

## 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24年 月 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550072

研究課題名（和文） 供与型白金-金属結合を有する新規クラスター錯体の合成とその機能

研究課題名（英文） Synthesis and Function of New Cluster Complexes with Platinum to Metal Dative Bond

研究代表者

山口 正（YAMAGUCHI TADASHI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：40230362

研究成果の概要（和文）：本研究は、白金二価錯体が他の金属イオンに配位することにより形成される供与結合型白金-金属結合を有する新規の錯体の合成とその性質を調べた研究であり二つの成果からなる。一つ目は、配位される側の金属イオンとして金を用いて、白金-金複核錯体を合成し、その構造および性質を調べた。供与型の白金-金結合を有する錯体の構造が明らかにされたのは本研究が初めてである。二つ目は Pt<sub>2</sub>Hg 型の三核錯体に、金属間結合の種類異なる二種類の異性体、Pt(III)-Hg(0)-Pt(III) および Pt(II)→Hg(I)-Pt(III) が存在すること初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, novel cluster complexes containing platinum to metal dative bond were synthesized. With use of gold(I) ion as an acceptor, new Pt→Au dimer complexes with platinum to gold dative bond were synthesized and firstly characterized by X-ray crystallography. With use of mercury as an acceptor, novel type of isomer involving type of metal-metal bond, Pt(III)-Hg(0)-Pt(III) and Pt(II)→Hg(I)-Pt(III) were synthesized.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,400,000 | 420,000   | 1,820,000 |
| 2010年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

## 1. 研究開始当初の背景

平面四配位型の白金の II 価イオンの占有 d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道は axial 方向に向いている孤立電子対であり、この軌道を用い白金が他の金属イオンに配位し、供与型金属-金属間結合を形成することが可能である。特に炭素配位の配位子を有するなど高配位子場下にある白金錯体が強固な供与型金属-金属間結合を形成することがこれまでの研究で明らかにされて

いる。しかし、これまではアクセプター側の金属イオンに第二遷移周期の金属イオンが用いられることが多く、第三遷移周期の金属イオンが用いられた例は少ない。アクセプター金属イオンを金一価とした錯体の例はこれまでに溶液中での形成が予測されていた程度であり構造解析された報告は無かった。一方水銀二価をアクセプターとした場合、供与型金属-金属結合が形成されるのではなく

共有結合型の白金-水銀結合を有する錯体が得られることが多かった。また白金を二当量反応させることで供与型と共有結合型の金属-金属間結合を併せ持つ錯体が一例のみ報告されていた。異なる配位子系で類似の反応から共有結合型の金属-金属間結合を二個有する錯体が得られることも報告されているが同いつの配位子を用いてこれら二種類の異性体を共に合成した例は知られていない。

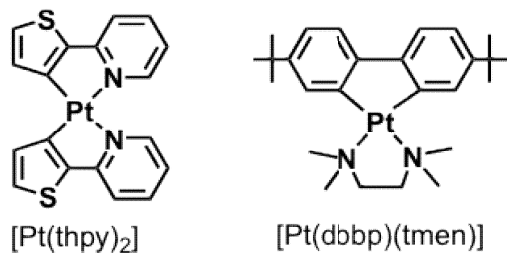
## 2. 研究の目的

本研究ではドナーを炭素配位の白金二価錯体を、アクセプター金属として第三遷移周期の金属イオン、特に金一価イオンおよび水銀二価イオンを用いて新規のクラスター錯体を合成しその性質を調べることが目的とする。水銀イオンをアクセプターとする系においては  $\text{Pt}_2\text{Hg}$  型の三核錯体も対象としその二種類の異性体、供与型と共有結合型の金属-金属間結合を併せ持つ  $\text{Pt(II)}\rightarrow\text{Hg(I)}\text{-Pt(III)}$  型錯体、共有結合型の金属-金属間結合を二個有する  $\text{Pt(III)}\text{-Hg(0)}\text{-Pt(III)}$  型錯体、についてその形成要因等を調べることも目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 供与型白金-金結合を有する錯体

ドナーの白金錯体として  $[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$  および  $[\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{tmen})]$  ( $\text{Hthpy}$  = thienylpyridine,  $\text{H}_2\text{dbbp}$  = di-*t*-butylbiphenyl,  $\text{tmen}$  = tetramethylethylenediamine) を用い、アクセプターを  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$  として白金-金複核錯体を合成する。得られた錯体について X 線結晶構造解析を行い Pt-Au 間距離等を比較する。さらに X 線光電子分光および Pt 核 NMR 測定を行い供与型白金-金間結合の形成に伴う電子状態の変化を観察する。さらに溶液中での供与型白金-金間結合の形成反応の平衡定数を求め白金上の配位子の供与型結合への効果について調べる。

