

シアナミド架橋白金二核錯体を

ビルディングブロックに用いた多核錯体の合成

Synthesis of Polynuclear Metal Complexes using an NCN-Bridged Diplatinum Complex as a Building Block

応用化学専攻 島 暁

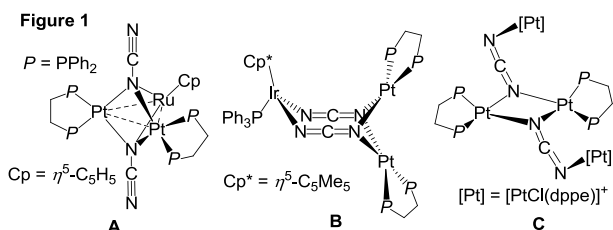
SHIMA Akira

1. 緒言

シアナミドアニオン (NCNH^- , NCN^{2-}) は、カルボジイミド型の共鳴構造の寄与によりアミド・イミドイオンとしては例外的にソフトであることから、後周期の遷移金属元素とも安定な結合を形成すると期待される。また、金属原子を多彩な配位様式で架橋することができるため、比較的例の少ない後周期遷移金属のアミド・イミドクラスターの合成に利用可能であると考えられる。しかし、これまで三核以上のシアナミド錯体の合成法は確立されておらず、Schmidbaur らなどにより金の三核錯体等が少数例報告されているのみであった¹⁾。

これに対し当研究室では、8-10 族金属を含むシアナミド架橋多核錯体の合成を行ってきた。特に、Ir 錯体については $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2$ から四核錯体への二量化やヘテロメタルの取り込みによる三核以上の錯体への変換に、また Ru 錯体については $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2$ から四核錯体への二量化や骨格変換に、それぞれ成功している^{2,3)}。

これらの二核錯体と類似の構造を持つシアナミド架橋白金二核錯体 $[\text{Pt}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)(\text{dppe})]_2$ (**1**) についても、同様のコア拡張が可能であると考えられる。これまでに **1** を出発物質に、構造の異なる 3 種類の多核錯体が合成されてきた (Figure 1)。本研究では、

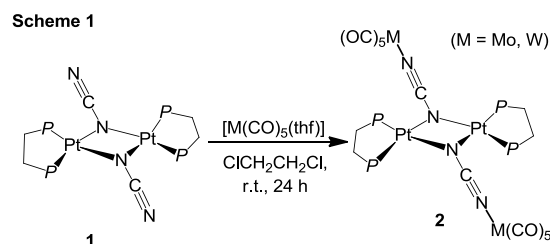


1 と異種金属錯体との反応を検討し、反応させる金属錯体フラグメントの電子数が生成物の構造をどのように制御しているかについての知見を集めることを目的とした。

2. 結果と考察

1 と $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) との反応の検討

まず、**1** と 2.0 当量の $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) を、1,2-ジクロロエタン中室温で反応させたところ、黄色沈殿物が析出した。これを 1,2-ジクロロエタン-THF-エーテルから再結晶することにより **2** が黄色結晶として収率 20-21% で得られた (Scheme 1)。



X 線構造解析により **2** は NCN 配位子の両末端に $\text{M}(\text{CO})_5$ フラグメントが配位した四核錯体 $[\{\text{Pt}(\text{dppe})\}_2(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N)_2\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ (**2a**: $\text{M} = \text{Mo}$, **2b**: $\text{M} = \text{W}$) であることが明らかとなった。C-N-M の角度が $172.6(3)^\circ$ (**2a**) $170.9(4)^\circ$ (**2b**) であること、(Pt) N-C-N (M) 間の結合距離が $1.280(5)$, $1.158(5)$ Å (**2a**) $1.273(7)$, $1.163(7)$ Å (**2b**) で M に配位している側の N-C 間結合距離が短いことから、NCN 配位子はシアノイミド型で架橋していると考えられる。この構造に対応して、**2** は IR で 2124 cm^{-1} (**2a**)、 2134 cm^{-1} (**2b**) に **1** (2075 cm^{-1}) と比べて $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$

高波数シフトした ν_{NCN} を示す。また、**2** の対称な構造に対応して、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では δ 35.4 (**2a**), 36.0 (**2b**) に $^{195}\text{Pt-P}$ サテライトを伴うシングレットが一種のみ観測された。

