

2. 研究の詳細

| | | | |
|------------------|--|------------------|--|
| プロジェクト名 | d ⁸ 金属錯体のハロゲン酸化反応における各化学種の酸化数決定 | | |
| プロジェクト期間 | 平成 27 年度 | | |
| 申請代表者 (所属講座等) | 長澤 五十六 (理科教育講座) | 共同研究者 (所属講座等) | |

1. 研究の目的

酸化的付加反応は金属錯体の触媒利用に深く関連する反応であり、その反応機構解明の研究は古くから興味を持たれてきた¹⁾。四配位平面型白金(II)錯体とハロゲンとの反応により、対応する六配位八面体型白金(IV)錯体が生成する反応は、酸化的付加反応の典型的な例である。白金(II)錯体は大きな結晶場安定化エネルギーを得られる四配位平面型を好み、それ以外の構造は稀である。しかしながら、上述の酸化的付加反応では、六配位構造を有する白金(II)錯体が反応の中間体として生成しているであろうことが予測されており、その中間体モデルとなる六配位八面体型白金(II)錯体を単離することは、反応機構の解明に重要な役割を果たす。

本研究室において、2001年にソフトなホスフィン系配位子 dmpe を有する六配位八面体型白金(II)錯体、 $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ が合成された。この錯体の白金とヨウ素間の結合距離はそれぞれ、2.811(1) Å, 2.817(1) Å であり、明確な六配位八面体構造を有する白金(II)錯体であった²⁾。

さらに近年、我々はアルシン系配位子 diars を有する $[\text{Pt}(\text{I}_3)_2(\text{diars})_2]$ (1) (Fig. 1a), $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ (2) (Fig. 1b) の合成に成功した。これらの六配位八面体型白金(II)錯体はハロゲンの酸化的付加反応の中間体であると考えられることができる貴

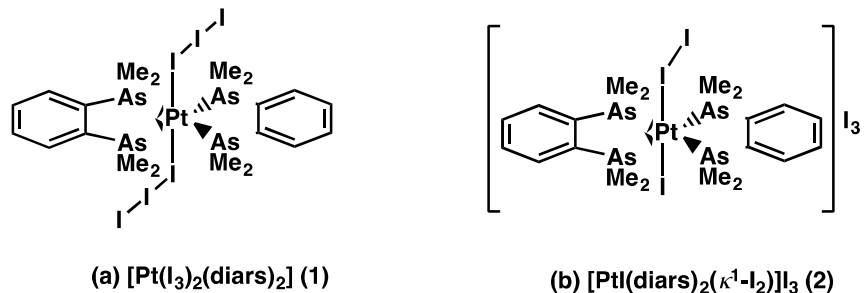
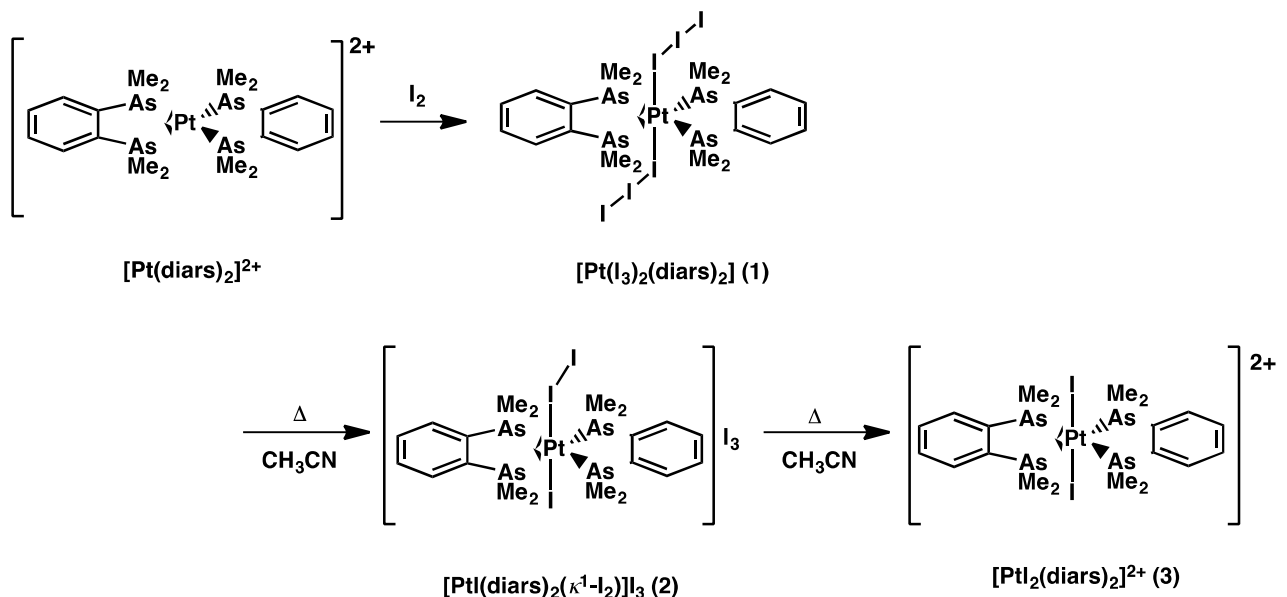


