

2. 研究の詳細

プロジェクト名	六配位八面体型白金(II)錯体の合成法の確立		
プロジェクト期間	平成 25 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

白金(II)やパラジウム(II)イオンを有する d^8 金属錯体は、四配位平面型の配位構造を強く好み、それ以外の配位構造は極めて稀である。これは、 d^8 金属イオンは四配位平面体型構造を形成したときに、最も大きな結晶場安定化エネルギーが得られるためである。長らく、その構造が決定されている六配位八面体型白金(II)錯体の唯一の例として、 $[Pt_2(diars)_2]$ が知られてきた (Fig. 1a) ^[1]。この化合物は三級アルシン配位子である *diars* を平面配位子に持ち、配位平面のアピカル位にヨウ化物イオンが配位した、六配位八面体型構造を有する。この化合物における白金-ヨウ素間距離は 3.50 \AA と、大きな値ではあるが、その結合の存在は確かなものであることが明らかとなっている。2001 年、我々は三級ホスフィン配位子である、*dmpe* を有する白金(II)錯体とヨウ素との反応に於いて、注目すべき六配位八面体型白金(II)錯体の合成に成功した (Fig. 1b) ^[2]。この錯体はヨウ化物イオンとヨウ素分子が互いにトランスに配位し、白金-ヨウ化物イオン間の結合距離は $2.811(1) \text{ \AA}$ 、白金-ヨウ素分子間で $2.817(1) \text{ \AA}$ と、先述の *diars* 錯体のものと比べ、極めて小さな結合距離を示した。これは、この錯体が明確な六配位八面体型構造を有する、初めての白金(II)錯体の例であり、この種の化合物の系統的合成法の確立が可能であることを想起させるものである。

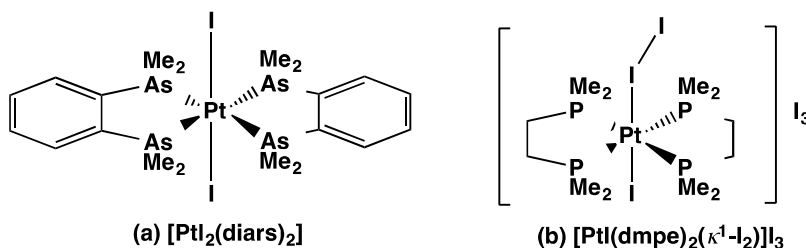


Fig. 1

このような六配位八面体型白金(II)錯体の合成法を確立し、その物性や挙動について詳細な研究を行うことは、 d^8 金属イオンの化学に新たな興味を与えることができることを意味する。我々は以下に示す配位子を合成し、六配位八面体型白金(II)錯体の合成法の確立に取り組んだ。

2. 研究の内容と計画

上記「研究の目的」で述べた六配位八面体型白金(II)錯体の系統的合成法を確立するため、Fig. 2 に示す配位子を有する白金(II)錯体の合成を計画し、実行した。六配位八面体型白金(II)錯体を合成するには、2 つの鍵となる要因を満たすことが必要と考えている。第 1 番目の要因は、錯体が強い配位子場を与えることができる平面配位子を有することであり、2 番目の要因は、この配位平面のアピカル位から、ヨウ化物イオンとヨウ素分子、ヨウ化物イオンと SO_2 というような、電子供与性、並びに電子受容性配位子が互いにトランス位から接近することである。そこで、第 1 番目の要因を満たすため、白金(II)と強い結合を作ることが知られている、リンやヒ素、及び硫黄などの配位原

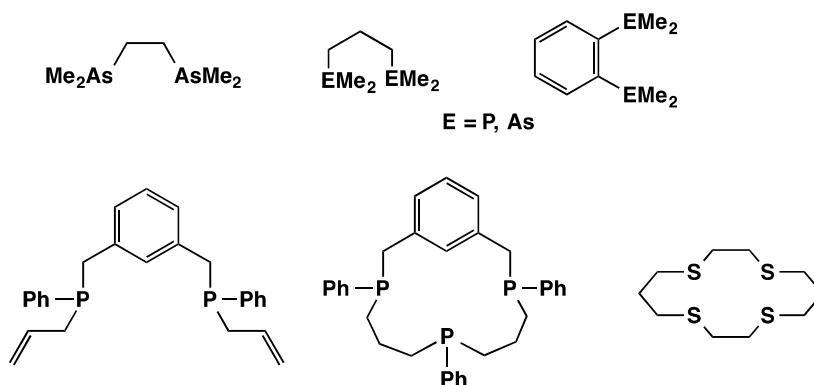


Fig. 2

子を有する配位子を合成し、それら配位子を有する四配位平面型白金(II)錯体の合成を計画した。さらに、これら四配位平面型白金(II)錯体とヨウ素とを反応させることにより、2 番目の要因を実現させ、目的とする六配位八面体型白金(II)錯体を合成しようとする計画である。

