白金ブルー錯体の合成とその性質

松本和子*

Syntheses and Chemical Properties of Platinum Blues.

Kazuko MATSUMOTO*

Since the first report in 1908, a class of platinum compounds called "platinum blues" have attracted interests of chemists because of their unusual dark blue color. However, because of the difficulty in isolating and crystallizing the complexes, their formulas and structures have been left unclarified till a decade ago. About ten years ago when it turned out that the famous anti-tumor complex *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ effects its activity by binding to DNA and obstructing the DNA duplication, a study regarding the coordination reaction of *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ with pyrimidine bases started and the platinum pyrimidine blues found in the study again aroused interest of chemists. In the course of intensive studies, the first crystal structure determination of platinum blue was carried out for a compound with α -pyridone as a pyrimidine model and the tetranuclear 5⁺ mixed-valent chain structure of [Pt₄(NH₃)₈(C₅H₄NO)₄] was revealed.

In the present article, syntheses, structures and chemical properties of platinum blues and several other related multinuclear platinum complexes containing hetero metal atoms are surveyed with an emphasis on the specific nature of amidate ligands that stabilize unusually high oxidation state of metals.

1. はじめに

白金ブルーとは1908年、塩化第一白金酸カリウムにアセトアミドを作用させると生じる濃青色化合物に対して付けられた名前である¹⁾。白金は通常、白金(II)では平面四配位型、白金(IV)では八面体型の錯体をつくり、いずれも黄、橙、赤などの色をしている。濃青色というのは白金錯体としては異常であり興味をもたれたが、当時の化学のレベルでは構造を決めることができず、その後忘れ去られた。

この種の化合物が再び注目されるようになったのは、約15年前に制癌性を示す *cis*-ジクロロジアンミン白金が注目され、その作用機構がDNAへの化合結合の生成によると言われてからである。*cis*-ジクロロジアンミン白金とDNAの構成塩基であるグアニンやウラシルを反応させると濃青色になるという事実が見つかった²⁾。そ

の後の研究で、一般にアミド(RCONH₂)やラクタム(環状アミド)が白金に配位すると濃青色化合物が生じることがわかった。グアニンやウラシルもラクタムの一種でありR-CO-NH-R'のグループを含む。白金ブルーという名称は今ではこれらの濃青色化合物に対する総称として使われている。アミドはそのままでは配位性のあまり強くない配位子であるが、窒素に結合している水素が脱プロトンして-1価の配位子になると、金属の高酸化状態を安定化することが知られている。

本稿では、白金ブルーの合成法と構造および化学的性質を紹介しよう。

2. 白金ブルーの合成

cis-ジクロロジアンミン白金にアミド配位子Lを配位させる反応は次式のように生体反応の条件下で行われる。

またはあらかじめ *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ の水溶液に当量のAgNO₃を加えて、ClをAgClとして抜いておき、配位子Lを加えて反応させる方法もある。反応時間はLの種類

* 早稲田大学理工学部化学科 ()

* Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University ()

により様々で、数時間から数日におよぶものもある。また反応温度は反応速度を上げるため $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度まで上げて良い場合もあるが、加熱すると濃青色化合物が一度できて、さらにそれが分解する場合もある。

このようにして出来た濃青色溶液は、実は次節に述べるように多数の化学種を含んでおり、これから単一種を単離するのは容易ではない。特にこの種の化合物は様々なカラム充填剤への吸着が著しく、うまく溶離できない場合が多い。以下に紹介する化合物の単離はほとんど、対イオンを適当に加えて選択的に沈殿させたものである。

3. 白金ブルーおよび関連錯体の構造

数多くの白金ブルーのうち、 α -ピリドン³⁾、 α -ピロリドン^{4,5)}、1-メチルウラシル⁶⁾を配位子(図1)とする白金ブルーの構造が単結晶X線回折により明らかにされている。図2に白金 α -ピロリドン・ブルーの構造を示した^{5,7)}。他の α -ピリドン等を配位子としたものも同様の構造が得られている。図2の化合物は $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ と α -ピロリドンの反応によって得られたもので、各白金は2個のアンミンと2個のアミド窒素またはアミド酸素により配位されている。4個の白金が鎖状に連なった四核錯体である。 α -ピロリドンは脱プロトンした窒素とカルボニル酸素で隣接した白金原子間を橋かけしている。白金と白金の間は、この配位子による橋かけ結合と、

Fig. 1 Ligands used for the preparations of structurally elucidated platinum blues.