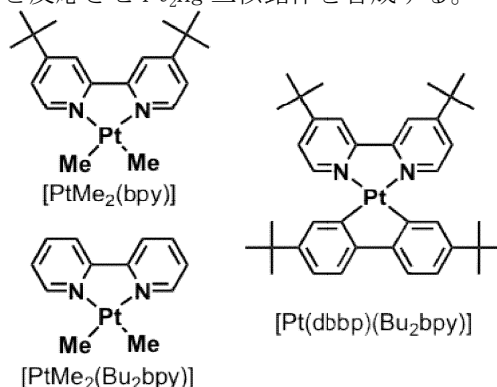


用いた配位子

### (2) 金属-金属間結合の種類異なる Pt-Hg-Pt 型三核錯体の二種類の異性体

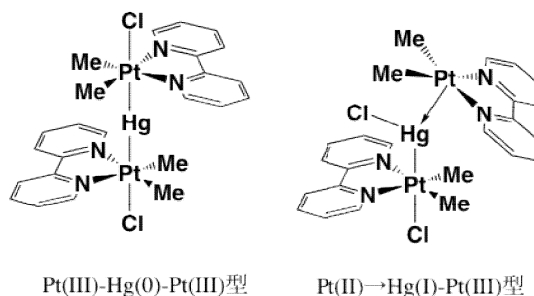
ドナーの白金錯体として  $[\text{PtMe}_2(\text{bpy})]$ ,  $[\text{PtMe}_2(\text{Bu}_2\text{bpy})]$ , および  $[\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{Bu}_2\text{bpy})]$  ( $\text{bpy}$  = bipyridine,  $\text{Bu}_2\text{bpy}$  = 4,4'-di-*t*-butylbipyridine,  $\text{H}_2\text{dbbp}$  = di-*t*-butylbiphenyl) を用い、 $\text{Pt}:\text{Hg} = 2:1$

の比でアクセプターの  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) と反応させ  $\text{Pt}_2\text{Hg}$  三核錯体を合成する。



用いた配位子

反応溶媒他条件を変えて合成し二種類の異性体  $\text{Pt(II)}\rightarrow\text{Hg(I)}\text{-Pt(III)}$  型および  $\text{Pt(III)}\text{-Hg(0)}\text{-Pt(III)}$  型錯体の合成を試みる。得られた錯体について X 線結晶構造解析を行い Pt-Hg 間距離等を比較する。さらにラマン分光測定を行い共有型および供与型の白金-水銀結合の形成について確認する。混合ハライド型錯体を含めて Pt 核 NMR 測定を行い溶液中で供与型あるいは共有結合型のいずれの金属間結合が形成されやすいか検討する。また、DFT 計算を行いどちらの異性体が安定であるか検討する。



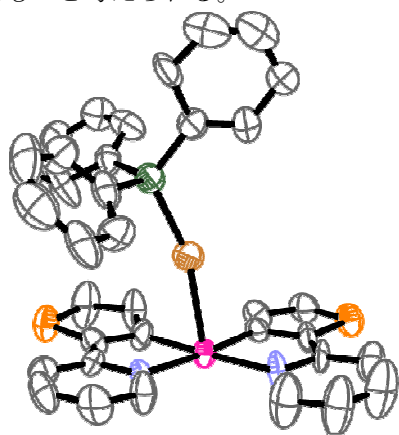
二種類の異性体の模式図

## 4. 研究成果

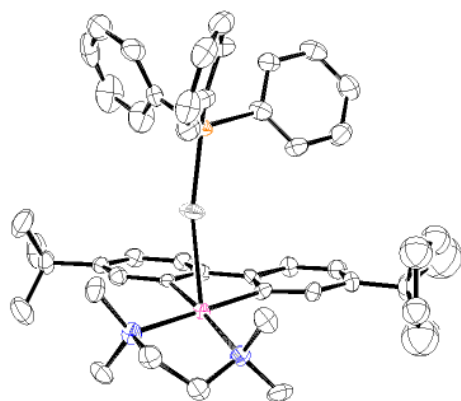
### (1) 供与型白金-金結合を有する錯体

二種類の白金錯体、 $[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$  および  $[\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{tmen})]$ 、とも目的とした複核錯体得られ、X 線結晶構造解析を行った。いずれも Pt イオンが配位子として金イオンに配位した構造をとっており、Pt 周りは Au を含めて五配位であり  $\text{Pt(III)}\text{-Au(0)}$  の共有結合型でないことを示している。Pt-Au 距離はそれぞれ 2.5751(8) Å、2.648(4) Å であった。前者の  $[\{\text{Pt}(\text{thpy})_2\}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}]^+$  の Pt-Au 距離はこれまで報告されている供与結合型の金属-金属間結合としては非常に短いものであった。これはドナーおよびアクセプターの金属がいずれも第三遷移周期の金属イオンであり価電子軌道の広がり大きいことによるものと考えられた。また後者の