3. 実施体制

本研究を進めるにあたり、平成 25 年度に本学長澤研究室に在籍した、修士 2 年生 1 名、学部 4 年生 3 名で研究チームを組織し、研究の実施にあたった。

4. 平成 25 年度実施による研究成果

前掲の各種配位子の合成、並びにそれを有する白金(II)錯体の合成に取り組み、一定の成果を上げた。今回合成に成功した配位子、及び白金(II)錯体を Fig. 3 に示す。ここでは、特に化学的価値が高く、目的とする成果が得られた、ヒ素系配位子、diars を有する白金(II)錯体に関して、詳細に報告する。

【配位子 diars とそれを有する白金(II)錯体の合成】

ジメチルヨードアルシンと金属ナトリウムを反応させた後、ジクロロベンゼンを加えることで、三級アルシン配位子である、diars を合成した^[3]。得られた diars と $K_2[Pt(SCN)_4]$ を反応させることにより、四配位平面型白金(II)錯体である、 $[Pt(diars)_2](SCN)_2$ を得た。この四配位平面型錯体を水-エタノール混合溶媒中で、3 当量のヨウ素と反応させると、黒色の沈殿が即座に生成した。ろ過でこの黒色沈殿を単離し、熱アセトニトリルに手早く溶かした後、ろ過し、アセトニトリルに溶け残った黒色結晶 (1) と、アセトニトリル溶液から結晶化した黒色結晶 (2) の単結晶 X 線構造解析を行った。

【 $[Pt(I_3)_2(diars)_2]$ (1) の結晶構造】

上述の、熱アセトニトリルによる再結晶の実験において、アセトニトリルに溶けずに残った黒色結晶 (1) の単結晶 X 線構造解析を行った。得られた錯体の構造を Fig. 4 に示す。結晶の空間群は $P-1$, $Z=1$ であった。最終的に得られた R 値は 0.0545 であり、信頼できる解析結果であると判断できる。

得られた錯体は三級ホスフィン配位子、diars が配位し、中心金属イオンである白金(II)は特殊位置に存在しており、錯体は対称心構造を有していることが明らかとなった。本結晶には対イオンとして I_3^- イオンが存在している。注目すべきは、この I_3^- イオンの末端のヨウ素が $[Pt(diars)_2]^{2+}$ 部位の配位平面のアピカル位に位置しており、白金(II)とヨウ素との距離は、 $3.456(1) \text{ \AA}$ という値を示したことである。この値は上に述べた、長らく唯一の六配位八面体型白金(II)錯体として知られていた、 $[PtI_2(diars)_2]$ における、白金-ヨウ素間距離、 3.50 \AA と比べて小さな値である^[1]。このことは、本錯体が白金と I_3^- イオンの間に結合を有するものであると解釈でき、本錯体は新たに得られた六配

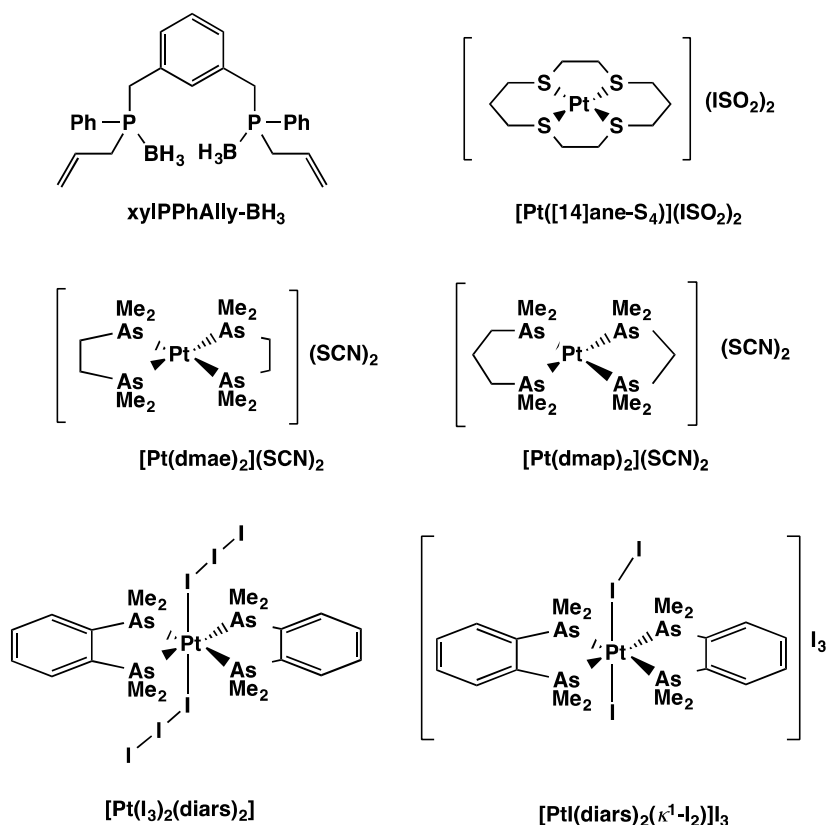


Fig. 3

位八面体型白金(II)錯体, $[\text{Pt}(\text{I}_3)_2(\text{diars})_2]$ であると結論づけられる。

【 $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ (2)の結晶構造】

もう一方の熱アセトニトリルによる再結晶にて得られた黒色結晶 (2) の単結晶 X 線構造解析結果を Fig. 5 に示す。結晶の空間群は $P-1$, $Z=2$ であった。最終的に得られた R 値は 0.0740 であり, 信頼できる解析結果であると判断できる。得られた錯体は先述の 1 と同様, 配位子 diars を有する三級アルシン錯体であった。しかしながら 1 と異なり, 白金原子は特殊位置に存在しておらず, 4つの白金-ヒ素間距離は全て独立の値を示した。注目すべき構造的特性として, ヨウ化物イオンと中性分子であるヨウ素分子が, $[\text{Pt}(\text{diars})_2]^{2+}$ 部位の配位平面

のアピカル位から, 白金に対して互いにトランスに接近し, その距離は Pt-I1 (ヨウ化物イオン) が 2.760(1) Å, Pt-I2 (ヨウ素分子) が 2.767(1) Å であった。この距離は上述の $[\text{Pt}_2(\text{diars})_2]$ における, 白金-ヨウ素間距離, 3.50 Å と比べて非常に小さな値であり, さらに $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ における白金-ヨウ化物イオン間距離, 2.811(1) Å, 白金-ヨウ素分子間距離, 2.817(1) Å と比べても, さらに小さな値となっていた^[2]。これは本錯体が明確な六配位八面体型構造を有していることを示すものであり, 2 は六配位八面体型白金(II)錯体, $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ と考えられる。

【ハロゲンの酸化的付加反応におけるモデル錯体】

これら錯体 1, 2 は, d^8 金属錯体のハロゲン酸化反応機構を解明する上で重要な意味を持つ化合物である。ある種の四配位平面型白金(II)錯体を分子状ハロゲンと反応させることにより, 対応する六配位八面体型白金(IV)錯体が得られる反応では, 分子状ハロゲンが白金に “end-on” 型で配位した中間体が存在すると予測されてきた^[4]。今回我々が行った反応は, まさに四配位平面型白金(II)錯体と分子状ヨウ素との反応であり, 白金(IV)錯体合成の方法に相当する。本反応で得られた 1, 2 は, Scheme 1 に示す, 白金(IV)錯体を最終生成物とする, ハロゲンの酸化的付加反応の中間体として考えられる。Scheme 1 に示した反応機構モデルは, それを証明する反応機構中間体が長らく得られず, それを実証することが困難であった。先掲の三級ホスフィン錯体, $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]_3$ はこの反応機構の中間体のモデルとして考えられる化合物であり, d^8 金属錯体のハロゲン酸化反応機構を解明する上で重要なモデル錯体であったが, 反応機構中における前段階のモデルとして考えられる化合物に関しては, dmpe 錯体とヨウ素との反応から単離することには成功していなかった。錯体 1, 2 のそれぞれは, まさにこの反応機構中の連続した段階の中間体モデルとして考えられる化合物である。今回得られた, 白金(II)三級アルシン錯体とヨウ素との反応の研究結果は, d^8 金属錯体のハロゲン酸化反応機構を解明する上で重要な情報を与えるものである。 d^8 金属錯体のハロゲン酸化反応は, 機能性一次元錯体の合成に関連する, 錯体化学における重要な反応である^[5]。これは錯体化学の一領域に新たな知見を与える研究成果である。

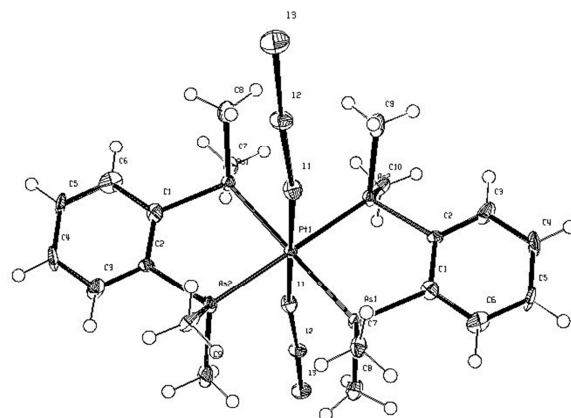


Fig. 4

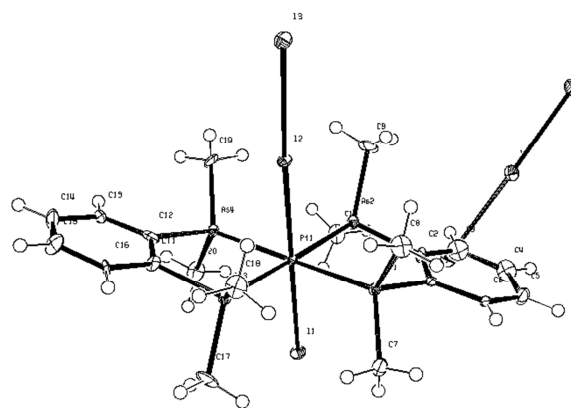
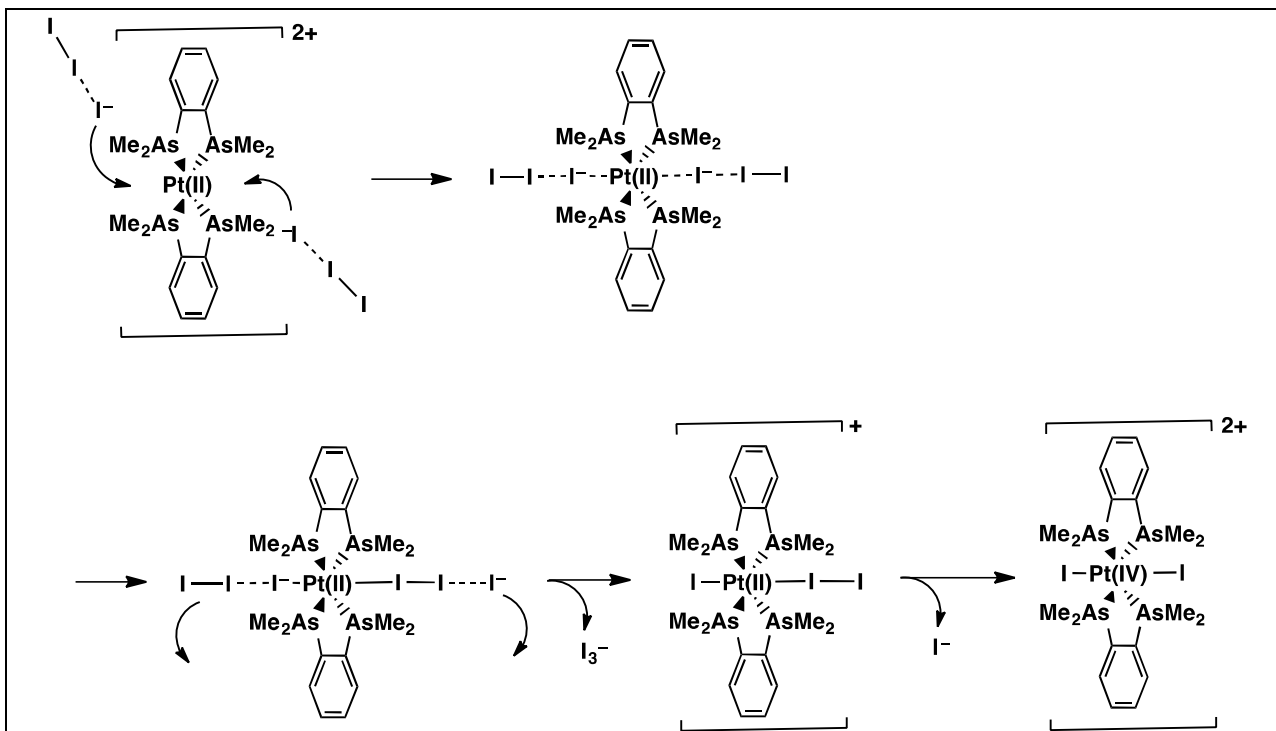