Fig. 2 Structure of platinum α -pyrrolidone blue, $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4]^{5+}$.

金属-金属結合によって保たれている。このような四核鎖状錯体は構造化学上、他に類例が無い。

おもしろいことに、4個の白金のうち、3個は二価であるが残り1個は三価である。白金ブルーの示すインクのような濃青色は、プルシアン・ブルーなどと同様、混合原子価状態が原因となっていることがわかる。白金の酸化状態は通常 2^+ または 4^+ であり、三価の白金というのは異常酸化状態といえるであろう。白金(III)は不対電子1個を持つため、この化合物は常磁性である。ESRは1個の不対電子が4個の白金(核スピン $I=1/2$, 33.7%の存在率)と相互作用していることによる超微細構造を示す(図3)⁸⁾。即ち、1個の不対電子は特定の白金上に局在化して存在するのではなく、4個の白金上にある確率で存在していることがわかる。4個の白金は構造上、両端の2個と内側の2個に分類されるが、超微細構造の相対強度比の計算より不対電子は4核白金の両端の2個の白金に存在する時間が、内側の2個の白金に存在する時間の2倍であると考えられる(種々の超微細結合定数 a を用いて相対強度を計算した結果 $a_{\text{outer}}=2a_{\text{inner}}$ となることによる)。

α -ピロリドンを配位子とする白金ブルーの水溶液を強酸性下で空気酸化すると、暗赤色の化合物が得られる。この化合物は単結晶X線構造解析の結果、図2と本質的に同一の構造であるが、4個の白金の酸化状態がブルーの状態とは異なっていて、2個の白金(II)と2個の白金(III)からなり、反磁性を示す⁵⁾。ブルーの状態の分子式が $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4]^{5+}$ であるのに対して、暗赤色の分子式は $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4]^{6+}$ で表される。このような暗赤色の状態は一般に“タン”(英語の tan)と呼ばれる。また α -ピリドン、 α -ピロリドン、1-メチルヒダントインを配位子とした化合物では黄色の $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{L})_4]^{4+}$ (L^- は脱プロトンした配位子)も合成されている。これも、固体では図2の四核構造であるが、溶液中ではまん中のPt-Pt結合で切れた二核錯体として存在

Fig. 3 ESR spectrum of platinum α -pyrrolidone blue, $[\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4]^{5+}$ and its calculated intensities of the hyperfine structure.

Fig. 4 Structure of head-to-tail Pt(II) complex with α -pyridone, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{2+}$.

Fig. 5 Structure of head-to-head Pt(II) complex with 1-methylthymine, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]^{2+}$.

し、いずれの場合も白金はすべて二価の状態である。

以上の四核錯体のほかに、類似の合成条件下で溶解度や pH の違いにより種々の二核錯体が合成されている。二価の白金の二核錯体には図 4 の α -ピリドン配位子とした $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{2+9)}$ や図 5 の 1-メチルチミン配位子とした $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]^{2+10)}$ がある。前者は白金 α -ピリドン・ブルーの結晶を取ったろ液から析出する薄黄色結晶である。2 個の α -ピリドンの、2 個の白金に対する架橋のしかたは図 2 の四核錯体の場合とは異なり、図 4 では -NCO -グループの配位する N と O が互いに上下ひっくり返っている (図 2 では同一方向にそろっている)。図 4 のような配位様式を head-to-tail、図 2 の様式を head-to-head という。図 5 は図 4 と同じ二核であるが head-to-head の配位様式である。 α -ピリドンや α -ピロリドンでは白金二価の head-to-head 二核錯体は溶液中では二核で存在するが、固体中では図 2 と同一の四核構造になっている⁹⁾。一方、1-メチルチミンではリングの炭素に結合しているメチル基が立体障害となり四核構造にならず head-to-head で固体中でも二核のままである。

白金(II)の二核錯体を酸化すると、白金(III)の二核錯体が合成できる。 α -ピリドン配位子とする head-to-head の白金(III)二核錯体 (図 6, 7)^{11,12)} や 1-メチルウラシル配位子とする head-to-head 型 (図 8, 9)^{13,14)} が報告

Fig. 6 Structure of head-to-head Pt(III) complex with α -pyridone, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{3+}$.

