

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21550071

研究課題名（和文）金属→配位子逆供与のメスバウアー分光学的研究

研究課題名（英文）Mössbauer Spectroscopic Study on Metal→Ligand Interaction

研究代表者

高橋 正 (TAKAHASHI MASASHI)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：30171523

研究成果の概要（和文）：金属錯体における金属原子から配位原子への M→L 相互作用について、メスバウアー分光学的な立場から知見を得る目的で、ホスフィノボランの金(I)錯体とエクアトリアル位に金(I)フラグメントが結合したスチボランの研究を行なった。P/B 配位のホスフィノボラン金錯体では Au→B の相互作用は弱かった。三方両錐構造のスチボランの赤道面に Au(I)フラグメントが配位した錯体では、Sb–Au 間の電子密度が Sb–C よりも高くなっていた。

研究成果の概要（英文）：Mössbauer spectroscopy is applied to the phosphinobrane gold(I) complex having Au→B interaction and stiborane bonded by AuL fragments to obtain experimental insights on the M→L bond. <sup>197</sup>Au Mössbauer spectra suggest the weak Au→B interactions in diphosphinobrane complexes and no significant interaction in monophosphino complex. <sup>121</sup>Sb Mössbauer spectrum clearly indicates the considerable electron density at Sb–Au bond in the equatorial plane of the stiborane. Crystal structure determination of a stiborane with Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is also done.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：理学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

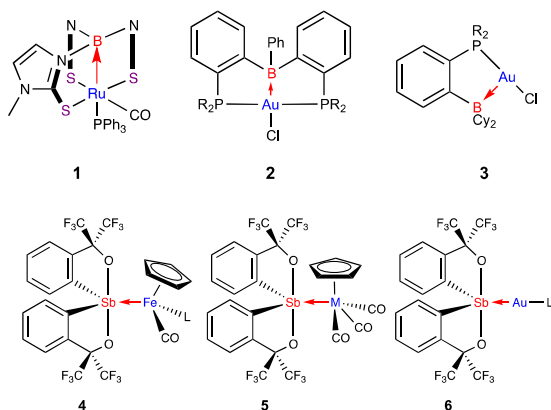
キーワード：有機金属化学，化学結合，逆供与結合，メスバウアー分光学

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属における金属-配位子結合は、M←L (L=2電子供与体) または M-X (L=1電子供与体が普通である。しかしながら配位にルイス酸点が含まれれば M→Z (Z=電子受容体) 結合も可能である。このような配位子は Z型配位子 (Z型とは zero valence に由来) として、最近注目されている。M→Z 相互作用は古くは Cl(OC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru→SO<sub>2</sub>や

(OC)<sub>2</sub>CpFe→EPh<sub>3</sub> (E=Al, Ga, In) で報告されている。しかしながら本格的に注目されたのは、1999年の Hill らによる Ru→B 結合をもつ κ<sup>4</sup>-S,S',S'',B-ルテナボラトラン錯体 **1** の合成以降である。その後ホスフィノボラン (R<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>BR'<sub>3-n</sub> を配位子とする錯体が次々と報告された。その結果 M→B 結合を持つ錯体は M=Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au について知られるようになった。

これらの化合物においてM→B相互作用が存在することは主として、DFT 計算から行われてきた。実験的な立場から本研究代表者は Bourissou 教授と共同してビスホスフィノボランの金錯体 **2-Cy**, **2-Ph** の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー測定を行ない、電子状態を検討した。この化合物のメスバウアースペクトルからは Au(I)錯体の範疇にあることがわかった。



$^{197}\text{Au}$  メスバウアーパラメータは配位原子の供与能をよく反映することが知られている。M→B 結合をもつ金錯体のメスバウアーパラメータはホスフィン錯体から予想されるよりも小さく、それが M→B 相互作用によるものなのか、平面 4 配位を取るためなのかは、残念ながら判断ができなかった。

## 2. 研究の目的

メスバウアー分光法は対象とする原子の電子状態をよく反映するので、M→Z 相互作用についての有用な知見を与えることが期待できる。そこでホスフィノボランの金錯体についての研究事例を多く集めて、M→B 相互作用についてメスバウアー分光法から検討することを第 1 の目的とした。そのためにモノホスフィノボラン錯体 **3-<sup>i</sup>Pr** を取り上げた。また研究を進めるうちにホスフィノボラン類は不安定で扱いが難しく、メスバウアー測定に必要な量の錯体の合成が大変なことが分かってきたので、新たにアミノボラン配位子の合成を試みた。当初の研究計画では、 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトルからだけでなく、 $^{193}\text{Ir}$  メスバウアースペクトルからも検討することを計画した。しかしながら 2011 年 3 月以降研究用原子炉が停止したままで、メスバウアー線源を作製することができず、この部分の研究は進まなかった。