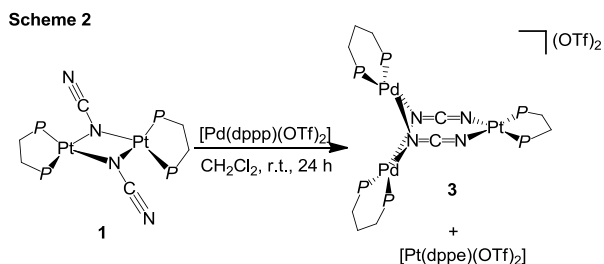
2 は以前に合成されたシアナミド架橋 Pt 四核錯体 (Figure 1, C) と全体的に類似の構造であるが、興味深いことに、これらの NCN 配位子の架橋様式は異なる。すなわち、C はカルボジイミド型、**2** はシアノイミド型であった。NCN 配位子の架橋様式が異なる理由として、カチオン性でよりハードな $[\text{PtCl}(\text{dppp})]^+$ はハードなアミド窒素との結合が有利であるが、よりソフトな $[\text{M}(\text{CO})_5]$ はニトリル窒素との結合を好むことが考えられる。

また、Scheme 1 の反応において、 $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ の当量を 1.0 当量に変えても、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では未反応の **1** と **2** とが観測され、 $[\text{M}(\text{CO})_5]$ フラグメントが 1 つだけ配位した錯体は観測されなかった。

以上の結果から、2 電子アクセプターとなる金属錯体を **1** と反応させると NCN 配位子の末端への配位が起こるが、架橋様式は金属フラグメントにより変化することが示唆された。

1 と $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ との反応の検討

次に、**1** と 2.0 当量の $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ を塩化メチレン中、室温で反応させ、塩化メチレン-メタノール-エーテルから再結晶することにより、**3** を黄色結晶として収率 58% で得た (Scheme 2)。



X 線構造解析により、**3** は当初予想した Pt_2Pd 錯体ではなく、金属間の再配列で生成した Pd_2Pt の金属組成を持つ三核錯体 $[\{\text{Pd}(\text{dppp})(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')\}_2\text{Pt}(\text{dppe})](\text{OTf})_2$ であることを確認した。**3** は $[\text{Pd}_2\text{NC}]$ 平面と $[\text{Pt}(\text{NC})_2]$ 平面が直交していることと、 Pt-N-C の結合角が $129.7^\circ(\text{mean})$ であることから、**3** の NCN 配位子はカルボジイミド型の構

造であると考えられる。このことに対応して、**3** の IR では **1** と比べて ν_{NCN} が 66 cm^{-1} 低波数シフトし、 2009 cm^{-1} に現れた。一方、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では δ 8.9 に Pd-P のシングレット、 δ 33.0 には $^{195}\text{Pt-P}$ サテライトを伴うシングレットが積分強度比 2:1 で観測された。

3 は以前に合成された Pt_2Ir 三核錯体 (Figure 1, B) と類似の構造を持っているが、 $\text{Pd}(\text{dppp})^{2+}$ と $\text{Pt}(\text{dppe})^{2+}$ の再配列が進行する点は興味深い。再配列がおこる理由として、キレート配位子のバイトアングルの影響が考えられる。**3** の dppp による結合角 P-Pd-P は $92.0^\circ(\text{mean})$ であるのに対し dppe による結合角 P-Pt-P は $87.25(11)^\circ$ で狭いため、小さな N-M-N 結合角 (**3** では $82.2^\circ(\text{mean})$) を持つ三核コア中の M_2N_2 部分には $\text{Pd}(\text{dppp})$ の方がフィットするのであろう。

この結果から、4 電子アクセプターとなる金属錯体を **1** と反応させると、 $\mu_3\text{-}N,N,N'$ 架橋型の三核錯体が生成するが、同時に容易に金属の再配列が進行しうることが明らかとなった。

3. 結論

新規シアナミド架橋多核錯体 **2, 3** を合成し、構造の解析に成功した。**1** は反応させる金属錯体のソフト、ハードによってシアナミドの架橋様式が変わることが示唆された。また、白金とパラジウムがシアナミドを介して再配列を起こすという興味深い結果が得られた。

4. 参考文献

- 1) a) Schmidbaur, H. *et al. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 801. b) You, X. Z. *et al. Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 109. 2) a) Ishii, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6528. b) Ishii, Y. *et al. Organometallics* **2005**, *24*, 2251. c) Ishii, Y. *et al. Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 773. 3) Ishii, Y. *et al. Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1167.

5. 発表状況

- 1) 第 62 回錯体化学討論会 口頭