Fig. 7 Structure of head-to-head Pt(III) complex with α -pyridone, $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]^{2+}$.

Fig. 8 Structure of head-to-head Pt(III) complex with 1-methyluracil, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{meu})_2(\text{NO}_2)]^{3+}$.

Fig. 9 Structure of head-to-head Pt(III) complex with 1-methyluracil, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{meu})_2\text{Cl}_2]^{2+}$.

されている。また白金(III)の head-to-tail 型二核錯体として、 α -ピリドン¹⁵⁾(図 10)や 1-メチルウラシル(図 11)¹⁶⁾を配位子としたものが報告されている。

また最近、これらの白金二核錯体と Ag^+ の作る多核錯体(図 12¹⁷⁾, 13¹⁸⁾, 14¹⁹⁾)が報告されている。図 12 のカチオン錯体 $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4]^{5+}$ は、head-to-head 型の 1-メチルウラシル錯体 $\text{cis}-[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に AgNO_3 を当量作用させ pH 4~5 で生成する。そのろ液を濃縮すると $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2\text{Ag}(\text{meu})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ が沈殿するが、さらに濃縮すると $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2\text{Ag}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ が結晶してくる。これは図 13 の構造である。図 13 で Ag^+ に配位している O6 と O8 は硝酸

Fig. 13 Structure of Pt(II)-Ag(I) complex with 1-methyluracil, $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}_2(\text{meu})_2\text{Ag}]^{3+}$.

Fig. 14 Structure of Pt(II)-Ag(I) complex with 1-methyluracil, $[\text{cis}-(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]_2\text{Ag}^+$.

Fig. 10 Structure of head-to-tail Pt(III) complex with α -pyridone, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{NO}_2)_2]^{2+}$.

Fig. 11 Structure of head-to-tail Pt(III) complex with 1-methyluracil, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{meu})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{3+}$.

Fig. 12 Structure of Pt(II)-Ag(I) complex with 1-methyluracil, $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}_4(\text{meu})_4\text{Ag}]^{5+}$.

Fig. 15 Crystal packing of the complex in Fig. 13.

イオンの酸素で、硝酸が架橋して結晶全体にわたるカチオンのつながりができている。また、meu は 1-メチルウラシルの脱プロトンしたアニオンである(つまり $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^-$ のこと)。このように、1-メチルウラシルは脱プロトンした N^- の部位に金属が配位すると、隣のケトンの酸素の配位能が上がり、二核錯体を生成する。head-to-head 型の二核錯体では、一方に突き出した配位していないケトンの酸素はまだ配位能を有し、図 12~14 のように比較的裸に近い陽イオンである Ag^+ にさらに配位する。図 13 の錯体はまた、白金ブルーと一般に総称される白金のアミド架橋四核錯体で白金の酸化状態が形式的に Pt(II), Pt(III) で表わされるものの生成機構を示すものとして興味を持たれている。即ち、Lippert

Fig. 16 Formation mechanism of the complex in Fig. 13 and tetranuclear platinum blue.

らは図13の錯体は結晶中で図15のように錯体二個が $\text{Pt} \cdots \text{Pt} 3.164(1) \text{ \AA}$ で隣接しており、図16のような機構で Ag^+ と Pt(II) のあいだで酸化反応が起こり、同時に図13の錯体から四核錯体の白金ブルーができるのではないかと考えた²⁰⁾。白金ブルーは一般に Pt(II) の錯体にアミドを配位すると生成するが、この時何が Pt(II) を Pt(III) という異常酸化状態に酸化するのかということは疑問であった。 Ag^+ による酸化の他に、 O_2 や NO_3^- なども酸化剤として白金ブルーを生成することがわかっており、2節の冒頭で述べた反応条件は、いくつかの酸化剤が同時に反応しているとも考えられる。 Ag^+ を含む錯体としては、この他に図17のものが報告されており、これは $\text{trans}-(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2$ と AgNO_3 の反応で生じる²¹⁾。この錯体も結晶中で meu の酸素が架橋原子となって二個の Ag^+ に配位し、ポリマーとなっている。

