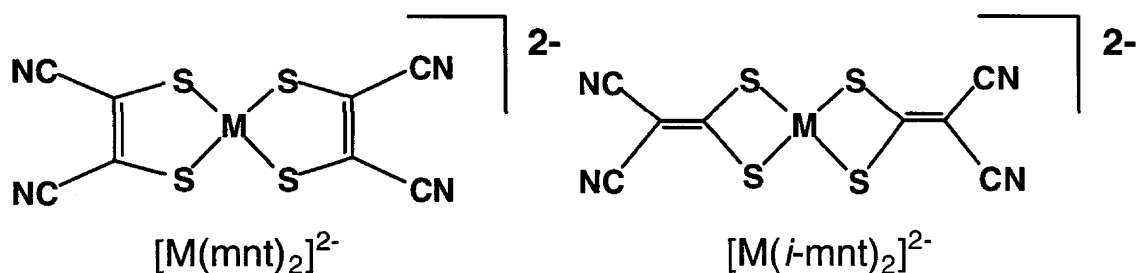


Fig. 23 Molecular structures of $[M(\text{mnt})_2]^{2-}$ and $[M(i\text{-mnt})_2]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt)

本研究ではFig.23に示したジチオレート錯体と CuX (X = Br or I)を反応させることにより $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{X}_4]$ ((M: X) = (Ni: Br), **6**; (Pd: Br), **7**; (Pt: Br), **8**; (Ni: I), **9**; (Pd: I), **10**; (Pt: I), **11**), $[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4](\text{thf})$ (**12**), $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (18-crown-6 = 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxa-cyclooctadecane; M = Ni, **13**; Pd, **14**), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(i\text{-mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (**15**)の10種の錯体の合成に成功し、単結晶X線構造解析によってこれらの構造を決定した。錯体**6-15**は、いずれの場合も新規なCu-Sを介した Cu_4X_4 (X = Br or I)の八員環構造を有していた。錯体**6-12**及び**15**は $[M(\text{mnt})_2]^{2-}$ 或いは $[M(i\text{-mnt})_2]^{2-}$ を架橋配位子として用いたCu(I)錯体ポリマーの初めての例である。

IV-2 実験方法

IV-2-1 使用試薬及び溶媒

実験に使用した試薬及び溶媒は和光純薬、東京化成、アルドリッチ社製の特級試薬を用いた。実験中の試薬の取扱いはSchlenk型のフラスコを用い、アルゴン雰囲気下で行なった。溶媒は使用する前にアルゴン雰囲気下において、一般的な方法で蒸留したものをを用いた。

IV-2-2 物理化学的測定

^{13}C NMRスペクトルはJEOL GSX-270 Spectrometerを用い測定した。 ^{13}C NMRの測定には内部基準にTMSを用いた。

IV-2-3 錯体の合成

IV-2-3.1 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (M = Ni, **6**; Pd, **7**; Pt, **8**)の合成

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ の合成は文献の方法により行った¹⁾。アルゴン雰囲気下、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (0.0412 g, 0.05×10^{-4} mol)のthf (10 ml)の溶液にCuBr (0.029 g, 0.2×10^{-4} mol)を加えた。溶液の色が赤褐色に変化するまで約2時間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (**6**)の赤褐色プリズム状結晶を得た (収量: 0.0105 g, 収率: 15.0%)。同様の方法を用いて $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (M = Pd, **7**; Pt, **8**)の合成を行い、それぞれ赤褐色プリズム状結晶を得た (収量: 収率 = 0.0105 g: 14.5%, **7**; 0.011: 14.3%, **8**)。

Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{Ni}$ (**6**): C, 34.37; H, 5.19; N, 6.01. Found: C, 33.79; H, 4.78; N, 5.95. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{Pd}$ (**7**): C, 33.24; H, 5.02; N, 5.81. Found: C, 33.17; H, 4.83; N, 5.38. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{Pt}$ (**8**): C, 31.32; H, 4.73; N, 5.48. Found: C, 30.98; H, 4.74; N, 5.45.

IV-2-3.2 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (M = Ni, **9**; Pd, **10**; Pt, **11**)の合成

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ の合成は文献の方法により行った¹⁾。アルゴン雰囲気下、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (0.0412 g, 0.05×10^{-4} mol)のthf (10 ml)の溶液にCuI (0.038 g, 0.2×10^{-4}

mol)を加えた。溶液の色が褐色に変化するまで約24時間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (**9**)の赤黒色プリズム状結晶を得た (収量: 0.0147 g, 収率: 18.5%)。同様の方法を用いて $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (M = Pd, **10**; Pt, **11**)の合成を行い、それぞれ赤黒色プリズム状結晶を得た (収量: 収率 = 0.0201 g: 24.6%, **10**; 0.0217: 25.2%, **11**)。

Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Ni}$ (**9**): C, 30.30; H, 4.58; N, 5.30. Found: C, 30.17; H, 4.41; N, 5.29. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Pd}$ (**10**): C, 29.41; H, 4.44; N, 5.14. Found: C, 29.28; H, 4.28; N, 4.58. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Pt}$ (**11**): C, 27.90; H, 4.21; N, 4.88. Found: C, 27.77; H, 4.88; N, 4.50. ^{13}C NMR (**9**, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 118.1(s), 125.4.

IV-2-3.3 $[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4](\text{thf})$ (**12**)の合成

$\text{Na}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ の合成は文献の方法により行った¹⁾。アルゴン雰囲気下、 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (0.0193 g, 0.05×10^{-4} mol)のthf (10 ml)の溶液にCuI (0.038 g, 0.2×10^{-4} mol)を加えた。溶液の色が赤褐色に変化するまで約2時間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより $[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4](\text{thf})$ (**12**)の赤褐色板状結晶を得た (収量: 0.0131 g, 収率: 15.2%)。

Anal. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Na}_2\text{Ni}$ (**12**): C, 27.87; H, 3.74; N, 3.25, $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_4\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Na}_2\text{Ni}$ (**12**, thf含まず): C, 8.38; H, 3.74; N, 4.89. Found: C, 22.35; H, 2.76; N, 3.41.

IV-2-3.4 $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (M = Ni, **13**; Pd, **14**)の合成

$\text{Na}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ の合成は文献の方法により行った¹⁾。アルゴン雰囲気下、 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (0.0193 g, 0.05×10^{-4} mol)のthf (10 ml)の溶液にCuI (0.038 g, 0.2×10^{-4} mol)及び18-crown-6 (0.0264 g, 0.10×10^{-4} mol)を加えた。溶液の色が赤褐色に変化するまで約24時間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (**13**)の赤黒色プリズム状結晶を得た

(収量: 0.0345 g, 収率: 35.1%)。同様の方法を用いて[Na(18-crown-6)(thf)₂]₂[Pd(mnt)₂Cu₄I₄] (**14**)の合成を行い、赤黒色プリズム状結晶を得た (収量: 0.0346 g, 収率: 34.4%)。

Anal. Calc. for C₄₈H₈₀O₁₆N₄S₄Cu₄I₄Na₂Ni (**13**): C, 29.36; H, 4.11; N, 2.85, C₃₂H₄₈O₁₂N₄S₄Cu₄I₄Na₂Ni (**13**, thf含まず): C, 22.94; H, 2.89; N, 3.34. Found: C, 22.35; H, 2.76; N, 3.41. Calc. for C₄₈H₈₀O₁₆N₄S₄Cu₄I₄Na₂Pd (**14**): C, 28.66; H, 4.01; N, 2.79, C₃₂H₄₈O₁₂N₄S₄Cu₄I₄Na₂Pd (**14**, thf含まず): C, 22.30; H, 2.81; N, 3.25. Found: C, 22.35; H, 2.76; N, 3.41.

IV-2-3.5 (Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂Cu₄I₄] (**15**)の合成

(Bu₄N)₂[M(*i*-mnt)₂]の合成は文献の方法により行った²⁾。アルゴン雰囲気下、(Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂] (0.0412 g, 0.05 x 10⁻⁴ mol)のthf (10 ml)の溶液にCuI (0.038 g, 0.2 x 10⁻⁴ mol)を加えた。溶液の色が赤褐色に変化するまで約24時間室温で攪拌した。この溶液をろ過した後、ろ液をガラス管に入れ、同量のエーテルを混合しないように静かに加え封入した。室温で1週間静置することにより(Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂Cu₄I₄] (**15**)の赤黒色プリズム状結晶を得た (収量: 0.012 g, 収率: 22.4%)。

Anal. Calc. for C₄₀H₇₂N₆S₄Cu₄I₄Ni (**15**): C, 30.30; H, 4.58; N, 5.30. Found: C, 30.45; H, 4.68; N, 5.22.

IV-2-4 単結晶X線構造解析

反射強度の測定にはRigaku AFC5R、AFC7Rを用いた。光源にはグラファイトモノクロメータで単色化したMo-K α 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)を用いて行った。反射強度の測定は ω -2 θ 法により行い、結晶の劣化による反射強度の減衰をモニターするため150個の反射毎に3個の基準反射を測定した。測定データの補正は ψ -scan¹⁰⁾を用いた。初期位相は直接法¹¹⁾により決定した。精密化にはFull-matrixを用いた最小二乗法により実行した¹²⁾。最終的な精密化は水素原子を除くすべての原子について異方性温度因子を、水素原子に対しては等方性温度因子を仮定して行った。全ての計算の実行はteXsanプログラム¹³⁾により行った。詳細な結晶学的データについてはTable 8に示した。

Table 8. Crystallographic Data for **6-15**.

Complex	6	7	8
Formula	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Br ₄ Cu ₄ Ni	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ Br ₄ Pd	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ Br ₄ Pt
Formula weight	1397.79	1445.49	1534.18
Space group	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)
<i>a</i> (Å)	28.611(5)	28.689(3)	29.179(3)
<i>b</i> (Å)	11.399(5)	11.398(5)	11.462(4)
<i>c</i> (Å)	20.636(3)	20.609(3)	20.735(2)
β (deg)	123.960(9)	123.919(7)	122.602(6)
<i>V</i> (Å ³)	5582(2)	5592(2)	5841(1)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.671	1.717	1.825
μ (cm ⁻¹)	49.08	48.61	70.40
<i>R</i> 1 ^a ($F_o^2 > 2.0\sigma(F_o^2)$)	0.055	0.036	0.044
<i>wR</i> 2 ^b (all unique data)	0.153	0.138	0.122
GOF	1.006	1.023	1.005

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Complex	9	10	11
Formula	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ I ₄ Ni	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ I ₄ Pd	C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ I ₄ Pt
Formula weight	1585.79	1633.49	1722.18
Space group	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)
<i>a</i> (Å)	29.22(2)	29.260(5)	29.179(3)
<i>b</i> (Å)	11.457(3)	11.458(7)	11.462(4)
<i>c</i> (Å)	20.430(5)	20.714(4)	20.735(2)
β (deg)	121.87(2)	122.57(1)	122.602(6)
<i>V</i> (Å ³)	5808(4)	5852(3)	5841(1)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.813	1.854	1.958
μ (cm ⁻¹)	40.62	40.17	60.96
<i>R</i> 1 ^a ($F_o^2 > 2.0\sigma(F_o^2)$)	0.040	0.045	0.044
<i>wR</i> 2 ^b (all unique data)	0.140	0.139	0.127
GOF	1.321	1.077	0.987

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Table 8. Crystallographic Data for **6-15** (continue).

Complex	12
Formula	C ₄₀ H ₆₄ O ₈ N ₄ S ₄ Cu ₄ I ₄ Na ₂ Ni
Formula weight	1723.69
Space group	<i>P2₁/c</i> (No. 14)
<i>a</i> (Å)	13.721(2)
<i>b</i> (Å)	23.421(1)
<i>c</i> (Å)	20.324(1)
β (deg)	99.531(4)
<i>V</i> (Å ³)	6441.1(9)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.777
μ (cm ⁻¹)	36.90
<i>R</i> ^a (<i>F</i> _o >3.0 σ (<i>F</i> _o))	0.054
<i>Rw</i> ^b (<i>F</i> _o >3.0 σ (<i>F</i> _o))	0.059
GOF	1.515

$$^aR = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^bRw = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$

Complex	13	14	15
Formula	C ₄₈ H ₈₀ O ₁₆ N ₄ S ₄ Cu ₄ I ₄ Na ₂ Ni		
C ₄₈ H ₈₀ O ₁₆ N ₄ S ₄ Cu ₄ I ₄ Na ₂ Pd		C ₄₀ H ₇₂ N ₆ S ₄ Cu ₄ I ₄ Ni	
Formula weight	1963.90	2507.49	1585.79
Space group	<i>Fdd2</i> (No. 43)	<i>Fdd2</i> (No. 43)	<i>C2/c</i> (No. 15)
<i>a</i> (Å)	63.693(1)	63.646(1)	29.39(1)
<i>b</i> (Å)	17.7004(2)	17.7632(6)	11.31(2)
<i>c</i> (Å)	25.8815(4)	25.8239(3)	21.183(6)
β (deg)			123.00(2)
<i>V</i> (Å ³)	29178(1)	29195(2)	5906(9)
<i>Z</i>	16	16	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.788	2.282	1.783
μ (cm ⁻¹)	32.78	32.92	39.94
<i>R1</i> ^a (<i>F</i> _o ² >2.0 σ (<i>F</i> _o ²))	0.047	0.047	0.042
<i>wR2</i> ^b (all unique data)	0.067	0.064	0.155
GOF	1.830	1.739	1.122

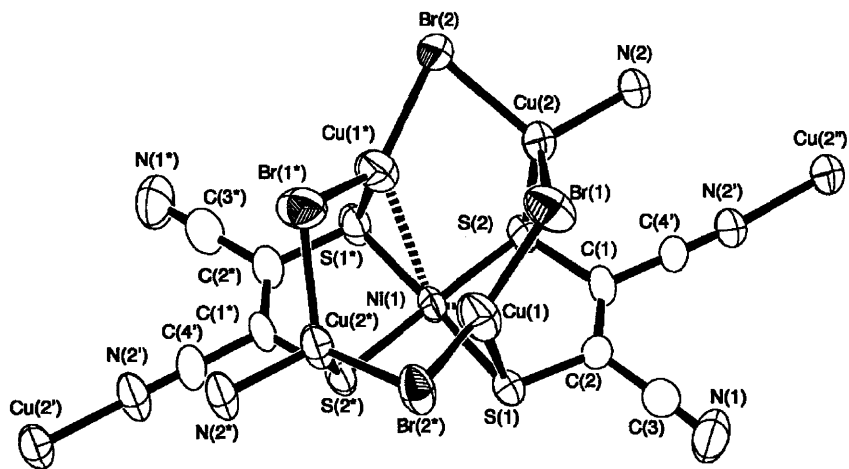
$$^aR1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^bR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$

IV-3 結果及び考察

IV-3-1 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (M = Ni, **6**; Pd, **7**; Pt, **8**)の1次元鎖状構造

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ (M = Ni, Pd, Pt)とCuBrをthf中で反応させることによって、それぞれ単結晶を得ることができた。これらの単結晶X線構造解析の結果、いずれの場合も $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ (M = Ni, **6**; Pd, **7**; Pt, **8**)の組成を有する類似の1次元鎖状構造であることが明らかになった。錯体**6**の分子構造をFig.24に示した。Table 9に主な結合距離及び角度を示した。

(a)



(b)

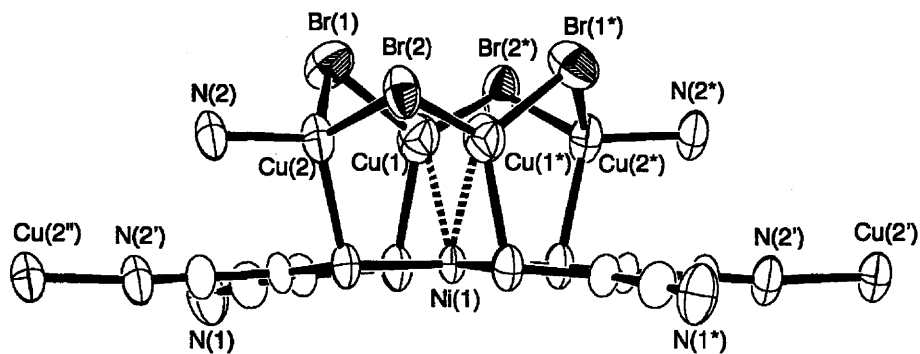


Fig. 24 (a) Top and (b) side views of ORTEP drawings of the $[\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{Br}_4]^{2-}$; in complex **1**.

Table 9. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complexes **6**, **7**, and **8**.

Complex 6			
bond lengths (Å)			
Br(1)-Cu(1)	2.377(1)	Br(1)-Cu(2)	2.437(1)
Br(2)-Cu(1)	2.356(1)	Br(2)-Cu(2)	2.488(1)
Cu(1)•••Ni(1)	2.841(2)	Cu(1)-S(2)	2.330(3)
Cu(2)-S(1)	2.358(2)	Cu(2)-N(1)	1.985(5)
Ni(1)-S(1)	2.180(1)	Ni(1)-S(2)	2.187(2)
bond angles (°)			
Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	76.24(4)	Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	100.91(5)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	124.96(7)	Br(1)-Cu(1)-S(2)	111.51(7)
Br(2)-Cu(1)-S(2)	118.78(7)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	112.08(5)
Br(1)-Cu(2)-S(1)	111.41(6)	Br(1)-Cu(2)-N(1)	109.7(2)
Br(2)-Cu(2)-S(1)	106.55(6)	Br(2)-Cu(2)-N(1)	109.7(2)
S(1)-Cu(2)-N(1)	107.2(2)		
Complex 7			
bond lengths (Å)			
Pd(1)•••Cu(1)	2.911(1)	Pd(1)-S(1)	2.310(2)
Pd(1)-S(2)	2.296(1)	Br(1)-Cu(1)	2.365(1)
Br(1)-Cu(2)	2.436(1)	Br(2)-Cu(1)	2.357(1)
Br(2)-Cu(2)	2.491(1)	Cu(1)-S(1)	2.339(2)
Cu(2)-S(2)	2.352(2)	Cu(2)-N(2)	1.991(5)
bond angles (°)			
Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	80.17(4)	Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	103.11(4)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	126.88(6)	Br(1)-Cu(1)-S(1)	111.73(6)
Br(2)-Cu(1)-S(1)	117.94(6)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	112.12(4)
Br(1)-Cu(2)-S(2)	110.92(5)	Br(1)-Cu(2)-N(2)	110.4(1)
Br(2)-Cu(2)-S(2)	106.62(5)	Br(2)-Cu(2)-N(2)	109.8(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	106.8(2)		
Complex 8			
bond lengths (Å)			
Pt(1)•••Cu(1)	2.850(1)	Pt(1)-S(1)	2.301(2)
Pt(1)-S(2)	2.295(1)	Br(1)-Cu(1)	2.360(1)
Br(1)-Cu(2)	2.427(1)	Br(2)-Cu(1)	2.359(1)
Br(2)-Cu(2)	2.489(1)	Cu(1)-S(1)	2.410(3)
Cu(2)-S(2)	2.373(2)	Cu(2)-N(2)	1.984(5)
bond angles (°)			
Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	78.42(5)	Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	102.58(5)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	127.40(6)	Br(1)-Cu(1)-S(1)	109.04(8)
Br(2)-Cu(1)-S(1)	116.54(7)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	111.38(5)
Br(1)-Cu(2)-S(2)	110.03(6)	Br(1)-Cu(2)-N(2)	112.1(2)
Br(2)-Cu(2)-S(2)	105.77(5)	Br(2)-Cu(2)-N(2)	110.7(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	106.6(2)		

これらの錯体ポリマーの $[M(mnt)_2]^-$ は平面構造をほぼ保持したまま、その片側からCuBrが4つのCu-S結合(2.330(3)-2.358(2)Å)を介して配位することにより Cu_4Br_4 八員環を形成していた。Cu(I)は2つのBr原子、S原子及びCN基の窒素原子と配位しており、歪んだ4面体構造を有していた。錯体**6**はFig.25に示したように八員環内のCu(I)が上下左右を反転した隣分子のCN基と結合(1.985(5)Å)することによって1次元鎖を形成していた。

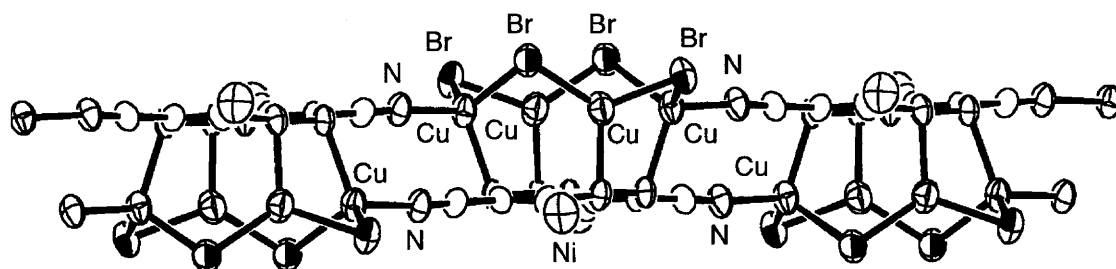


Fig. 25 View of the doubly-bridged anionic one-dimensional polymer in complex **6**.

1次元鎖は互いに対カチオンである Bu_4N^+ によって隔てられており、チェーン間の相互作用は存在しなかった(Fig.26)。錯体**6-8**の分子構造内の $M \cdots Cu$ 間の結合距離 (**6**, 2.841(2)Å; **7**: 2.911(1)Å; **8**: 2.850(1)Å)はいずれの場合もファンデルワールス半径の和より短く、 $M \cdots Cu$ 間に弱い相互作用があるものと考えられる。

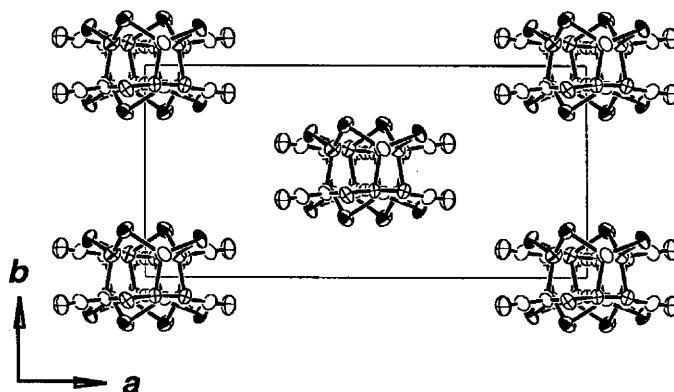


Fig. 26 Molecular packing of complex **6** viewed from the c -axis direction. Bu_4N^+ cations are omitted for clarity.

thf中で $(Bu_4N)_2[M(mnt)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$)とCuBrの反応により得られた錯体**6-9**は本質的には同様の構造を有していた。錯体**6-9**のCu-Br間の結合距離(2.356(1)-2.491(1)Å)は、これまでに報告されているCuBr多核錯体の結合距離と比べて比較的短い部類に属することがわかった¹⁴⁻¹⁹。錯体**6-9**内の Cu_4Br_4 の八員環構造では一次元

鎖状構造の構築に関与の有無による2種類がCu(I)が存在した。その結果、Cu-Br間の結合距離に多少の差が生じたと考えられる。錯体**6-9**内のCu₄Br₄の八員環構造はCu-Sの結合を介して構築していたが、いずれの場合においても中心金属M-S間の結合距離は、親錯体のM-S間の結合距離とほぼ同じで変化していなかった。また、錯体**6-9**はTable 8に示したように結晶学的な格子定数及び空間群が類似しており、原子間の結合距離及び角度についても、ほぼ同様の傾向を示した。これは合成に用いたmnt錯体の中心金属にいずれの第10族遷移金属の2価イオンを用いても、類似したCu₄Br₄の八員環構造を構築できることが明らかになった。

IV-3-2 (Bu₄N)₂[M(mnt)₂Cu₄I₄] (M = Ni, **9**; Pd, **10**; Pt, **11**)の1次元鎖状構造

(Bu₄N)₂[M(mnt)₂] (M = Ni, Pd, Pt)とCuIをthf中で反応させることによって、それぞれ単結晶を得ることができた。これらの単結晶X線構造解析の結果、いずれの場合も(Bu₄N)₂[M(mnt)₂Cu₄I₄] (M = Ni, **9**; Pd, **10**; Pt, **11**)の組成を有する類似の1次元鎖状構造であることが明らかになった。錯体**6**の分子構造をFig.27に示した。Table 10に主な結合距離及び角度を示した。

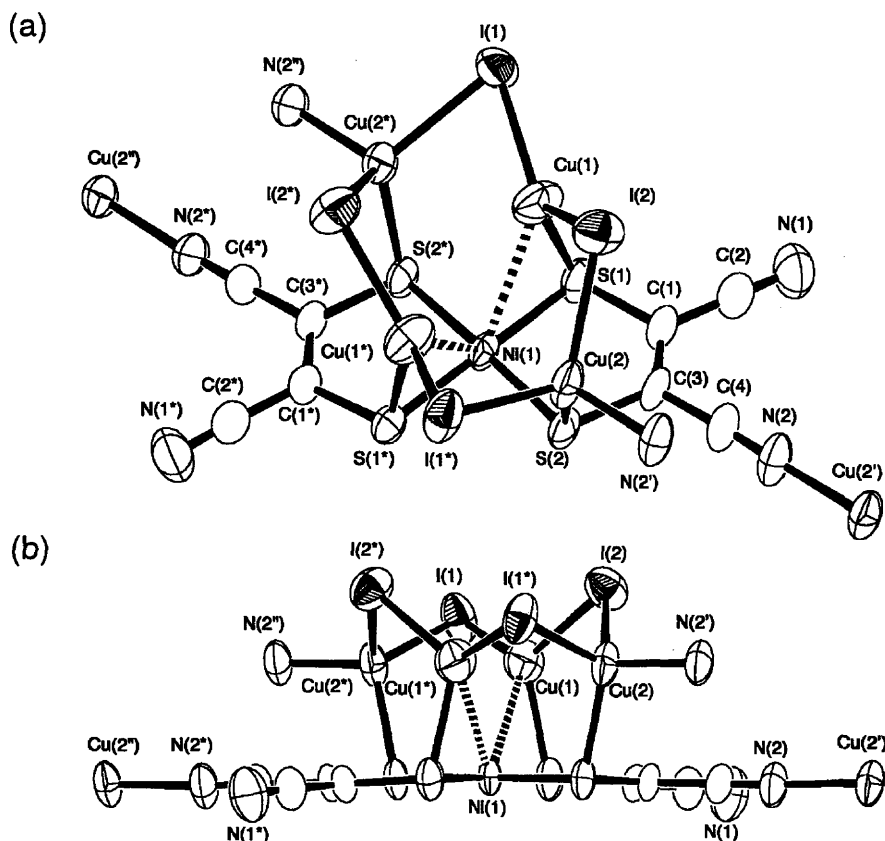


Fig. 27 (a) Top and (b) side views of ORTEP drawings of the [Ni(mnt)₂Cu₄I₄]²⁻ in complex **9**.

Table 10. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complexes **9**, **10**, and **11**.

Complex 9			
bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.524(1)	I(1)-Cu(2)	2.582(2)
I(2)-Cu(1)	2.531(1)	I(2)-Cu(2)	2.644(1)
Cu(1)•••Ni(1)	2.871(1)	Cu(1)-S(1)	2.341(2)
Cu(2)-S(2)	2.362(2)	Cu(2)-N(2)	1.995(5)
Ni(1)-S(1)	2.182(2)	Ni(1)-S(2)	2.185(1)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	69.47(4)	Cu(1)-I(2)-Cu(2)	97.87(3)
I(1)-Cu(1)-I(2)	124.76(5)	I(1)-Cu(1)-S(1)	111.10(6)
I(2)-Cu(1)-S(1)	116.72(5)	I(1)-Cu(2)-I(2)	112.96(5)
I(1)-Cu(2)-S(2)	114.21(5)	I(1)-Cu(2)-N(2)	106.9(2)
I(2)-Cu(2)-S(2)	106.56(5)	I(2)-Cu(2)-N(2)	108.6(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	107.4(2)		
Complex 10			
bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.516(1)	I(1)-Cu(2)	2.583(1)
I(2)-Cu(1)	2.521(1)	I(2)-Cu(2)	2.645(1)
Pd(1)•••Cu(1)	2.942(1)	Pd(1)-S(1)	2.306(2)
Pd(1)-S(2)	2.300(1)	Cu(1)-S(1)	2.347(2)
Cu(2)-S(2)	2.357(2)	Cu(2)-N(2)	1.990(5)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	73.86(4)	Cu(1)-I(2)-Cu(2)	100.12(4)
I(1)-Cu(1)-I(2)	126.40(5)	I(1)-Cu(1)-S(1)	111.59(7)
I(2)-Cu(1)-S(1)	117.00(6)	I(1)-Cu(2)-I(2)	112.92(4)
I(1)-Cu(2)-S(2)	113.43(6)	I(1)-Cu(2)-N(2)	107.7(2)
I(2)-Cu(2)-S(2)	106.60(5)	I(2)-Cu(2)-N(2)	108.9(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	107.1(2)		
Complex 11			
bond lengths (Å)			
Pt(1)•••Cu(1)	2.838(2)	Pt(1)-S(1)	2.299(2)
Pt(1)-S(2)	2.296(2)	I(1)-Cu(1)	2.510(2)
I(1)-Cu(2)	2.580(1)	I(2)-Cu(1)	2.542(2)
I(2)-Cu(2)	2.653(1)	Cu(1)-S(1)	2.441(4)
Cu(2)-S(2)	2.372(3)	Cu(2)-N(2)	1.985(6)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	70.35(7)	Cu(1)-I(2)-Cu(2)	98.82(5)
I(1)-Cu(1)-I(2)	125.39(8)	I(1)-Cu(1)-S(1)	107.6(1)
I(2)-Cu(1)-S(1)	113.9(1)	I(1)-Cu(2)-I(2)	111.92(5)
I(1)-Cu(2)-S(2)	112.67(7)	I(1)-Cu(2)-N(2)	109.8(2)
I(2)-Cu(2)-S(2)	105.37(6)	I(2)-Cu(2)-N(2)	109.7(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	107.2(2)		

錯体**9-11**はCuBrを用いることによって得られた錯体**6-8**と同様の一次元鎖構造を構築していた。錯体**9-11**の合成においてもthf中で $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)とCuIの反応により得られた構造は本質的には同様であった。錯体**9-11**のCu-I間の結合距離 (2.341(2)-2.362(2)Å)についても前述の錯体**6-8**と同様に、これまでに報告されているCuI多核錯体の結合距離と比べて比較的短い部類に属することがわかった^{15,18,20-26})。また、錯体**9-11**はTable 8に示したように結晶学的な格子定数及び空間群が類似しており、結合距離及び角度についても、ほぼ同様の傾向を示した。よって、中心金属に第10族遷移金属の2価イオン有するmnt錯体とCuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)との反応により、 Cu_4X_4 の八員環構造を構築できることが明らかになった。

IV-3-3 $[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4]$ (**12**)の2次元シート構造

錯体**6-11**の1次元鎖状ポリマーは対カチオンである Bu_4N^+ によってチェーン間は隔たれていた。そこで小さい対カチオンの $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}$ を用いることによる構造変化を検討した。小さな対カチオンを有する $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ とCuIをthf中で反応させることにより、板状結晶を得ることができた。この単結晶X線構造解析の結果、 $[\text{Na}_2(\text{thf})_7\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4](\text{thf})$ (**12**)の組成を有する2次元シート構造を形成していることが明らかになった。錯体**12**の分子構造をFig.28に示した。Table 11に主な結合距離及び角度を示した。錯体**9**と同様に Cu_4I_4 の八員環を有する $\text{Ni}(\text{mnt})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ の構造が形成されていた。対カチオンとして用いた Na^+ はI(1)とI(2)から比較的近い距離 (3.253(10)-3.359(10)Å)であり、 Cu_4I_4 の八員環に捕捉されていた。また、錯体**12**は八員環内の2つのCu(I)が隣の分子のCN基と結合(1.99(1)-2.02(1)Å)することにより1次元鎖を構築しており、この構造は錯体**9**と同様である。さらに、錯体**9**では配位に関与していなかったCN基が、対カチオンとして用いた Na^+ と結合(2.52(2)-2.58(2)Å)することによりFig.29に示したような2次元シート構造を構築していた。2次元シート間は互いに溶媒分子のthfによって隔てられており、シート間の相互作用は存在しなかった(Fig.30)。

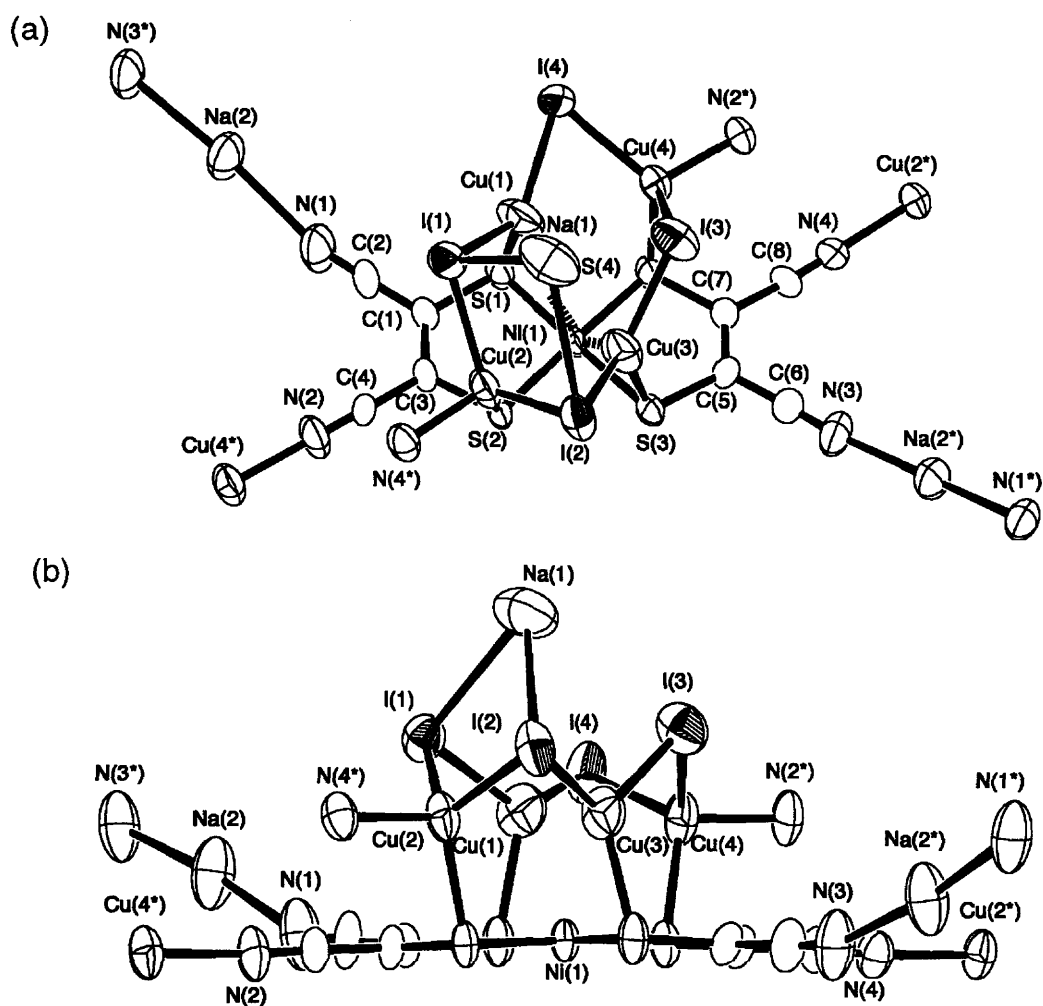


Fig. 28 (a) Top and (b) side views of ORTEP drawings of complex 12. The thf molecules are omitted for better clarity.

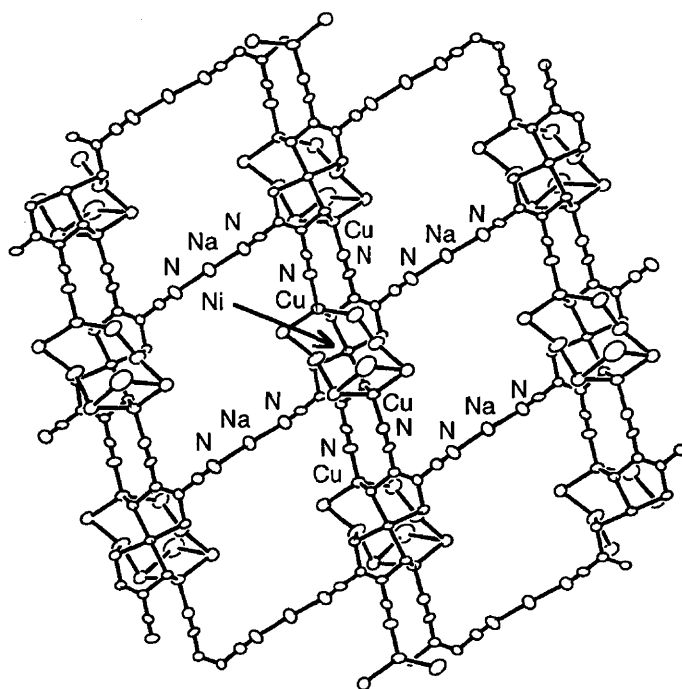


Fig. 29 2D-sheet structure of complex 12. The thf molecules are omitted for better c

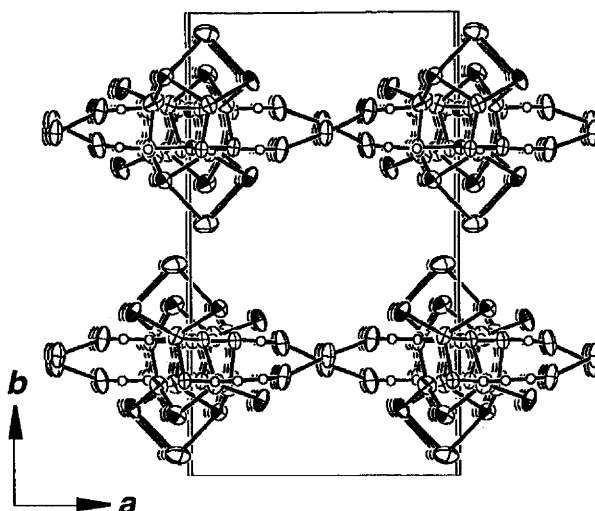


Fig. 30 Molecular packing of **12** viewed from the *c*-axis direction. The thf molecules are omitted for clarity.

Table 11. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex **12**.

bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.536(3)	I(1)-Cu(2)	2.671(3)
I(1)-Na(1)	3.253(10)	I(2)-Cu(2)	2.605(2)
I(2)-Cu(3)	2.540(2)	I(2)-Na(1)	3.359(10)
I(3)-Cu(3)	2.526(3)	I(3)-Cu(4)	2.667(3)
I(4)-Cu(1)	2.517(3)	I(4)-Cu(4)	2.584(3)
Cu(1)-Ni(1)	2.970(3)	Cu(1)-S(1)	2.357(6)
Cu(2)-S(2)	2.362(5)	Cu(2)-N(4)	2.02(1)
Cu(3)-Ni(1)	2.836(3)	Cu(3)-S(3)	2.295(6)
Cu(4)-S(4)	2.383(5)	Cu(4)-N(2)	1.99(1)
Ni(1)-S(1)	2.177(4)	Ni(1)-S(2)	2.183(4)
Ni(1)-S(3)	2.184(4)	Ni(1)-S(4)	2.187(4)
Na(2)-N(1)	2.58(2)	Na(2)-N(3)	2.52(2)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	95.65(9)	Cu(1)-I(1)-Na(1)	101.9(2)
Cu(2)-I(1)-Na(1)	83.4(2)	Cu(2)-I(2)-Cu(3)	68.04(8)
Cu(2)-I(2)-Na(1)	82.3(2)	Cu(3)-I(2)-Na(1)	79.1(2)
Cu(3)-I(3)-Cu(4)	97.52(9)	Cu(1)-I(4)-Cu(4)	67.97(8)
I(1)-Cu(1)-I(4)	128.3(1)	I(1)-Cu(1)-S(1)	112.8(1)
I(4)-Cu(1)-S(1)	108.9(1)	I(1)-Cu(2)-I(2)	111.43(9)
I(1)-Cu(2)-S(2)	107.8(1)	I(1)-Cu(2)-N(4)	105.1(4)
I(2)-Cu(2)-S(2)	119.8(1)	I(2)-Cu(2)-N(4)	106.7(4)
S(2)-Cu(2)-N(4)	104.8(4)	I(2)-Cu(3)-I(3)	116.8(1)
I(2)-Cu(3)-S(3)	117.5(1)	I(3)-Cu(3)-S(3)	120.9(1)
I(3)-Cu(4)-I(4)	111.53(10)	I(3)-Cu(4)-S(4)	106.4(1)
I(3)-Cu(4)-N(2)	107.3(4)	I(4)-Cu(4)-S(4)	116.8(1)
I(4)-Cu(4)-N(2)	109.5(4)	S(4)-Cu(4)-N(2)	104.7(5)

IV-3-4 [Na(18-crown-6)(thf)₂]₂[M(mnt)₂Cu₄I₄] (M = Ni, **13**; Pd, **14**)のモノマー錯体

錯体**12**の結晶構造中では2種類のNa⁺が存在していた。一方はCu₄I₄の八員環により捕捉されており、もう一方はmntのCN基との結合により2次元シート構造の形成に関与していた。そこで、この反応系中に18-crown-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane)を導入し、Na⁺を包接することによる構造変化を検討した。Na₂[M(mnt)₂], CuI及び18-crown-6をthf中で反応させた後、得られた単結晶のX線構造解析の結果、[Na(18-crown-6)(thf)₂]₂[M(mnt)₂Cu₄I₄] (M = Ni, **13**; Pd, **14**)の組成を有することが明らかになった。いずれの場合も結晶構造中のNa⁺は18-crown-6の内側に取り込まれポリマー形成に関与していなかった。錯体**13**の分子構造をFig.31に示した。Table 12に主な結合距離及び角度を示した。

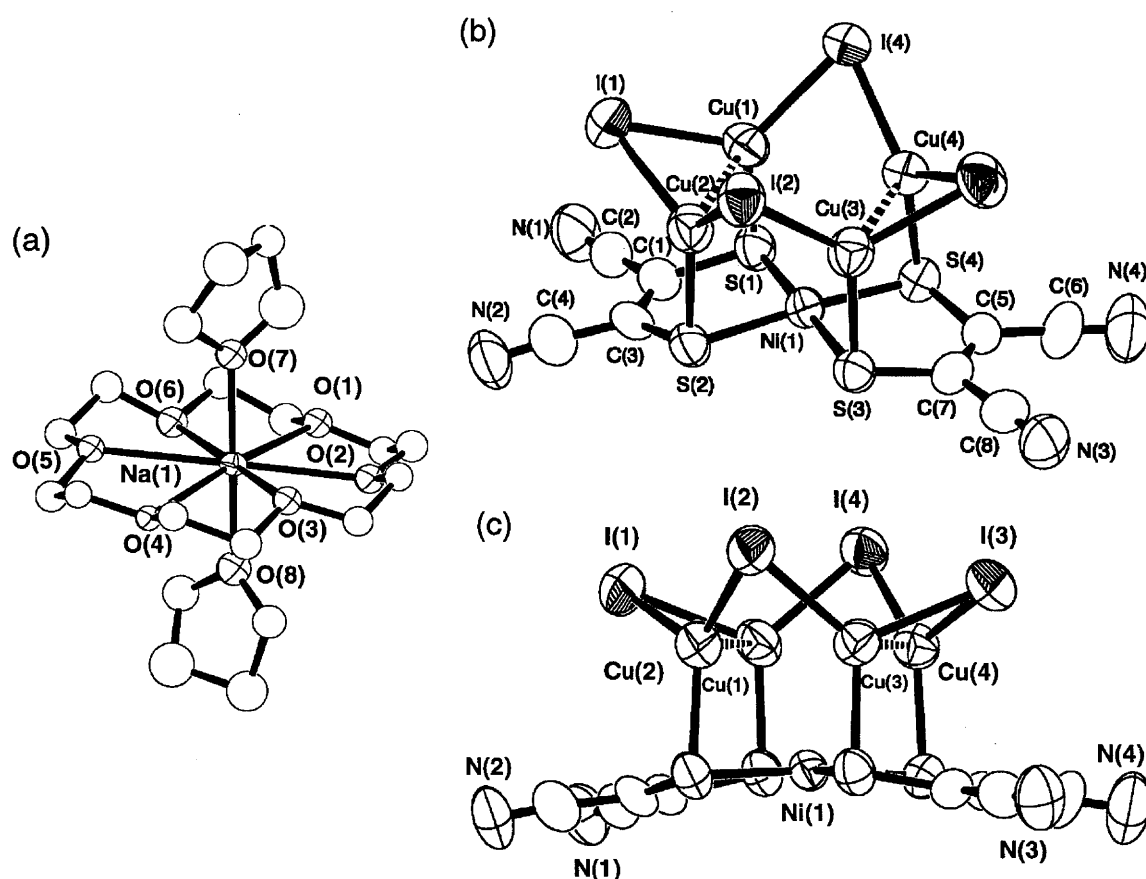


Fig. 31 (a) [Na(18-crown-6)(thf)₂]⁺ cation and (b) top and (c) side views of [Ni(mnt)₂Cu₄I₄]²⁻ anion in **13**.

Table 12. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complexes **13** and **14**.

Complex 13			
bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.582(2)	I(1)-Cu(2)	2.579(2)
I(2)-Cu(2)	2.520(2)	I(2)-Cu(3)	2.516(2)
I(3)-Cu(3)	2.594(2)	I(3)-Cu(4)	2.591(2)
I(4)-Cu(1)	2.520(2)	I(4)-Cu(4)	2.513(2)
Cu(1)•••Cu(2)	2.697(3)	Cu(1)-S(1)	2.278(4)
Cu(2)-S(2)	2.283(4)	Cu(3)•••Cu(4)	2.694(3)
Cu(3)-S(3)	2.293(4)	Cu(4)-S(4)	2.278(4)
Ni(1)-S(1)	2.169(4)	Ni(1)-S(2)	2.197(4)
Ni(1)-S(3)	2.209(4)	Ni(1)-S(4)	2.183(4)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	63.01(6)	Cu(2)-I(2)-Cu(3)	72.53(7)
Cu(3)-I(3)-Cu(4)	62.62(6)	Cu(1)-I(4)-Cu(4)	71.85(6)
I(1)-Cu(1)-I(4)	113.97(7)	I(1)-Cu(1)-S(1)	114.6(1)
I(4)-Cu(1)-S(1)	130.9(1)	I(1)-Cu(2)-I(2)	118.63(7)
I(1)-Cu(2)-S(2)	115.4(1)	I(2)-Cu(2)-S(2)	124.7(1)
I(2)-Cu(3)-I(3)	117.27(8)	I(2)-Cu(3)-S(3)	128.2(1)
I(3)-Cu(3)-S(3)	113.8(1)	I(3)-Cu(4)-I(4)	119.75(8)
I(3)-Cu(4)-S(4)	112.9(1)	I(4)-Cu(4)-S(4)	126.3(1)
Complex 14			
bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.570(2)	I(1)-Cu(2)	2.570(2)
I(2)-Cu(2)	2.498(2)	I(2)-Cu(3)	2.503(2)
I(3)-Cu(3)	2.584(2)	I(3)-Cu(4)	2.575(2)
I(4)-Cu(1)	2.504(2)	I(4)-Cu(4)	2.512(2)
Pd(1)-S(1)	2.315(4)	Pd(1)-S(2)	2.321(4)
Pd(1)-S(3)	2.303(4)	Pd(1)-S(4)	2.306(4)
Cu(1)•••Cu(2)	2.723(3)	Cu(1)-S(1)	2.290(4)
Cu(2)-S(2)	2.288(4)	Cu(3)•••Cu(4)	2.712(3)
Cu(3)-S(3)	2.294(4)	Cu(4)-S(4)	2.290(4)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	63.95(7)	Cu(2)-I(2)-Cu(3)	77.64(7)
Cu(3)-I(3)-Cu(4)	63.41(7)	Cu(1)-I(4)-Cu(4)	76.11(7)
I(1)-Cu(1)-I(4)	115.43(8)	I(1)-Cu(1)-S(1)	114.7(1)
I(4)-Cu(1)-S(1)	129.2(1)	I(1)-Cu(2)-I(2)	118.97(8)
I(1)-Cu(2)-S(2)	114.8(1)	I(2)-Cu(2)-S(2)	125.4(1)
I(2)-Cu(3)-I(3)	118.32(8)	I(2)-Cu(3)-S(3)	127.3(1)
I(3)-Cu(3)-S(3)	114.0(1)	I(3)-Cu(4)-I(4)	120.43(8)
I(3)-Cu(4)-S(4)	114.1(1)	I(4)-Cu(4)-S(4)	124.5(1)

[Ni(mnt)₂]²⁻の片側からCu₄I₄の八員環がCu-S結合(2.278(3)-2.288(3)Å)を介することによって錯体**12**と類似の骨格を形成していた。Cu₄I₄の八員環内でCu(1)•••Cu(2)及びCu(3)•••Cu(4)の距離が比較的短く、Cu•••Cu間に弱い相互作用が存在していると考えられる。Na₂[M(mnt)₂], CuI及び18-crown-6をthf中で反応させることにより得られた錯体**13**及び**14**のCu₄I₄の八員環構造は錯体**9-12**とは異なっていた。錯体**9-12**では八員環構造内の2つのCu(I)がポリマーの構築に関与しておりCu₄I₄の八員環構造は一次元鎖方向に引き伸ばされていた。しかしながら、錯体**13**及び**14**はモノマー錯体でありCu₄I₄の八員環構造に歪みは見られなかった。

IV-3-5 (Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂Cu₄I₄] (15)の1次元鎖状構造

テンプレートとしてのMS₄平面構造の立体効果を検討するために(Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂]とCuIによる合成を行った。得られた赤黒色の単結晶のX線構造解析の結果、(Bu₄N)₂[Ni(*i*-mnt)₂Cu₄I₄] (**15**)の組成を有する1次元鎖構造であることが明らかになった。錯体**15**の分子構造図をFig.32に示した。Table 13に主な結合距離及び角度を示した。(a)

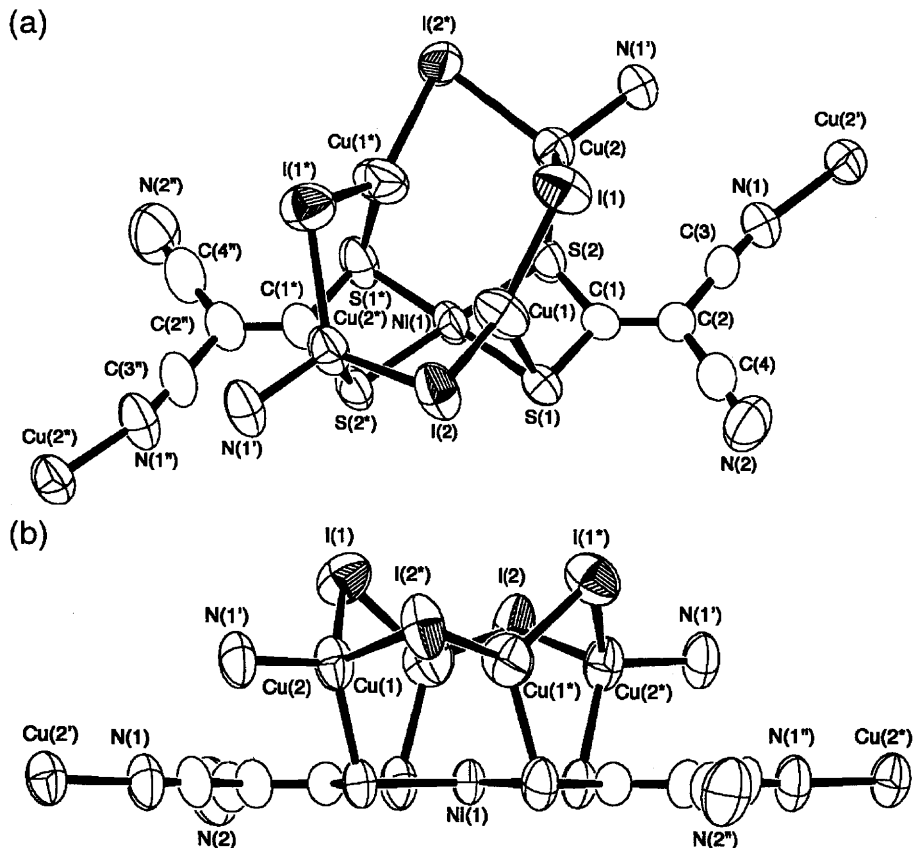


Fig. 32 (a) Top and (b) side views of ORTEP drawings of the [Ni(*i*-mnt)₂Cu₄I₄]²⁻ anion in complex **15**.

Table 13. Selected bond lengths(Å) and angles (°)for complex **15**.

bond lengths (Å)			
I(1)-Cu(1)	2.495(1)	I(1)-Cu(2)	2.626(1)
I(2)-Cu(1)	2.510(1)	I(2)-Cu(2)	2.592(1)
Cu(1)•••Ni(1)	2.927(2)	Cu(1)-S(1)	2.329(3)
Cu(2)-S(2)	2.357(2)	Cu(2)-N(2)	1.985(6)
Ni(1)-S(1)	2.210(2)	Ni(1)-S(2)	2.214(2)
bond angles (°)			
Cu(1)-I(1)-Cu(2)	77.12(5)	Cu(1)-I(2)-Cu(2)	97.36(4)
I(1)-Cu(1)-I(2)	129.58(6)	I(1)-Cu(1)-S(1)	112.14(7)
I(2)-Cu(1)-S(1)	115.01(6)	I(1)-Cu(2)-I(2)	113.42(4)
I(1)-Cu(2)-S(2)	110.01(6)	I(1)-Cu(2)-N(2)	101.1(2)
I(2)-Cu(2)-S(2)	106.93(6)	I(2)-Cu(2)-N(2)	115.1(2)
S(2)-Cu(2)-N(2)	110.3(2)		

この分子内の $[\text{Ni}(i\text{-mnt})_2]^{2-}$ は $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{2-}$ を用いて合成を行って得られた錯体**9**と類似の構造を形成していた。錯体**15**はFig.33に示したように八員環内のCu(I)が上下左右を反転した隣の分子のCN基と結合(1.985(6)Å)することによって1次元鎖を形成していた。

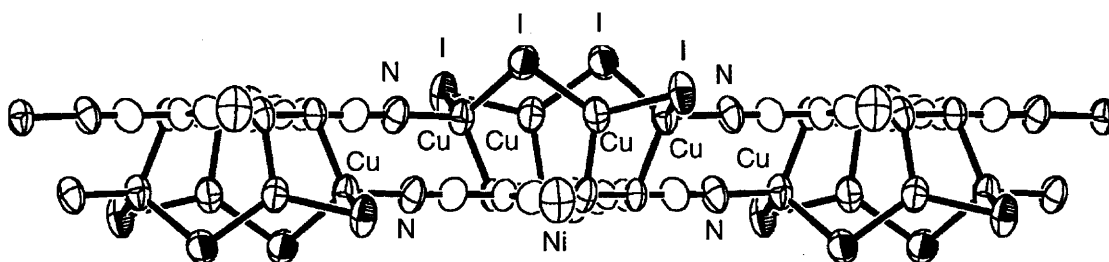


Fig. 33 View of the doubly-bridged anionic one-dimensional polymer in cc **15**.

1次元鎖間も錯体**9**と同様に互いに対カチオンである Bu_4N^+ によって隔てられており、チェーン間の相互作用は存在しなかった(Fig.34)。

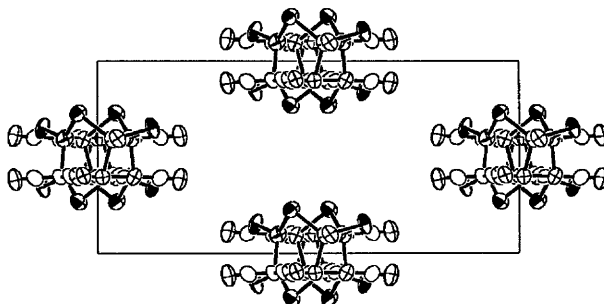


Fig. 34 Molecular packing of complex **15** viewed from the *c*-axis direction. Bu_4N^+ cations are omitted for clarity.

同様の組成を有する錯体**9**及び**15**の Cu_4I_4 の八員環構造及び一次元鎖状構造について比較検討を行った。Fig.35に錯体**9**及び**15**の Cu_4I_4 の八員環構造を示した。先ず、Cu-I間、Cu...Cu間の結合距離及び角度について比較を行ったが、ほぼ同様の値であり有意な差はなかった。次に、錯体**9**及び**15**の親錯体が一次元鎖方向に対して、どれだけの角度で構築しているかを検討した(Fig.36)。その結果、錯体**9**及び**15**の間に大きな差は見いだせなかった。しかしながら、錯体**9**及び**15**はテンプレートに用いた親錯体のS...S間の距離が異なっているにも関わらず、同様の Cu_4I_4 の八員環構造を構築していた。このことについては明確なことはわからないが、おそらく結合距離及び角度に有意な差が無くとも、多少の結合距離及び角度の差のバランスの上で成り立っているものであると考えられる。

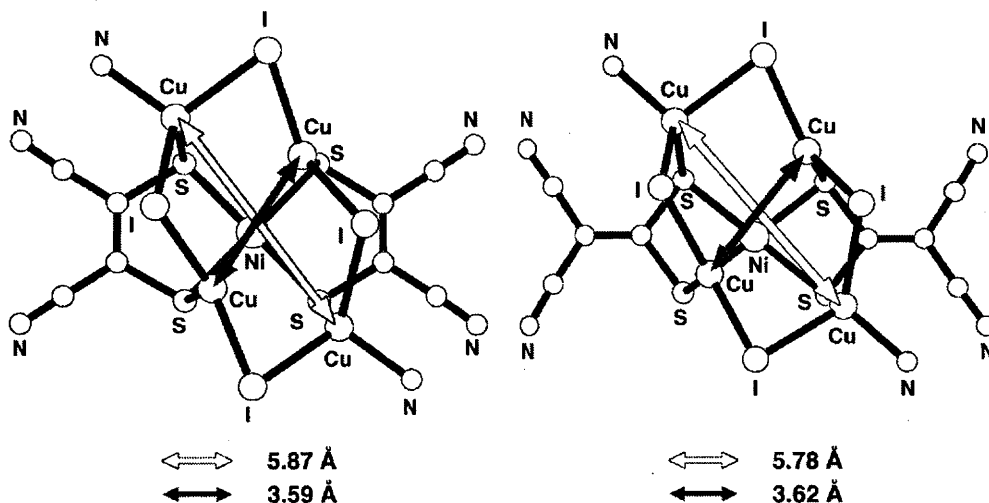


Fig. 35 Comparison with intramolecular distances of Cu...Cu in **9** (a) and **15** (b).

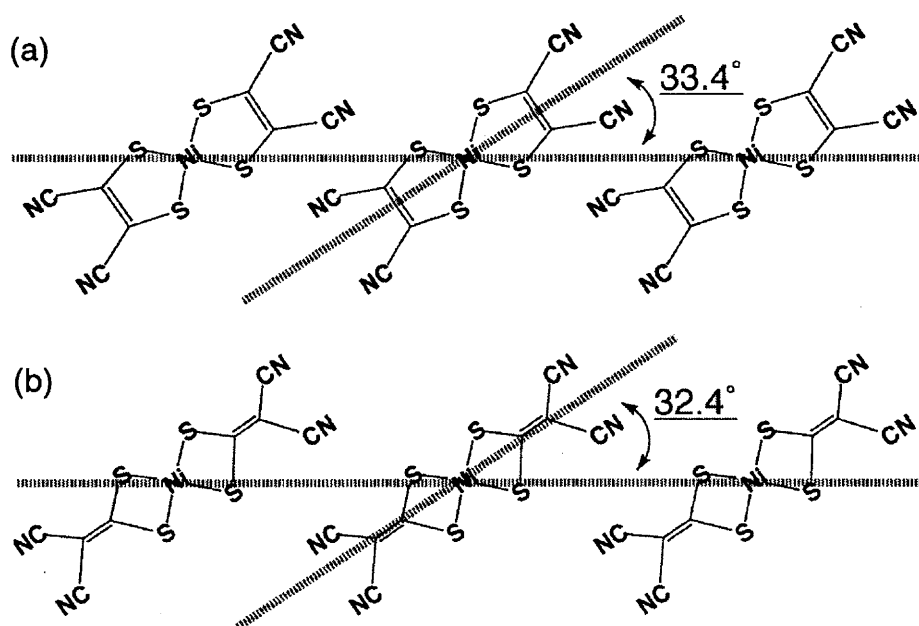


Fig. 36 Comparison with the angle of template complexes against a one-dimensional vector in **9** (a) and **15** (b).

IV-3-6 MS₄の平面構造をテンプレートとして形成されるCu₄X₄八員環

錯体**6-14**はいずれの場合もM(mnt)₂Cu₄X₄をbuilding-blockとして構築されていた。これらの錯体はthf中で[M(mnt)₂]²⁻とハロゲン化銅CuXが反応することにより、MS₄の平面構造の片側からCu-S結合を介し形成したCu₄X₄の八員環を有していた。

また、[Ni(*i*-mnt)₂]²⁻とCuIを反応させることによって得られた錯体**15**においても錯体**9, 12, 13**と類似のCu₄I₄の八員環が形成されていた。これまでに報告されている[Cu₄X₄L_n] (L = PPh₃, PEt₃, etc.)の組成を有する錯体にはFig.37に示すようなCuban型やStep型¹⁴⁻²⁶が存在するが、本研究で見出されたCu₄X₄による八員環骨核はこれらとは全く違った新しい構造である。Cu₄X₄の八員環構造形成のテンプレートとなったジチオレート部分を比較するため[Ni(mnt)₂]²⁻、[Ni(*i*-mnt)₂]²⁻及びtff (tetrathiafulvalene)の分子内S...S間の結合距離を

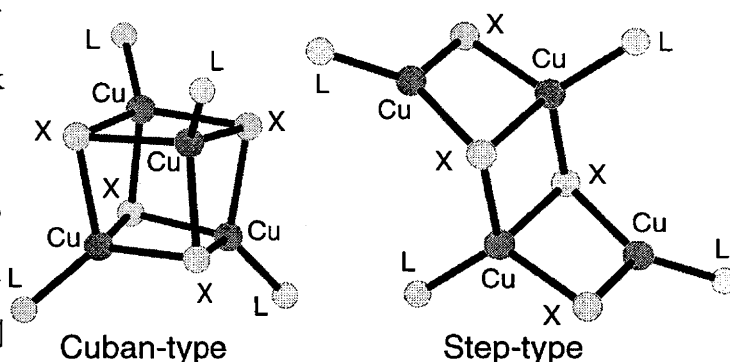


Fig. 37 Structure of known Cu₄X₄ core

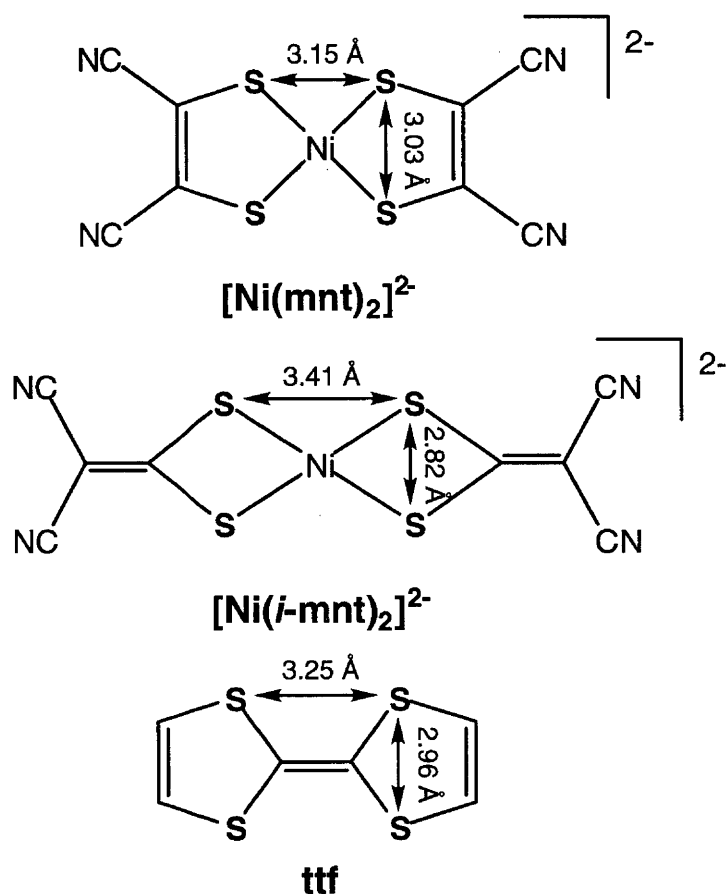


Fig. 38 Comparison of intramolecular distances of S...S in complexes [Ni(mnt)₂]²⁻, [Ni(*i*-mnt)₂]²⁻, and tff

Fig.38に示した。[Ni(mnt)₂]²⁻と[Ni(*i*-mnt)₂]²⁻はtffと比べ分子内のS...S間がちょうど中間の距離であった。しかしながら、tffとCuXによる錯体の合成では、全く反応が起これなかった。したがって、Cu₄X₄の八員環構造の形成には4つのS原子だけでなく

中心金属の存在が Cu_4X_4 のテンプレートとして重要な役割を果たしていると考えられる。

錯体**6-15**では、いずれの場合もCu-Sを介した Cu_4X_4 ($\text{X} = \text{Br}$ or I)の八員環構造を構築していた。この八員環構造を有した集積型金属錯体は他の遷移金属イオンを用いても合成を試みたが、第10族遷移金属イオンと CuX との反応でのみ構築することができた。また、第10族遷移金属イオンであっても2価を用いたときのみ単結晶が得られ、 Cu_4X_4 の八員環構造構造を明らかにすることができた。

IV-4 結論

本研究では、第10族遷移金属イオンを中心金属として持ち、両末端に4つのCN基を有するジチオレート錯体 $[M(mnt)_2]^{2-}$ 及び $[M(i-mnt)_2]^{2-}$ を架橋配位子として用い、集積型金属錯体の合成を試みた。その結果、 $(Bu_4N)_2[M(mnt)_2Cu_4X_4]$ ($(M: X) = (Ni: Br), \mathbf{6}; (Pd: Br), \mathbf{7}; (Pt: Br), \mathbf{8}; (Ni: I), \mathbf{9}; (Pd: I), \mathbf{10}; (Pt: I), \mathbf{11}$)、 $[Na_2(thf)_7Ni(mnt)_2Cu_4I_4](thf)$ ($\mathbf{12}$)、 $[Na(18-crown-6)(thf)_2]_2[M(mnt)_2Cu_4I_4]$ ($M = Ni, \mathbf{13}; Pd, \mathbf{14}$)、 $(Bu_4N)_2[Ni(i-mnt)_2Cu_4I_4]$ ($\mathbf{15}$)の10種の錯体の合成に成功し、単結晶X線構造解析によってこれらの構造を決定した。錯体 $\mathbf{6-15}$ は、いずれの場合もCu-Sを介した Cu_4X_4 ($X = Br$ or I)の八員環構造を構築していた。本研究で見いだしたハロゲン化銅による Cu_4X_4 の八員環構造は、これまでに報告されているハロゲン化銅の多核錯体と全く違った構造であった。この八員環構造を有した集積型金属錯体は第10族遷移金属の2価イオンと CuX との反応でのみ構築することができた。さらに、 Cu_4X_4 の八員環構造の形成のためのテンプレートを種々検討した結果、4つのS原子だけでなく中心金属を含んだ MS_4 の骨格の存在が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、錯体 $\mathbf{6-15}$ は合成に用いた対カチオンの違いから、モノマー錯体、一次元鎖状ポリマー、二次元シートポリマーを構築できることを見いだした。

参考文献

第I章

- 1) 北川 進, 化学総説No. 42, "無機有機ナノ複合物質", 日本化学会編, 学会出版センター, **1999**, 173.
- 2) Michael, D., Mingos, P., and May, A. S., *In The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. Shriver, D. F., Kaesz, H. D., and Adams, R. D. Ed. VCH Publishers Inc. New York. 1990.
- 3) Jicha., D. C., and Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 872.
- 4) Konno, T., Yonenobu, K., Hidaka, J., and Okamoto, K., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 861.
- 5) Allen, F. H., Kennard, O., and Taylor, R., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 146.
- 6) Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., and Taylor, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1987**, *2*, S1.
- 7) Ghilardi, C. A., Midollini, S., and Sacconi, L., *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, L431.
- 8) Ghilardi, C. A., Midollini, S., Orlandini, A., Battistoni, C., and Mattogno, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 939.
- 9) Ghilardi, C. A., Innocenti, P., Midollini, S., and Orlandini, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2209.
- 10) Carmona, E., Marin, J. M., Palma, P., Paneque, M., and Poveda, M. L., *Organometallics.*, **1985**, *4*, 2053.
- 11) Cecconi, F., Ghilardi, C. A., Midollini, S., Orlandini, A., Vacca, A., and Ramirez, J. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 773.
- 12) Werner, H., Bertleff, W., and Schubert, U., *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *43*, 199.
- 13) Cowan, R. L., Pourreau, D. B., Rheingold, A. L., Geib, S. J., and Trogler, W. C., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 259.
- 14) Fenske, D., Fleischer, H., Krautscheid, H., and Magull, J., *Z. Naturforsch.*, **1990**, *45b*, 127.
- 15) Werner, A., and Beal, E., *Ber.*, **1907**, *40*, 2103.
- 16) Werner, A., *Ber.*, **1907**, *40*, 2119.
- 17) Werner, A., *Ann.*, **1910**, 375, 1.

- 18) Werner, A., *Chem. Ber.*, **1914**, *47*, 3087.
- 19) Lloyd, B. R., Manojilovic-Muir, L., Muir, K. W., and Puddephatt, R. J., *Organometallics*, **1993**, *12*, 1231.
- 20) Braunstein, P., Luke, M. A., Tiripicchio, A., and Camellini, M. T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 768.
- 21) Puddephatt, R. J., *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2767.
- 22) Kitagawa, S., and Munakata, M., *Trends Inorg. Chem.*, **1993**, *3*.
- 23) Munakata, M, Wu, L. P., and Kuroda-Sowa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70* 1727.
- 24) Munakata, M, Wu, L. P., and Kuroda-Sowa, T., *Adv. Inorg. Chem.*, **1999**, *46*, 173.
- 25) Kondo, M., Yositomi, T., Seki, K., Matsuzaka, and H., Kitagawa, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1725.
- 26) Mori, W., Inoue, F., Nakayama, H., Takamizawa, S., and Kisita, M., *Chem., Lett.*, **1997**, 1219.
- 27) 木田茂夫, 化学総説No. 42, "伝導性低次元物質の化学", 日本化学会編, 学会出版センター, **1983**, 91.
- 28) 例えば、Caneschi, A., Gatteschi, D., Renard, J. P., Rey, P., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1976.
- 29) 例えば、Miyasaka, H., Matsumoto, N., Okawa, H., Re, N., Gallo, E., and Fliriani, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 981.
- 30) Stumpf, H. O., Ouahab, L., Pei, Y., Grandjean, D., and Kahn, O., *Science*, **1993**, *261*, 447.
- 31) Iwamura, I., Inoue, K., and Hayamizu, T., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 243.

第II章

- 1) Michael, D., Mingos, P., and May, A. S., *In The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. Shriver, D. F., Kaesz, H. D., and Adams, R. D. Ed. VCH Publishers Inc. New York. 1990.
- 2) Allen, F. H., Kennard, O., and Taylor, R., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 146.
- 3) Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., and Taylor, R.,

- J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1987**, 2, S1.
- 4) Ghilardi, C. A., Midollini, S., and Sacconi, L., *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 31, L431.
 - 5) Ghilardi, C. A., Midollini, S., Orlandini, A., Battistoni, C., and Mattocono, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 939.
 - 6) Ghilardi, C. A., Innocenti, P., Midollini, S., and Orlandini, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2209.
 - 7) Carmona, E., Marin, J. M., Palma, P., Paneque, M., and Poveda, M. L., *Organometallics.*, **1985**, 4, 2053.
 - 8) Cecconi, F., Ghilardi, C. A., Midollini, S., Orlandini, A., Vacca, A., and Ramirez, J. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 773.
 - 9) Werner, H., Bertleff, W., and Schubert, U., *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 43, 199.
 - 10) Cowan, R. L., Pourreau, D. B., Rheingold, A. L., Geib, S. J., and Trogler, W. C., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 259.
 - 11) Fenske, D., Fleischer, H., Krautscheid, H., and Magull, J., *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 127.
 - 12) Kharasch, M. S., Seyler, R. C., and Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 822.
 - 13) Ukai, T., Kawazura, H., Ishii, Y., Bonnet, J., and Ibers, J. A., *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253.
 - 14) North, A.C.T., Phillips, D. C., and Mathews, F. S., *Acta Cryst.*, **1968**, A24, 351.
 - 15) Beurskens, P. T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W. P., Garcia-Granda, S., Gould, R. O., Smits, J. M. M., and Smykalla, C. PATTY. The DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. 1992.
 - 16) Beurskens, P. T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W. P., de Gelder, R., Israel, R., and Smits, J. M. M. DIRDIF-94. The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. 1994.
 - 17) Sheldrick, G.M. SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany. 1997.
 - 18) Molecular Structure Corporation, Rigaku Corporation. teXsan. Single Crystal Structure

Analysis Software. Version 1.10. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA. Rigaku, 3-9-12 Akishima, Tokyo, Japan. 1999.

- 19) Padilla, E. M.; Yamamoto, J. H.; Jensen, C. M., *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *174*, 209.
- 20) Kokkou, S. C.; Fortier, S.; Rentzeperies, P. J.; Karagiannidis, P. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, *39*, 178.
- 21) Valle, G.; Ettore, U.; Vettori, V.; Peruzzo, V.; Plazzogna, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 815.
- 22) Goodman, B. A. and Raynor, J. B., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1970**, *13*, 135.
- 23) Bleaney, B., and Bowers, K. D., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1952**, *Ser. A214*, 451.

第三章

- 1) Miller, J. S. and Epstein, A. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **1976**, *20*, 1.
- 2) Miller, J. S. and Epstein, A. J., *J. Coord. Chem.*, **1979**, *8*, 191.
- 3) Ahmad, M. M. and Underhill, A. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1065.
- 4) Coomber, A. T., Beljonne, D., Friend, R. H., Brédas, J. L., Charlton, A., Robertson, N., Underhill, A. E., Kurmoo, M., and Day, P., *Nature*, **1996**, *380*, 144.
- 5) Munakata, M., Wu, L. P., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., and Furuichi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3305.
- 6) Munakata, M., Wu, L. P., Yamamoto, M., Kuroda-Sowa, T., and Maekawa, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3117.
- 7) Kuroda-Sowa, T., Horino, T., Yamamoto, M., Ohno, Y, Maekawa, M., and Munakata, M., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6382.
- 8) Munakata, M., Ning, G. L., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., and T., Horino, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5651.
- 9) Munakata, M., Wu, L. P., Kuroda-Sowa, T., *Adv. Inorg. Chem.*, **1999**, *46*, 173.
- 10) Billing, E., Williams, R., Bernal, I., Waters, J. H., and Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 663.
- 11) North, A.C.T., Phillips, D. C., and Mathews, F. S., *Acta Cryst.*, **1968**, *A24*, 351.
- 12) Gilmore, C. J. MITHRIL90. MITHRIL-an integrated direct methods computer program.

University of Glasgow, Scotland. 1990.

- 13) Beurskens, P. T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W. P., de Gelder, R., Israel, R., and Smits, J. M. M. DIRDIF-94. The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. 1994.
- 14) Molecular Structure Corporation, Rigaku Corporation. teXsan. Single Crystal Structure Analysis Software. Version 1.10. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA. Rigaku, 3-9-12 Akishima, Tokyo, Japan. 1999.
- 15) Schrauzer, G. N., Zhang, C., and Chadha, R. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4104.
- 16) Tuntulani, T., Muise, G., Reibenspies, J. H., and Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6279.
- 17) Ebihara, M., Tsuchiya, M., Yamada, M., Tokoro, K., and Kawamura, T. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 35.
- 18) Hirsch, K. A., Wilson, S. R., and Moore, J. S., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2960.
- 19) Hirsch, K. A., Wilson, S. R., and Moore, J. S., *Chem. Eru. J.*, **1997**, *3*, 765.
- 20) Hirsch, K. A., Venkataraman, D., Wilson, S. R., Moore, J. S., and Lee, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2199.
- 21) Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., and Sironi, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2755.
- 22) Venkataraman, D., Du, Y., Wilson, S. R., Hirsch, K. A., Zhang, P., and Moore, J. S., *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, 915.

第IV章

- 1) Billing, E., Williams, R., Bernal, I., Waters, J. H., and Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 663.
- 2) Werden, B. G., Billing, E., and Cray, H. B., *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 78.
- 3) Miller, J. S. and Epstein, A. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **1976**, *20*, 1.
- 4) Miller, J. S. and Epstein, A. J., *J. Coord. Chem.*, **1979**, *8*, 191.
- 5) Ahmad, M. M. and Underhill, A. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1065.
- 6) Coomber, A. T., Beljonne, D., Friend, R. H., Brédas, J. L., Charlton, A., Robertson,

- N., Underhill, A. E., Kurmoo, M., and Day, P., *Nature*, **1996**, 380, 144.
- 7) Ebihara, M., Tsuchiya, M., Yamada, M., Tokoro, K., and Kawamura, T. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 231, 35.
 - 8) Coucouvanis, D., Baenziger, N. C., and Johnson, S. M., *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1191.
 - 9) Hollander, F. J., Ip, Y. L., and Coucouvanis, D., *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2230.
 - 10) North, A.C.T., Phillips, D. C., and Mathews, F. S., *Acta Cryst.*, **1968**, A24, 351.
 - 11) SIR88: Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. and Viterbo, D., *J. Appl. Cryst.*, **1989**, 22, 389.
 - 12) Beurskens, P. T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W. P., de Gelder, R., Israel, R., and Smits, J. M. M. DIRDIF-94. The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. 1994.
 - 13) Molecular Structure Corporation, Rigaku Corporation. teXsan. Single Crystal Structure Analysis Software. Version 1.10. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA. Rigaku, 3-9-12 Akishima, Tokyo, Japan. 1999.
 - 14) Churchill, M. R., and Kalra, K. L., *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1427.
 - 15) Churchill, M. R., Davies, G., El-Sayed, M. A., Hutchinson, J., and Rupich, M. W., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 995.
 - 16) Barron, P. F., Dyason, J. C., Engelhardt, L. M., Healy, P. C., and White, A. H., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3766.
 - 18) Dyason, J. C., Healy, P. C., Engelhardt, L. M., Pakawatchai, C., Patrick, V. A., Raston, C. L., and White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 831.
 - 19) Ramaprabhu, S., Amstutz, N., Lucken, A. C. E., Bernardinelli, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 871.
 - 20) Churchill, M. R., and Kalra, K. L., *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1899.
 - 21) Churchill, M. R., DeBoer, B. G., and Donovan, D. J., *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 617.
 - 22) Churchill, M. R., and Rotella, F. J., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3267.
 - 23) Churchill, M. R., and Youngs, W. J., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1133.
 - 24) Toth, A., Floriani, C., Chiesi-Villa, and Guastini, C., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3897.
 - 25) Healy, P. C., L. M., Pakawatchai, V. A., Raston, Skelton, R. B. W., and White, A. H.,

J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1983**, 1905.

26) Rath, N. P., Holt, E. M., Tanimura, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2303.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり終始御指導くださいました宗像 惠教授、黒田 孝義講師、末永 勇作講師ならびに本学理工学総合研究所 前川 雅彦講師 に深く感謝いたします。

実験に御協力、御助言戴きました高本 規雅氏、三好 真介氏に謝意を表します。物理学的測定において分析化学研究室の博士前期課程の院生の諸氏に多大なご協力をいただきました。

これらの方々に心より感謝申し上げます。

平成12年1月

杉本 邦久