Fig. 5



Scheme 1

5. 研究の今後の展望

本研究で得られた、六配位八面体型白金(II)錯体, **1, 2** は上述のハロゲン酸化反応機構における重要なモデル錯体である。これら最も単離が難しいと考えられる六配位錯体を得られたことにより、この反応機構における出発物質から最終生成物である白金(IV)錯体まで、一連の全ての化合物の単離が実現する可能性が高くなった。今後は最終生成物である六配位八面体型白金(IV)錯体の合成とその構造解析に取り組まなければならない。また、錯体 **1, 2** の合成に関しては、非常に微妙な反応条件の調整が必要であり、これら錯体を合成するために必要な反応条件の精査を続ける必要がある。さらにこれら錯体を合成する際に使用した、出発物質の白金(II)錯体は、[Pt(diars)₂](SCN)₂ である。提案されている d⁸ 金属錯体のハロゲン酸化反応機構モデルでは、出発物質として想定している白金(II)錯体は陰イオンにハロゲン化物イオンを有する錯体、この反応に於いては [PtI₂(diars)₂] が相当する。従って、この反応機構モデルの実証をより正確なものにするためには、[PtI₂(diars)₂] を出発物質としたヨウ素との反応を行い、錯体 **1, 2** の単離が可能かどうかの検証を行う必要がある。

また、錯体 **1, 2** の単離に成功したことにより、相当する六配位八面体型白金(II)錯体、[Pt(dmpe)₂(κ¹-I₂)]I₃ との比較検討が可能となる。しかしながら、より詳細で正確な検討を行うためには、Fig. 6 に示すように、三級ホスフィン錯体では dmpe 錯体だけでなく diphos 錯体を、三級アルシン錯体では diars 錯体だけではなく、dmae 錯体を有する六配位八面体型白金(II)錯体を新たに合成する必要がある。すでに合成している四配位平面型白金(II)dmae 錯体とヨウ素との反応、そして新たに四配位平面型白金(II)diphos 錯体を合成し、その錯体とヨウ素との反応を行う必要がある。

さらに、錯体 **1, 2** は白金(II)錯体であることを確信しているが、それは過去に合成した六配位八面体型白金(II)錯体、[Pt(dmpe)₂(κ¹-I₂)]I₃ との類似性から判断したものである。中心金属イオンの白金の酸化数を正確に決定するためには、X 線光電子スペクトルの測定が有効であるが、本学が有しない大型測定装置である。他大学の協力者を求め、必要な測定を行っていく必要がある。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成 26 年 9 月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第 64 回討論会）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] C. M. Harris, R. S. Nyholm, D. J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4379; N. C. Stephenson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 791.
- [2] R. Makiura, I. Nagasawa, N. Kimura, S. Ishimaru, H. Kitagawa, R. Ikeda, *Chem. Commun.*, 2001, 1642.
- [3] J. Chatt, G. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1939, 610; R. D. Feltham, A. Kasenally, R. S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **7**, 285.
- [4] For example; A. J. Poë, D. H. Vaughan, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, **2**, 159.
- [5] For example; S. Takaishi, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, H. Ito, S. Kuroda, T. Takami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3171.

○本報告書は、本学ホームページを通じて学内外に公開いたします。

○本経費により作成された成果物や資料等については、必ず全て添付願います。