銀以外にも Pd , Cu , Mn などが白金とともに配位した錯体が報告されている。図18の Pd を含む三核錯体は $\text{cis}-(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2$ と $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ から合成された²²⁾。この錯体も白金ブルー同様ブルーであるが、白金は二価で、パラジウムが三価になっている。 Pd(III) は極めて珍しい酸化状態である。また $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{meu})_2]$ と $\text{cis}[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ の反応からは図19の二核錯体が得られている²³⁾。一方、 $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{meu})_2]$ に CuSO_4 を反応させると、 $\text{cis}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (図20) が得られる²⁴⁾。図20の錯体で Pt-Cu は $2.765(3) \text{ \AA}$, Cu-Cu は、 $3.483(5) \text{ \AA}$ である。この錯体は、白金以外の金属でも結晶構造中で、M-M結合とは言えないが金属同士が接近していることを示す例で、アミド架橋錯体の特徴を示していると思われる。また、1-メチルチミン(mth)錯体 $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{mth})]$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ の反応からは図21の三核錯体が得られている²⁵⁾。

Fig. 17 Structure of Pt(II)-Ag(I) complex with 1-methyluracil, $\text{trans}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{meu})_2\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Fig. 18 Structure of Pt(II)-Pd(III) complex with 1-methyluracil, $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{meu})_4\text{Pd}]^{3+}$.

Fig. 19 Structure of head-to-head Pt(II)-Pd(II) complex with 1-methyluracil, *cis*-[(NH₃)₂Pt(meu)₂Pd(en)]²⁺.

Fig. 20 Structure of Pt(II)-Cu(II) complex with 1-methyluracil, *cis*-[(NH₃)₂Pt(meu)₂Cu(H₂O)₂](SO₄)·4.5 H₂O.

Fig. 21 Structure of Pt(II)-Mn(II) complex with 1-methylthymine, Mn[Pt(NH₃)₂(C₆H₇N₂O₂)₂]₂Cl₂·10 H₂O.

以上のほかに異種金属を含むアミド錯体として, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ が白金とともに入った錯体が報告されているが, 構造は明らかにされていない^{26,27)}。

4. 白金ブルーの色と酸化状態

白金ブルーの水溶液の色は pH や共存イオンの種類によって, 青, 緑, 暗赤, 黄色と著しく変化する。また経時変化もあるため, 白金ブルーは非常に不安定な化合物であると従来は信じられていた。 α -ピロリドンを経時変化を伴った白金ブルーの水溶液を強酸性化で空气中に放置

Fig. 22 Spectral change of platinum α -pyrrolidone tan [Pt₄(NH₃)₈(C₄H₆NO)₄]⁶⁺ in 4.5 M H₂SO₄.

Fig. 23 Spectral change of platinum α -pyrrolidone tan [Pt₄(NH₃)₈(C₄H₆NO)₄]⁶⁺ in H₂O.

すると溶液は次第に暗赤色となる。これは、前節で述べた白金 α -ピロリドン・タンの生成による。一方、一度結晶として得たこの化合物を水に溶解すると、水溶液は緑色である。よく調べてみると、強酸性下では初め数分間暗赤色であるが、すぐ緑色へと変化する(図22)。この溶液を不活性雰囲気下でさらに数日放置すると、青を経て最終的に黄色となる(図23)²⁸⁾。同様の色変化は鉄

(II)のような還元剤を加えても起こる。一方、タンの酸性溶液をセリウム(IV)や O_2 で酸化すると最終的に水溶液はやはり黄色になる⁸⁾。

これらの変化は実は、錯体が壊れているわけではなく、図24に示すように錯体は、構造を保ちつつ、白金が様々な酸化状態をとるためとわかった。最も高い酸化状態では、錯体は黄色で4個の白金はすべて三価である。最も低い酸化状態では白金はすべて二価で同様に黄色であるが⁸⁾、溶液中では錯体は $[Pt_2(NH_3)_4(C_4H_6NO)_2]^{2+}$ の二核錯体²⁹⁾、結晶中では $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4]^{4+}$ の四核錯体である。前者の二核錯体は、図2の四核構造がちょうど中央の白金-白金結合のところで切れたものであり、後者の黄色の四核錯体は、基本的に図2の構造と同一である。

