

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機構の解明に関する研究		
プロジェクト期間	平成 26 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

d⁸金属イオンである白金(II)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む。また、このとき d_{z²}軌道に電子を持つためアピカル位方向からの配位が難しく、四配位平面型以外の構造は極めて稀である。

白金(II)で六配位八面体型の配位構造をとる錯体として知られているものに[PtI₂(diars)₂] (Fig. 1a)がある。この錯体における白金(II)とヨウ化物イオン間の結合距離は 3.50 Å であった。この値は、比較的長いものではあるが、分光化学的なデータから結合の存在が証明されている¹⁾。

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、[PtI(dmpe)₂(κ¹-I₂)]₃ (Fig. 1b)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、過去の報告例である [PtI₂(diars)₂] と比較して、より明確に六配位八面体を有すると言えるものであった²⁾。

さらに昨年、我々はアルシン系配位子 diars を有する [Pt(I₃)₂(diars)₂] (Fig. 2a), [PtI(diars)₂(κ¹-I₂)]₃ (Fig. 2b)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。

昨年の研究において、熱アセトニトリルを用いてろ過を行った際に残留物として得られたものが [Pt(I₃)₂(diars)₂] であり、ろ液からの再結晶によって得られたのが [PtI(diars)₂(κ¹-I₂)]₃ であったため、加熱により、ヨウ素によるハロゲンの酸化的付加反応が進んだのではないかと考えられる。

しかし、これらの中間体モデルとなる錯体の合成についてはその反応条件を精査していく必要がある。特に、昨年の研究においては粉末 X 線回析パターン測定を行っておらず、得られた化合物全体の種類を把握できていなかった。そこで本研究では、これら錯体の合成方法について、温度や濃度、溶媒の種類や反応時間等について精査することと、反応経路において、どの段階でどのような種類の化合物が生成しているのかを明らかにすることを目的とし、実験に取り組んだ。

2. 研究の内容と計画

ヒ素系配位子である diars を有する白金錯体に関して下記 Scheme 1 に示す反応を行い、反応経路の特定と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に取り組んだ。

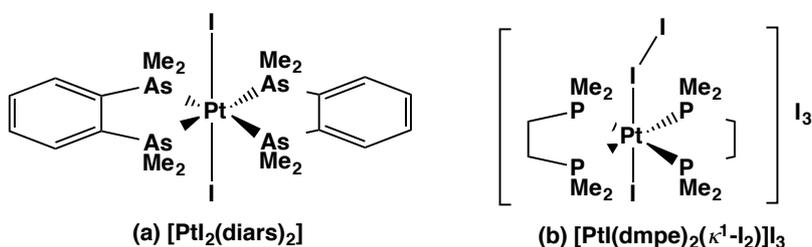


Fig. 1

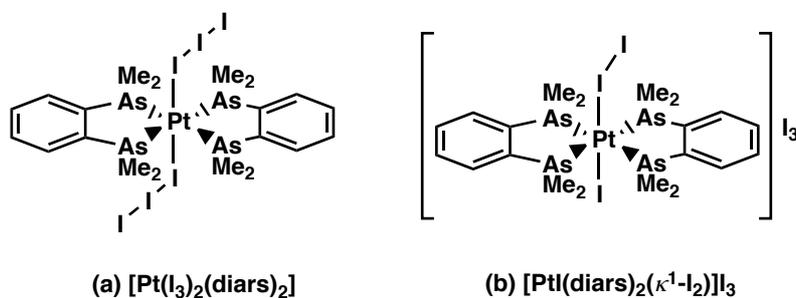
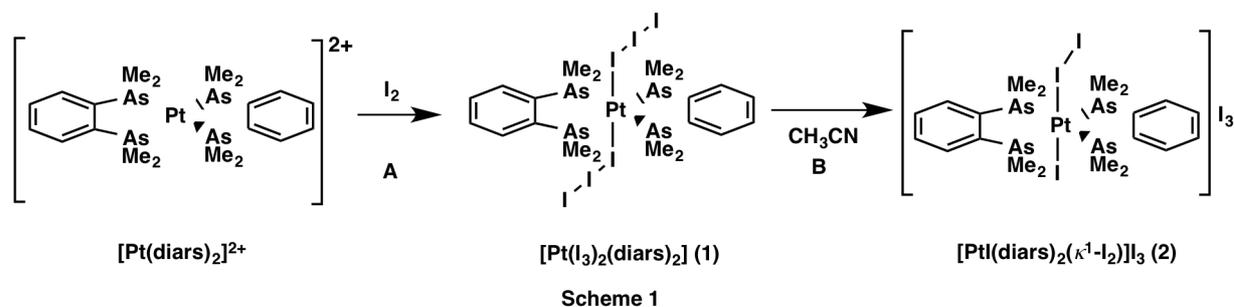


Fig. 2

白金(II)錯体の出発物質として、 $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ を使用するとともに、より反応機構モデルに沿った形でハロゲンの酸化的付加反応のメカニズムを明らかにしていくために、出発物質を $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ とし、ハロゲンの酸化的付加反応の中間体を得ることを試みた。また、最終的に得られるとされる白金(IV)錯体を得ることを目標とした。

さらに、ホスフィン系配位子 *dmpe* を有する白金(II)錯体を用い、そのハロゲン酸化反応機構の解明に繋がる金属錯体の合成と構造決定に取り組んだ。



3. 実施体制

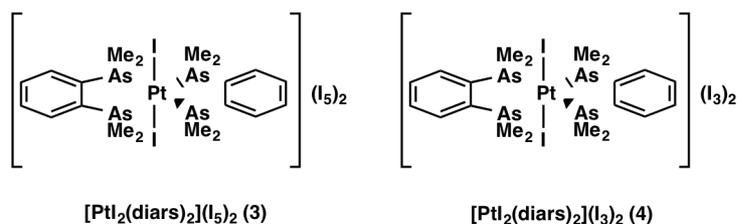
本研究を進めるにあたり、平成26年度に本学長澤研究室に在籍した、学部4年生2名で研究チームを組織し、研究の実施にあたった。

4. 平成26年度実施による研究成果

上述の Scheme 1 に示す反応機構解明に取り組み、一定の成果を上げた。今回、特にまとまった成果が得られた、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。

Scheme 1 に示す反応では、ヨウ素との反応時の条件 A (白金(II)錯体の種類, ヨウ素量など) と再結晶時の条件 B (溶媒の種類, 加熱条件など) が、生成する化学種の種類や収率に大きな影響を与えることが推測される。

本研究では、最適な条件 A を求めるため、白金(II)錯体の出発物質を $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ と $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ を用いて行い、それぞれと反



応させるに最適なヨウ素の量を求めた。また、最適な条件 B を求めるため、種々の温度で再結晶した溶液から析出する化学種の特定制を行った。今回新たに生成を確認し、その構造を特定した白金(IV)錯体を Fig. 3 に示す。出発物質に $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ を用い、ヨウ素と反応させることで得られた黒色の粗生成物をアセトニトリルから再結晶することで、錯体 3 と錯体 4 を得た。単結晶 X 線構造解析によって、それらの構造を決定することに成功した。得られた錯体 3 の構造を Fig. 4 に、錯体 4 の構造を Fig. 5 に示す。

錯体 3 において、中心原子である白金は特殊位置に存在し、錯体部位は対称心構造を有していることがわかる。錯体 3 の白金と配位子 *diars* のヒ素の結合距離はそれぞれ 2.4341(5) Å, 2.4404(5) Å であり、白金(II)*diars* 錯体のそれと比べ、大きな値を示し、また報告された六配位八面体型白金(II)錯体 2 と比較しても、やや大きな値を示した。白金とヨウ素との距離は 2.7049(3) Å であり、明確な結合の存在を示している。したがって、錯体 3 は六配位八面体型の配位構造を有している。結晶中には、 I_5^- イオンがカウンターアニオンとして存在しており、錯体

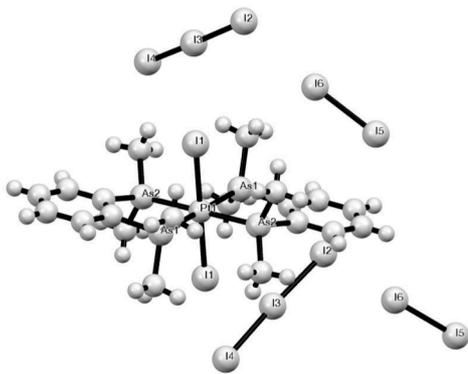


Fig. 4

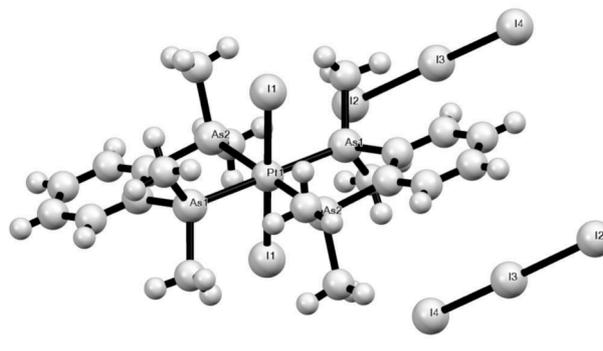


Fig. 5

3における白金の酸化数は四価だと考えられる。白金と配位原子間の距離は、白金(IV)錯体の示す結合距離と同様の範囲の値を示しており、白金がヨウ素により二価から四価へと酸化され、 d^6 の電子構造を有する六配位八面体型白金(IV)錯体が生成したと考えられる。

錯体**4**の白金と配位子 diars のヒ素の結合距離はそれぞれ 2.442 (1) Å, 2.451 (1) Å であり、錯体**3**とほぼ同じ値を示した。また、この錯体中の白金とヨウ素のそれぞれの距離がどちらも 2.699(1) Å であり、錯体**4**は六配位八面体型構造を有している。結晶中には、 I_3^- イオンがカウンターアニオンとして存在しており、錯体**4**は**3**と同様、六配位八面体型白金(IV)錯体であり、カウンターアニオンが異なる結晶であることがわかる。

次に、出発物質に $[PtI_2(diars)_2]$ を用い、ヨウ素と反応させることで得られた黒色の粗生成物をアセトニトリルから再結晶することで、錯体**1**, **2**および**4**を得た。

これらのことから、ヨウ素の添加量によって、種々のポリヨウ化物イオンをカウンターアニオンに有する化学種が生成する可能性が明らかとなった。では、反応の初期段階に於いて、どのような生成物が得られているのであろうか。これを明らかにするため、粉末X線回析パターンを測定した。

Fig. 6 に示した図は、 $[PtI_2(diars)_2]$ とヨウ素の反応により得られた黒色粉末、並びにアセトニトリルから室温で再結晶したもの、1分間加熱したのから得られた固体に関する粉末X線回析パターンを示したものである。

これらを、単結晶X線構造解析に成功した化合物に関する解析結果を基にシミュレートしたパウダーパターンと比較した。粗結晶の段階では、 2θ が 15° 付近に特徴的な3本のピークが観測された。これはシミュレートしたものと照らし合わせたところ、錯体**1**由来であると推測される。この結果は、昨年の研究で予測した、反応の初期段階では I_3^- イオンが白金(II)に配位した六配位八面体型錯体が形成されるという考察を支持する結果である。

しかしながら、この粗生成物は、錯体**2**や錯体**4**が少量混在しているのではないかと考えられるピークを与えた。

この粗生成物を常温アセトニトリルで抽出した溶液から結晶化した固体は、錯体**4**が主生成物で副生成物

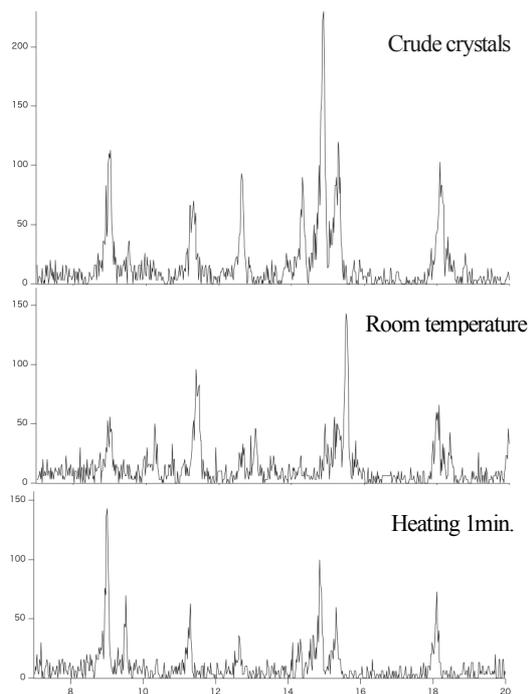


Fig. 6

として錯体 **1** が混在していると考えられるピークを与えた。これは、この溶液から得られた結晶から **4** の単結晶 X 線構造解析に成功した事実と整合性がある結果である。この溶液から得られた化学種の主生成物が錯体 **4** であった理由は、錯体 **1** に対して、錯体 **4** の常温アセトニトリルへの溶解度が高かったことが原因だと考えている。この考察は、粗生成物を常温アセトニトリルに溶かした残渣のパウダーパターンが、ほぼ純粋な錯体 **1** のパターンであったことから支持される。

粗生成物を熱アセトニトリルで再結晶を行った場合には、得られた固体のパウダーパターンは、シミュレートしたものと照らし合わせたところ、錯体 **4** と錯体 **2** が混在していると考えられるパターンを与えた。これは、粗生成物に混在していた錯体 **4** が他の錯体に比べて溶解度が高かったことだけでなく、加熱により、錯体 **1** から錯体 **2** への反応が進行したことによるものであろうと推察している。

以上のことより、今回得られた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ったと考えられる。しかし、再結晶時における加熱などで、生成固体のピークが顕著に変化していることから、加熱によってハロゲンの酸化的付加反応が進行し、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と考えられる。

5. 研究の今後の展望

今回の研究結果により、反応の第1段階である粗生成物が白金(II)錯体、及び白金(IV)錯体の混合物である可能性を明らかにするとともに、系中に存在する生成物の構造を特定することに成功した。今後は、各化合物の生成方法をより精査し実現することと、それぞれの純粋な化合物を単離した後に、加熱による化学変化の詳細を検討することが課題として挙げられる。

また、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性が生じる。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。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成27年9月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第65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.

○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。