Fig. 1



Scheme 1

重な化合物である。平成 26 年度までの研究において、反応の粗生成物は異なる構造や酸化状態をもつ、いくつかの化合物が混在したものであることが明らかとなっており、粗生成物の再結晶時における加熱によってハロゲンの酸化的付加反応が Scheme 1 に示すように進行し、六配位八面体型白金(II)錯体の生成や、白金(IV)錯体の生成が進行しているものと推定した。この推定の正否を確認するためには、中間体と考えられる **1** や **2** を単離し、これらを加熱することなどにより反応が進行するかを検証しなければならない。

そこで本研究では、これら錯体の精製方法を検討し、錯体を高純度で合成することを試みた。そして得られた錯体を出発物質として、以降の酸化的付加反応がいかんして進行するかを明らかにするため実験を行った。

2. 研究の内容と計画

白金錯体 **1**, **2** の精製方法に関して、反応の粗生成物から各種錯体の特定溶媒に対する溶解性の違いを利用した精製方法を検討した。また、精製した錯体を用いて、上記 Scheme 1 に示す反応が順次進行するかどうかに関して、その反応条件の精査を行うとともに、各反応段階で生成する化学種の特定制を行うことを計画した。

以上の特定は粉末 X 線回折法、並びに単結晶 X 線構造解析法を利用して行うこととした。

3. 実施体制

本研究を進めるにあたり、平成 27 年度に本学長澤研究室に在籍した、学部 4 年生 2 名で研究チームを組織し、研究の実施にあたった。

4. 平成 27 年度実施による研究成果

上述の錯体 **1** の精製方法を確立し、上記 Scheme 1 に示す反応機構解明に取り組んだ。

[Pt(diars)₂]₂ とヨウ素との反応で得られた黒色の粗生成物の粉末 X 線回折パターン (中段)、及び低温のアセトニトリルで洗浄した化合物の粉末 X 線回折パターン (上段) を Fig. 2 に示す。下段に示した、単結晶 X 線構造解析により明らかとなっている錯体 **1** のシミュレーション結果と比較すると、粗生成物は数種の化合物の混合物であることが示唆される。この粗生成物を低温のアセトニトリルで充分洗浄してやることにより、錯体 **1** のシミュレーション結果と良く一致する生成物が得られた。すなわち、本方法で純度の高い錯体 **1** を得ることに成功した。

平成 26 年度までの研究で明らかとなったように、粗生成物を再結晶することで、上述の六配位八面体型白金(II)錯体 **1**, **2**, 及び白金(IV)錯体 **3**, **4** (Fig. 3) を合成することができた。この実験事実より Scheme 1 に示した酸化的付加反応の反応機構を推定した。この錯体 **1** は反応機構の最初期に現れる中間体であり、後の反応はこの錯体から順次進行していくと考えていた。そこで、**1** の溶液を加熱することにより錯体 **2** 以降の化合物が合成できるかを検証した。

1 をアセトニトリルに溶かし、一定時間加熱攪拌した。加熱攪拌後、室温に戻し、溶媒を常温常圧にて蒸発させ、乾燥させることにより得た化合物の粉末 X 線回折パターン

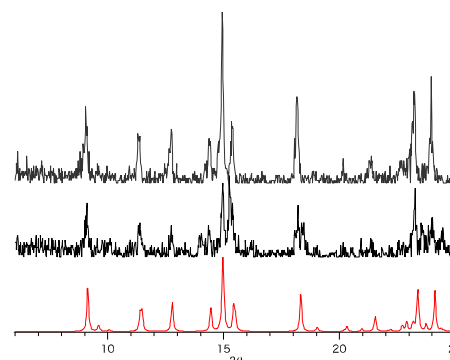


Fig. 2 XRD pattern of crude product and **1**.