図24の可逆的酸化還元反応は α -ピロリドンを配位子とした場合につき筆者の研究室で初めて明らかにしたものである。Lippardらは α -ピロリドンを配位子とした白金ブルーを酸化して生成した橙赤色の結晶の構造を報告しているが、これは $[Pt_2(NH_3)_4(C_5H_4NO)_2(H_2O)(NO_3)]^{3+}$ で表わされる白金(III)の二核錯体である³⁰⁾。筆者らは α -ピロリドンを配位子とした系につき種々の条件で酸化を行った結果、四核の α -ピロリドン・ブルーや α -ピロリドン・タンは $S_2O_8^{2-}$ や Ce^{4+} で酸化すると白金(III)の四核錯体となるが、硝酸で酸化すると反応の結果生じた亜硝酸イオンの配位能力が強いため、四核構造は壊れ、白金(III)の二核錯体で軸位に亜硝酸と硝酸イオンの配位した $[Pt_2(NH_3)_4(C_4H_6NO)_2(NO_2)(NO_3)]^{2+}$ となることがわかった。

5. 白金ブルーと水、分子状酸素との反応

図24で興味深いことは、高い酸化状態の $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4]^{6+}$ やタン $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4]^{6+}$ が水酸化物イオンによって還元されることである。閉じた容器中で $H_2^{18}O$ と錯体を反応させ、GC-MSで溶液上のガスを分析すると $^{18}O_2$ と $^{18}O^{16}O$ が検出される。これは、(式1, 2)の反応が進行していることを示している。この水によって起こる錯体の還元反応が図22, 23の紫外・可視スペクトルの経時変化の原因である。

溶液の酸性度が強いと、(式1, 2)とも逆反応が進み、空気酸化が起こる。

Fig. 24 Redox reactions of platinum α -pyrrolidone blue.

Fig. 25 X-band ESR spectra of $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4]^{n+}$ powder samples (microwave power 5 mW, modulation width 5 G, 77 K): (a) blue $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4] (PF_6)_3(NO_3)_2 \cdot 5 H_2O$ (3.5 μ mol), amplitude $\times 50$; (b) dark red $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4] (NO_3)_5 \cdot 2 H_2O$ (6.7 μ mol), amplitude $\times 1\,000$; (c) green $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4] (NO_3)_{5.48} \cdot 3 H_2O$ (5.1 μ mol), amplitude $\times 79$; (d) yellow $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4] (SO_4)(PW_{12}O_{40})_2 \cdot 20 H_2O$ (1.4 μ mol), amplitude $\times 2\,000$; (e) dark red $[Pt_4(NH_3)_8(C_4H_6NO)_4] (SO_4)(PW_{12}O_{40})_2 \cdot 20 H_2O$ left in humid air for 7 days (1.4 μ mol), amplitude $\times 500$.

(式 1, 2) の反応に加えて (式 3) の不均化反応が共存イオンの種類に応じて起こるため、白金ブルーの水溶液の色は pH の値、O₂ の有無、共存イオン (Cl⁻, CH₃COO⁻ など) の種類に応じて様々に変化する。

このように、一見きわめて不安定な化合物のようであるが、白金ブルーの構造自体は相当安定なものである。白金ブルーやタンの水溶液に緩衝液として酢酸イオンを加えると溶液は瞬時に黄色となるが、これは (式 3) の平衡が圧倒的に右辺に片寄っているためであることが、紫外・可視スペクトルの観測からわかっている。

(式 1, 2) のように、温和な条件下で水を O₂ にまで酸化する錯体は珍しく、光合成系ではマンガンの多核高分子錯体 (構造不明) が同様な機能を持っていることを考えると興味深い。

6. ESR と NMR

前節で述べた白金 α-ピロリドン・ブルー類の各酸化状態のうち、ブルーの [Pt₄(NH₃)₈(C₄H₆NO)₄]⁵⁺ のみが常磁性で、他は反磁性である。最も高い酸化状態の黄色の [Pt₄(NH₃)₈(C₄H₆NO)₄]⁸⁺ は図 25(d) に示すように反磁性であるが、これを固体状態で水分と反応させると図 24 にしたがって還元され、タンまたはブルーの状態となり、ESR シグナルが検出される (図 25(e))⁸⁾。図 25 の (a) - (c) はそれぞれブルー²⁸⁾ の結晶、タンにごく少量ブルーがまじった結晶⁵⁾、ブルーとタンが約半半分ずつまじった結晶である⁷⁾。(c) のスペクトルの解釈に関してはすでに 2 節で説明したが、(b) に関してはなぜこのような相対強度の超微細構造が観測されるのか理論的によく説明されていない。同様のスペクトルは他の白金ブルーにもしばしば報告されている。Laurent らは白金 1-メチルヒダントインブルーのスペクトル (図 26) を次のような方法でシミュレーションした。1 個の不对電子が 4 個の白金に非局在化する程度を様々に変えてみた結果、不对電子は 4 個の白金と相互作用するが、この相互作用の程度によって白金は 2 組 (鎖構造の外側 2 個と内側 2 個に相当) に分けられるとし、その 2 組との相互作用を、 $g_{\perp} = 2.509$, $g_{\parallel} = 1.978$, $A_{1\perp} = 502$ MHz, $A_{1\parallel} = 556$ MHz, $A_{2\perp} = 1253$ MHz, $A_{2\parallel} = 980$ MHz とした。また ¹⁹⁵Pt が天然存在比に従って 4 個の白金に入るとすると、9 通りの分布のしかたがあるので、これらそれぞれに対応する

Fig. 26 Powder ESR spectrum of platinum 1-methylhydantoin blue.

Fig. 27 ESR simulation for platinum 1-methylhydantoin blue. a : Nine spectra corresponding to nine distribution patterns of ¹⁹⁵Pt in tetranuclear platinum complexes. b : Addition of nine spectra in a.

Fig. 28 ¹⁹⁵Pt NMR spectrum of head-to-head α-pyridone complex [Pt₂(en)₂(C₄H₄NO)₂]²⁺ in H₂O. HH : Head-to-head, HT : head-to-tail.

スペクトルを計算し最終的にすべての和をとったところ図 27 のようにうまくシミュレートできた³¹⁾。

白金ブルー状態は常磁性であるが、白金(II)の二核錯体や白金(III)の二核錯体は反磁性であるので白金の NMR が測定されている。head-to-head 型 α-ピロリドンの

Fig. 29 ^{195}Pt NMR spectrum of head-to-head α -pyridone complex $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]^{2+}$ in DMF.

白金(II)の二核錯体の ^{195}Pt NMRは図28でわかるように経時変化を示す。これは水溶液中でhead-to-headからhead-to-tailへ変化することによる。つまり両構造は溶液中では平衡状態で存在する³²⁾。この変化はDMSO中でははるかに遅くなる。また配位子のen(=エチレンジアミン)を NH_3 に変えるだけで変化が遅くなる。図29は白金(III)の α -ピリドンhead-to-head二核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]^{2+}$ のDMF中での ^{195}Pt NMRである¹²⁾。図28では見られなかったPt-Ptによる分裂がtripletとして観測されている。

6. おわりに

白金ブルーの合成と性質に関しては、まだ研究がまだまだばかりと言っても過言ではない。最初の結晶構造が明らかになってからすでに10年近くがたっているにもかかわらず研究報告例が少ないのは、単離や単結晶作製の難しさといった主として合成上の問題による。しかし、本稿で紹介したように、他の金属錯体には見られない特異な性質が明らかにされてきたので、今後、再現性が良くかつ汎用性の高い合成方法が開発されるなら、制癌剤等の応用の面にも研究が発展していくであろう。

(平成元年2月20日受理)

文 献

- 1) K.A. Hofmann, G. Bugge, *Chem. Ber.*, **41**, 312 (1908)
- 2) J.P. Davidson, P.J. Faber, R.G. