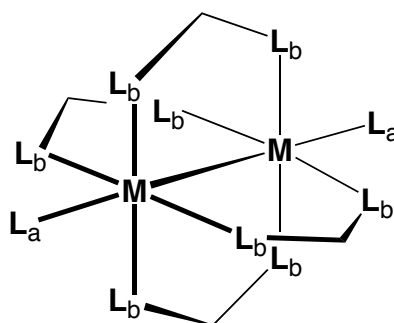


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-4. 錯体の構造と電子状態
小項目	1-4-1. 金属原子間結合をもつ錯体

概要（200字以内）

金属原子間結合を持つ錯体は、単核の金属錯体とは異なりその金属原子間結合に起因した性質を示す。ランタン型複核錯体はこの代表的な錯体の1つであり、多くの遷移金属で知られている。ここでは、ルテニウムやロジウムの錯体を中心にこの分野の研究の現状と、最新の注目すべき研究を概観する。



L_b : 架橋配位子
L_a : アクシシャル配位子

現状と最前線

金属原子間に結合を持つ化合物は、その最初の例といえるレニウム原子間に四重結合を持つ $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ が1964年に米国の F. A. Cotton らにより報告されて以来、多くの金属元素で報告されてきた。金属原子間結合に関してもっとも興味ある研究の1つは、この結合でつながった一次元鎖を作るものであるが、これに関するものは他で詳しく説明される。2つの金属原子を4つの架橋配位子が架橋したランタン型複核錯体（水車型複核錯体ともよばれる）は、4d、5dの金属元素では、その金属原子間に結合を持つものが多く知られ、その金属原子間結合をもつことに起因する特性を引き出すための研究が行われている。ここでは、金属原子間結合を持つ化合物としてもっとも基本的なランタン型複核錯体について述べる。ランタン型複核錯体は、クロム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、レニウムに関する報告例が最も多く、クロム以外の3d金属やニオブ、タンタル、イリジウムに関しての報告例は少ないか、または全く報告されていない。ロジウムとルテニウムは国内での研究例も多い。近年の研究は、特異な電子状態を有する錯体の合成や、ランタン型錯体を構成素子とした集積錯体の合成へと展開している。これらの錯体を集積させる場合にアクシシャル位と、架橋部のエカトリアル位の2種類のサイトがあり、それぞれにより集積構造の方向性と、結合した配位子を介しての電子的相互作用が制御できると考えられる。

ルテニウム錯体では、 Ru_2^{4+} や Ru_2^{5+} の酸化状態のものが不対電子をもつことから、これらの錯体のアキシャル位に種々のリンカーを結合させることにより集積させた化合物に関する磁性の研究が多くなされている。 Ru_2^{5+} ではアミジネートを架橋配位子とする錯体がスピントロニクスオーバーを示すことが近年報告されたり、アキシャル位をアセチリドでつなぎナノワイヤーを構築する等の研究が注目されるものである。さらに、 $[Ru_2(O_2CCF_3)_4]$ とTCNQF₄からなる電荷移動型の2次元ネットワーク $[Ru_2(O_2CCF_3)_4]_2TCNQF_4 \cdot 3(p\text{-xylene})$ はこの2つの化合物の酸化還元電位をチューニングした注目すべき化合物である。また、 σ -ジオキソレンを配位子とした Ru_2 錯体では、架橋のないRu-Ru結合が存在し、配位子上へかなりの不対電子密度が非局在化するなど特異な性質を示しており、この分野での新たな展開が期待される。ロジウム錯体に関してはその研究は2つに大別できる。1つはルテニウム錯体と同様にこの錯体を構成素子として、集積錯体を合成するもので、もう1つはキラルなカルボキシレートやアミデートが架橋したロジウム複核錯体を用いた不斉触媒反応である。前者の研究では、ロジウム錯体の場合、カルボン酸架橋のものは反磁性の Rh_2^{4+} の酸化状態のみが単離可能なためルテニウム錯体ほど研究例は多くない。しかし、アセトアミデート(acam)を架橋配位子とする複核錯体ではカチオン Rh_2^{5+} と中性錯体 Rh_2^{4+} の両方が単離可能なため、ハロゲン化物イオンが、3つまたは4つの金属を架橋した混合酸化状態錯体 $[Rh_2(acam)_4]_3(\mu_3\text{-Cl})_2 \cdot 4H_2O$ や $[Rh_2(acam)_4]_2(\mu_4\text{-I}) \cdot 6H_2O$ が得られることが報告されている。これらの錯体では、結晶水の状況により結晶の伝導度が大きく変化することが特筆される。モリブデンやタングステンではエカトリアル位をシュウ酸イオン等の様々な架橋配位子で連結した錯体が合成されており、架橋部にアズレンジカルボキシレートを用いた化合物ではユニット間の大きな電子的相互作用が報告されている。

金属原子間結合をもつ錯体は、金属原子間結合という金属原子が1つのユニットに複数個あることにより単核の時とは異なる構造と電子状態をもつことが出来る。これは、金属を集合させたユニットが、新たな‘金属原子’となることを意味しており、金属と配位子の組み合わせで大きな発展を見せてきた錯体化学に新たな金属原子を供給するものになりうる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
ランタン型錯体の合成法の改良, 5 d 金属元素ランタン型複核錯体の基礎的性質の研究,
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
前期遷移元素のランタン型錯体, エカトリアル位とアキシャル位の両方を使った集積構造

キーワード

金属原子間結合, ランタン型複核錯体, ロジウム, ルテニウム

(執筆者: 海老原昌弘)