第 3 周期以降の p ブロック元素はしばしば原子価拡張を行なうときにルイス酸点として挙動する。このことを考えると有機金属フラグメントをもつ超原子価化合物における E-M 結合においても、E←M 相互作用の存在が示唆される。実際ごく最近パラダスタナトランやメタラシラトランなどが報告された。

そこで三方両錐型超原子価アンチモンのエクアトリアル位に有機金フラグメントを配位した化合物 **6** について、 $^{121}\text{Sb}$  メスバウアー分光法から研究することにした。研究の対象にはヘキサフルオロクミルアルコールが配位したスチボランを取り上げた。この系については、我々は既に有機 Fe, Ru, Cr, Mo, W フラグメントが配位した化合物 **4, 5** についての知見を得ており、これらの先行データとの比較を視野に入れて行なった。

## 3. 研究の方法

### (1) ホスフィノボラン金錯体

錯体の合成は文献記載の方法を一部改良しながら行なった。 $^{197}\text{Au}$  メスバウアー測定用の線源は(独)日本原子力研究開発機構の研究炉を用いて作製した。スペクトルの測定は現有の装置を用いて、20 K で行なった。スペクトルの解析は MossWin を用いた。

### (2) 有機金フラグメントを持つスチボラン

有機金フラグメント AuL として L の供与能が異なる Au(SMe<sub>2</sub>), AuPPh<sub>3</sub>, Au(<sup>i</sup>Pr-NHC) を対象に進めた。単結晶が得られた化合物については、150 K で X 線構造解析を行なった。 $^{121}\text{Sb}$  メスバウアー測定は 12 K で現有の機器を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### (1) ホスフィノボラン金錯体

12 K で測定したモノホスフィノボラン錯体 **3-<sup>i</sup>Pr** の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトルを図 1 に示す。比較的大きな四極分裂を持ったスペクトルが得られ、メスバウアーパラメータは次の通りであった。異性体シフト(金属金基準)  $\delta = 4.35$ , 四極分裂  $\Delta = 7.84$ , 線幅  $\Gamma_{\text{exp}, 1} = 2.17$ ,  $\Gamma_{\text{exp}, 2} = 1.96 \text{ mm s}^{-1}$ 。

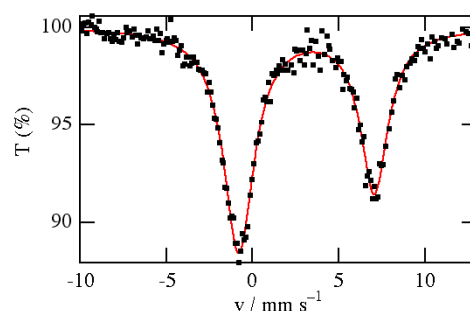


図 1 **3-<sup>i</sup>Pr** の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

$^{197}\text{Au}$  において  $\delta$  と  $\Delta$  の関係は酸化数や配位原子を敏感に反映することが知られている。図 2 に Au(I) 化合物について  $\delta$  と  $\Delta$  の関係を示した。図 2 では配位原子の組合わせが分かるように示している。今回測定した **3-<sup>i</sup>Pr** のパラメータは P, Cl 配位化合物の領域に属し、Au→B の影響はパラメータに表れていないことがわかった。これは分子構造に基づいて考

えると、合理的である。Bontemps らによる X 線構造解析の結果は Au-B = 2.903 Å, P-Au-B = 75.62°, P-Au-Cl = 176.94° であり, Au → B 相互作用は弱く、本質的に 2 配位金(I)化合物と見なせる。メスバウアースペクトルはこのことを反映していると結論できる。