$[\{Pt(dbbp)(tmen)\}\{Au(PPh_3)\}]^+$ のPt-Au距離は若干長くなっているが、この錯体ではビフェニル配位子によく見られる炭素-アクセプター相互作用も同時に起こっているために炭素側に引き寄せられた結果Pt-Au距離が伸びたものと考えられる。



$[\{Pt(thpy)_2\}\{Au(PPh_3)\}]^+$ の構造



$[\{Pt(dbbp)(tmen)\}\{Au(PPh_3)\}]^+$ の構造

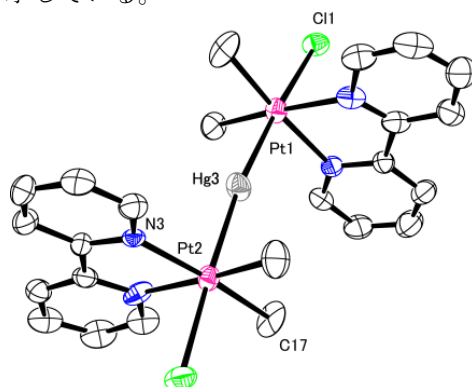
X線光電子分光測定を行った結果、原料錯体に比べ白金の結合エネルギーが増加し、金の結合エネルギーが減少していることから部分的な電荷の移動が観測され供与型白金-金結合の形成を裏付けている。

また、溶液中での結合形成を調べるために、当量比を変化させ電子スペクトルを測定し平衡定数を求めた。平衡定数は $[\{Pt(thpy)_2\}\{Au(PPh_3)\}]$ が $3 \times 10^3 M^{-1}$ であるのに対して $[\{Pt(dbbp)(tmen)\}\{Au(PPh_3)\}]$ が $1 \times 10^5 M^{-1}$ と非常に大きな値を示した。この結果はPt-Au距離とは逆の結果であるが後者の場合Pt-Au相互作用に加えPt-C(dbbp)相互作用も同時に存在しているためだと考えられた。また同様に結合の様子を調べる目的で $^{195}Pt$ -NMR測定を行った。前者の錯体は低温でのみPとのカップリングを示すダブルットのピークが観測されたのに対して、後者の錯体は室温でも同様なピークが観測され、平衡定数と同様な傾向を示した。また、いずれの錯体

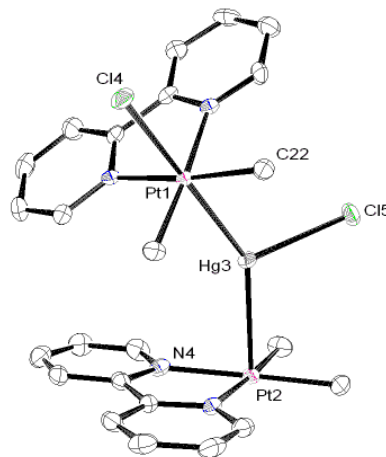
のカップリング定数 $J(Pt-P)$ も約1000 Hzであり、結合二つ隔てたカップリング定数としては大きな値であり、ここでも強い供与型白金-金結合の存在を示唆していた。これらの錯体について発光測定を行ったところいずれも原料の白金錯体と比べて長波長シフトおよびブロード化したスペクトルが得られたが残念ながら強度は減少していた。

(2) 金属-金属間結合の種類異なるPt-Hg-Pt型三核錯体の二種類の異性体

ドナーの白金錯体を $[PtMe_2(bpy)]$ 、アクセプターを $HgCl_2$ として用い2:1で反応を行ったところ、共有結合型の金属-金属結合2個を有する三核錯体 $[\{PtMe_2(bpy)Cl\}-\{Hg\}-\{PtMe_2(bpy)Cl\}]$ およびその異性体である共有結合型の白金-水銀結合と供与結合型の白金-水銀結合を1個ずつ持つ三核錯体 $[\{PtMe_2(bpy)\} \rightarrow \{HgCl\}-\{PtMe_2(bpy)Cl\}]$ が得られた。前者のPt-Hg距離は2.5491(6), 2.5511(6) Åと短くともに共有結合型であることを示しており、後者のPt-Hg距離は2.5749(3), 2.6654(3) Åであり、一方の結合が明らかに長く供与結合型の白金-水銀結合であることを示している。



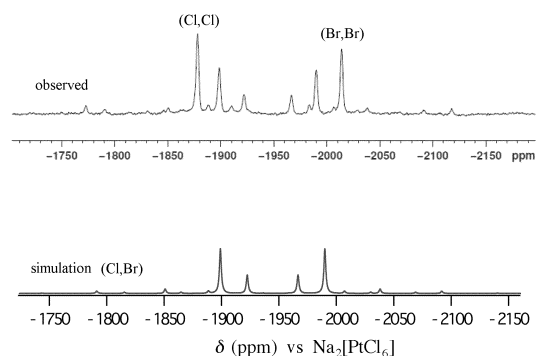
$[\{PtMe_2(bpy)Cl\}\{Hg\}\{PtMe_2(bpy)Cl\}]$ の構造



$[\{PtMe_2(bpy)\} \rightarrow \{HgCl\}\{PtMe_2(bpy)Cl\}]$ の構造

得られる異性体は再結晶溶媒の種類によ

り異なり、ジメチルスルホキシドからは供与-共有結合型の錯体のみが得られたのに対して、ジクロロメタンからは両方の異性体が同時に析出した。これらのことから、溶液中で平衡に有ると考えられる。溶解度を上げるためアクセプターとして [PtMe<sub>2</sub>(Bu<sub>2</sub>bpy)] を用いて <sup>1</sup>H-NMR 測定を行ったところ速い異性化平衡反応が起こっていることが明らかになった。低温の CDCl<sub>3</sub> 溶液中においては <sup>195</sup>Pt-NMR が一種類のピークしか示さないことから、共有結合型の三核錯体のみが存在していると予想された。しかし異性化が速い場合も同様なスペクトルとなることから確定はできなかった。そこでアクセプターに HgCl<sub>2</sub> と HgBr<sub>2</sub> の混合物を用いて測定したところ (Cl, Cl), (Br, Br) に加え (Cl, Br) の 3 種類の化学種のスペクトルが観測されたことから共有結合型の三核錯体として存在していることが明らかにされた (供与-共有結合型の場合は速い交換が成立していなくてはならないため、混合配位子系においても 1 種類のピークのみが観測されると予想されるため)。また、非対称の (Cl, Br) 三核錯体から白金間の結合定数 <sup>2</sup>J(Pt-Pt) が約 6150 Hz と求められた。この値は通常の直接結合を持つ複核錯体の <sup>1</sup>J(Pt-Pt) と比較しても大きな値であり Pt-Hg-Pt 間に非常に強い結合があることを示している。



Br-Cl 混合配位子系の <sup>195</sup>Pt-NMR  
(上) 実測 (下) シミュレーション (Cl, Br)

二種類の異性体についてラマン散乱の測定を行ったところ。供与-共有結合型では二種類の Pt-Hg 結合に対応するように 125 および 148 cm<sup>-1</sup> にピークが観測され、また共有結合型では 105 cm<sup>-1</sup> に一本の対称伸縮振動が見

られ、構造と対応していることが分かった。

また、二種類の異性体について DFT 計算を行ったところ、両異性体間の総エネルギーに大きな違いは無く真空中では供与-共有結合型の方がわずかに 6.5 kJ mol<sup>-1</sup> だけ安定であることが分かった。重クロロホルム中低温では共有結合型異性体の方が安定であることから実際の系においては溶媒和が重要になってくるためであると考えられた。

白金ドナーとして [Pt(dbbp)(Bu<sub>2</sub>bpy)] を用い同様な三核錯体を合成したところ。低温溶液中で共有結合型の三核錯体として存在しており、しかも二種類の化学種が存在していることが観測された。これは白金周りがビスキレート型となるため、二つの白金周りの立体配置の違いによるジアステレオマーが存在することによるものと考えられた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 吉谷耕平、谷口博紀、山口 正、「Pt<sub>2</sub>Hg 三核錯体の結合様式の異なる異性体 Pt(III)-Hg(0)-Pt(III) および Pt(II) → Hg(I)-Pt(III)」、第 61 回錯体化学討論会、2011 年 9 月 17 日、岡山
- ② 吉谷耕平、山口 正、「Pt(III)-Hg(0)-Pt(III) 三核錯体の合成と性質」、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪
- ③ T. Yamaguchi, T. Ishigami, S. Takizawa, K. Yoshiya, "Syntheses and Properties of Cluster Complexes Having Pt → M (M = Au, Hg) Dative Bond", 39th International Conference on Coordination Chemistry, 2010.7.25, Adelaide, Australia

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 正 (YAMAGUCHI TADASHI)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：40230362