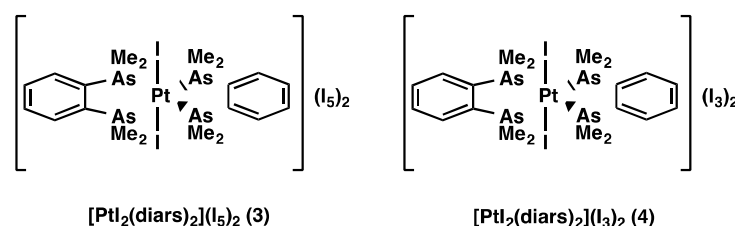


Fig. 3

ンを測定した。反応前の XRD パターンと、20 分、60 分加熱攪拌したときに得られた化合物の XRD パターンを Fig. 4 に示す。

20 分間の加熱後も、60 分間の加熱後も、加熱以前の **1** の XRD パターンとはほぼ一致しており、加熱による反応では、酸化的付加反応は進行していないと判断できる。この実験結果は、粗生成物を種々の条件で再結晶することにより、種々の白金(II)錯体や白金(IV)錯体が得られた事実と合わせて考えると、酸化的付加反応の進行には、加熱だけではなく、反応をアシストする化学種の添加が必要ではないかという推測を与える。そこで、酸化的付加反応を進行させるに必要な化学種を数種類仮定し、錯体 **1** の溶液にそれら化学種を添加し、加熱攪拌することにより酸化的付加反応が進行するかを検証した。添加した化学種は、 I_2 , Γ , H_2O , H^+ の 4 種類である。

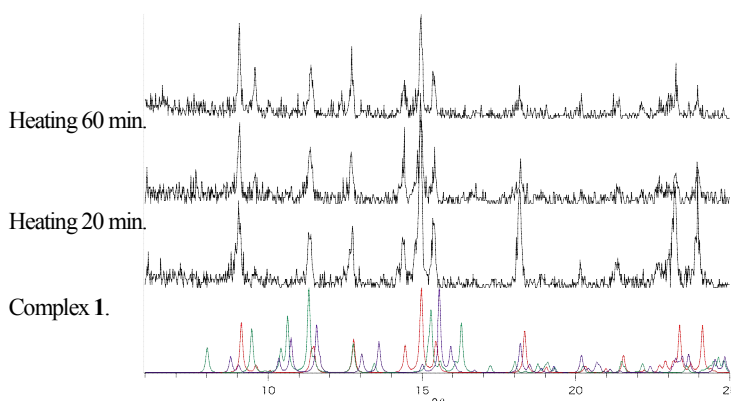


Fig. 4 XRD pattern change with time in heating acetonitrile solution of **1**.

実験は 5 mg の **1** をアセトニトリルに溶かし、それぞれの化学種を 1/10 の mol 比で添加し、反応を追跡した。反応条件は、 I_2 , Γ , H_2O の添加に関して、室温で 60 分攪拌、5 分間加熱攪拌、60 分間加熱攪拌の 3 種類の条件で行った。反応後の溶液は室温で徐々に溶媒を流去し、乾燥させた固体に関して XRD パターンの測定を行った。

反応条件が室温で 60 分攪拌のものに関しては、 I_2 , Γ , H_2O それぞれの添加では、XRD パターンに有意な変化が見られなかった。しかしながら、反応条件が 5 分間加熱攪拌、60 分間加熱攪拌のものに関しては、上記 I_2 , Γ , H_2O それぞれの添加に対しても、XRD パターンに明らかな変化が観察された。このことより、少なくとも触媒量程度のこれら化学種の添加に関しては、反応を進行させるためには加熱する必要があることが判断できる。しかしながら、得られた XRD パターンは複雑で、これまでに構造を決定している錯体のものとは異なるものが多く、いくつかの反応を除いて、生成した化学種を特定することは困難であった。また、錯体 **1** に H^+ を添加した場合は、対応する白金(IV)錯体が生成することが、単結晶 X 線構造解析の結果から明らかとなり、 H^+ のような電子受容性の化学種の添加が、酸化的付加反応を促進させるために重要な化学種ではないかと考えている。

5. 研究の今後の展望

今回の研究結果により、錯体 **1** の精製方法の確立と共に、酸化的付加反応の進行には、反応をアシストする化学種の添加が必要であることが明らかとなった。今後は、錯体 **2** の精製方法を精査し実現することと、酸化的付加反応をアシストする化学種の特定が課題として挙げられる。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成 28 年 9 月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第 66 回討論会）で報告予定である。さらに、「5. 研究の今後の展望」で述べたような研究を実行し、期待する成果を生みだしたうえで、国際誌に論文を投稿する予定である。

REFERENCES

- 1) For example: J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386.
- 2) R. Makiura, I. Nagasawa, N. Kimura, S. Ishimaru, H. Kitagawa, R. Ikeda, *Chem. Commun.* **2001**, 1642.