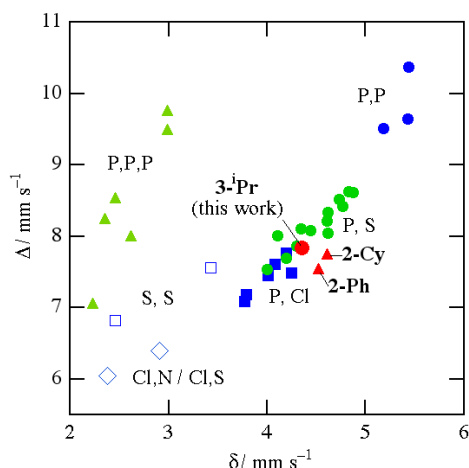


図2 金(I)化合物における $\delta$ と $\Delta$ の関係

図2には以前の研究で得た **2-Cy** と **2-Ph** の値も載せている。比較対象となる 4 配位金(I)錯体が知られていないため議論が進んでいなかったため、今回再検討してみた。2 配位金(I)錯体の $\delta$ と $\Delta$ について、配位子による寄与に関して加減性があることが知られている。これらは partial isomer shift (部分異性体シフト) および partial quadrupole splitting (部分四極分裂, PQS) として値が知られている。点電荷モデルによると、同一配位子について平面 4 配位のとときの PQS は直線 2 配位のとときの 1/2 になることが分かっている。平面 4 配位金(I)錯体は今のところ知られていないが、上記のような仮定で、 $\Delta$ を計算してみると **2-Cy** で  $P_2Cl$  からの寄与は  $2.59 \times 2 + 1.57 = 6.75 \text{ mm s}^{-1}$ , **2-Ph** では  $6.33 \text{ mm s}^{-1}$  となる。実測値はそれぞれ 7.73,  $7.52 \text{ mm s}^{-1}$  なので、Au → B の寄与はおおよそ  $1 \text{ mm s}^{-1}$  と見積ることができる。このことは Au → B 相互作用による電子移動は、 $Au \leftarrow X$  ( $X =$  ハロゲン化物イオン) と同程度で、大きくないことを示唆している。

**3-Pr** のメスバウアー測定の結果は Au → B 相互作用はそれほど強くないため、複数のドナー性配位子を空間的に配置し、その上で適切な位置にルイス酸点が配置しなければ安定な Au → B 相互作用を作り出せないことを示唆している。モノホスフィノボランを使って Pd 錯体の合成を試みたが、得ることはできなかった。原因は Pd → B 相互作用が強くない、P, B キレート環が安定化できないためと考えられた。**3-Pr** の合成に際してホスフィノボランは不安定で扱いにくく、リン原子の大きさが

P, B キレート環形成には少し大きく見えたので、ジアルキルホスフィノフェニル基の代わりにジメチルアミノフェニル基をもつ新規ボランの合成を試みた。しかしながら研究期間内に合成することはできなかった。

## (2) 有機金フラグメントを持つスチボラン

本研究では Au フラグメントが  $AuSMe_2$  (**6-SMe<sub>2</sub>**) と  $Au(PPh_3)_2$  (**6-PPh<sub>3</sub>**) のスチボランを得ることができた。**6-SMe<sub>2</sub>** は  $[Rf_2Sb](NEt_4)$  と  $ClAuSMe_2$  を THF 中、室温で 15 時間反応させることで得た。 $^1H$  および  $^{19}F$  NMR により同定した。**6-PPh<sub>3</sub>** は  $[Rf_2Sb]Na$  と  $ClAuPPh_3$  を THF 中、 $50^\circ C$  で 1 h 反応させて得た。 $^{19}F$  NMR から目的物の生成を確認した。 $^1H$  NMR では Ph 基のプロトンと Rf 基のプロトンが重なって同定が難しく、当初  $Rf_2SbAuPPh_3$  と考えていたが、X 線構造解析の結果  $Rf_2SbAu(PPh_3)_2$  であることが分かった。これは明らかに  $ClAuPPh_3$  の分解を伴うことを示しているため、フリーの  $PPh_3$  を加えてみたが、著しい収率の向上はなかった。

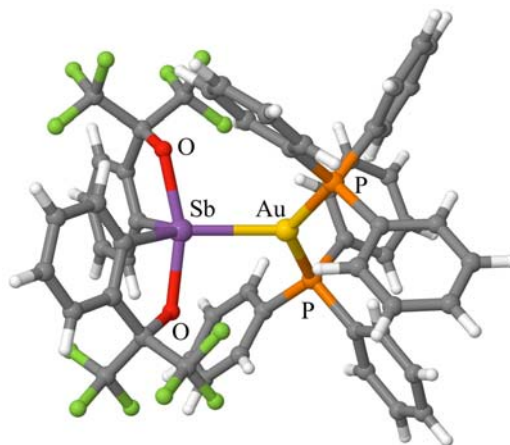


図3 **6-PPh<sub>3</sub>** の結晶構造。

図3に **6-PPh<sub>3</sub>** の結晶構造を示す。予想されるように三方両錐構造のスチボランのエクアトリアル位を Au フラグメントが占める構造を取っている。ところが Au には  $PPh_3$  が 2 分子配位しており 3 配位となっている。Au まわりの構造は平面三角形に近く ( $P1-Au-P2 = 134.12^\circ$ ,  $P1-Au-Sb = 116.05^\circ$ ,  $P2-Au-Sb = 109.83^\circ$ , 角度の和 =  $359.98^\circ$ ), Au(I) としては比較的珍しい 3 配位を取っている。Sb-Au =  $2.6813(2) \text{ \AA}$  である。この距離はスチビンが Au(I) に配位した錯体 ( $Au \leftarrow Sb$  型) における Au-Sb よりも長い; 2 配位 [ $Cl-Au-SbMes_3$ :  $2.5100 \text{ \AA}$ ,  $Au(SbMes_3)_2$ :  $2.5855 \text{ \AA}$ ], 3 配位 [ $Au(SbMes_3)_3$ :  $2.6249 \text{ \AA}$ ] あるいは 4 配位の Au(I) 化合物 [ $Au(SbPh_3)_4PF_6$ :  $2.6318 \text{ \AA}$ ,  $Au(SbPh_3)_4ClO_4$ :  $2.6566 \text{ \AA}$ ]. しかしながら最近 Wade と Gabbai が報告した **7** ( $2.7086(8) \text{ \AA}$ ) に近く、**8-Cl**

(2.8374(4) Å), **8-I** (2.7969(1) Å) より短い。**7** においては Au→Sb 相互作用が示唆されており、スチボランに Au フラグメントが配位した距離として妥当に見える。Sb 原子まわりの構造は Sb-O = 2.1095(14), 2.1237(13), Sb-C = 2.123(2), 2.131(2) Å, O-Sb-O = 161.75(6), C-Sb-C = 107.10(7)° で、**4** および **5** で知られている値の範囲である。

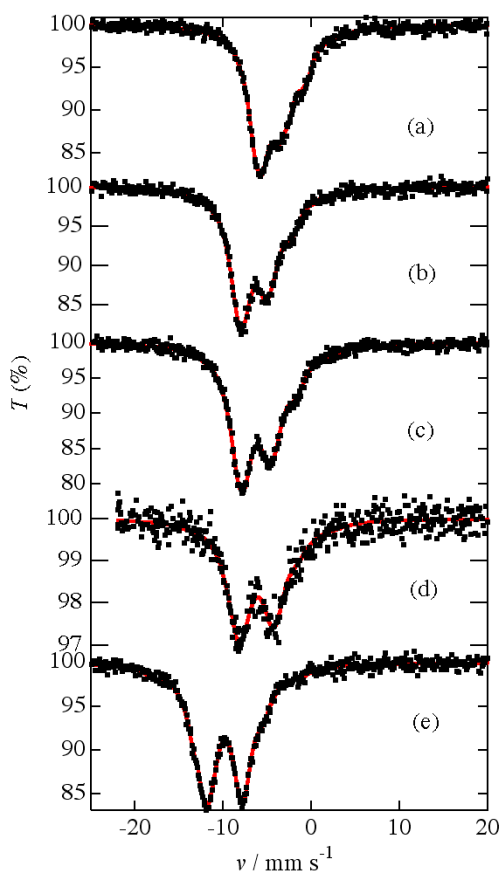


図4 Rf<sub>2</sub>SbX の <sup>121</sup>Sb メスバウアースペクトル。(a) Rf<sub>2</sub>Sb(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) (b) Rf<sub>2</sub>SbCrCp(CO)<sub>3</sub> (c) Rf<sub>2</sub>SbFeCp(CO)<sub>2</sub> (d) Rf<sub>2</sub>SbAuSMe<sub>2</sub> (**6-SMe<sub>2</sub>**) (e) [Rf<sub>2</sub>Sb](NEt<sub>4</sub>)

**6-PPh<sub>3</sub>** のメスバウアースペクトルは興味を持たれるが測定に必要な量 (Sb にして 30 mg) がまだ得られていない。大量合成することができた **6-SMe<sub>2</sub>** について測定を行なった。図4に 12 K で測定した **6-SMe<sub>2</sub>** の <sup>121</sup>Sb メスバウアースペクトルを示す。予想されるように電場勾配の不均衡性が高いスペクトルが得られた。解析によって得られたメスバウアーパラメータは異性体シフト (InSb 基準) 2.63 mm s<sup>-1</sup>, 四極結合定数  $e^2qQ = -23.9$  mm s<sup>-1</sup>, 非対称定数  $\eta = 0.67$ , 線幅  $\Gamma_{\text{exp}} = 2.97$  mm s<sup>-1</sup> であった。 $e^2qQ$  の値が負の大きな値であることは、三方両錐のエクアトリアル面内に電荷が多く存在することを、 $\eta$  が大きな値である

ことはエクアトリアル面内での電子分布の不均衡性が大きいことを意味している。これは Sb-Au 結合軸方向に多くの電子が存在することを示している。

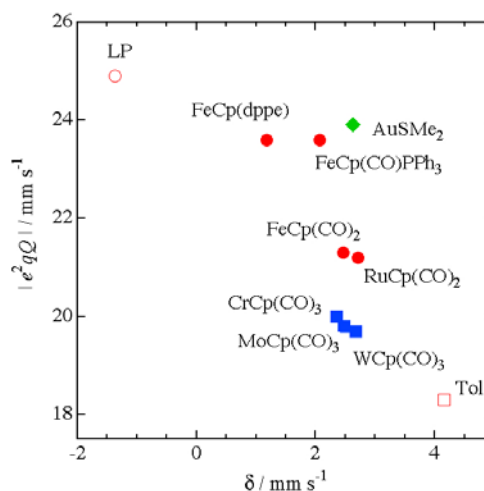


図5 Rf<sub>2</sub>SbML<sub>n</sub> 型スチボランにおける  $\delta$  と  $e^2qQ$  の関係

図5にこれまでに測定した **4** および **5** について  $\delta$  と  $e^2qQ$  の関係を示した。**6-SMe<sub>2</sub>** の  $\delta$  は **4** や **5** とほぼ変わらないが、 $e^2qQ$  はこれらに比べてかなり大きいことがわかる。Rf<sub>2</sub>SbTol と比べるとエクアトリアル面内の Sb-M 結合には Sb 5p 軌道の寄与がもともと大きい、**6-SMe<sub>2</sub>** はその中でもかなり Sb 5p 軌道の寄与が大きいことを示唆している。

<sup>121</sup>Sb メスバウアーパラメータは s 電子および p 電子密度と関連付けることができる。Parish の取扱を適用して、エクアトリアル面に *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Tol) が結合したスチボラン Rf<sub>2</sub>SbTol を基準として、これに比べて相対的にどの程度 s 電子 ( $\Delta N_s$ ) および p 電子密度 ( $\Delta N_p$ ) が増加したかを見積もってみると、 $\Delta N_s = 0.13$ ,  $\Delta N_p = 0.43$  となった。これは **6-SMe<sub>2</sub>** ではエクアトリアル面に Rf<sub>2</sub>SbTol よりも 0.56 e ほど多く存在していることを示唆している。

メスバウアー測定の結果はスチボランの Sb-Au 結合に沢山の電子が存在することを示している。今後この化合物の Sb-Au 結合における Sb←Au 相互作用の存在を明らかにするには、電子供与性が異なる L を持つ化合物 **6-L** の研究が必要である。特に **6-PPh<sub>3</sub>** は電子供与的な PPh<sub>3</sub> が 2 分子配位しているの、興味深い。現在測定の前準備中である。また現在は線源を得ることが難しいが、原子炉の運転が再開されたら、<sup>197</sup>Pt 線源を作製して <sup>197</sup>Au メスバウアーパラメータからも検討を進めていく必要がある。Sb←Au 相互作用の存在を確認するには、<sup>197</sup>Au メスバウアースペクトルからのアプローチが不可欠である。

5. 主な発表論文等  
〔学会発表〕(計1件)

M. Takahashi, A. Sato, S. Matsukawa:  
Structure and Antimony-121 Mössbauer  
Spectra of Hypervalent Antimony  
Compounds with an Antimony–Gold  
Bond in Equatorial Position, *5th  
Asia-Pacific Symposium on  
Radiochemistry*, Sep. (2013), Kanazawa.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 正 (TAKAHASHI MASASHI)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：30171523

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし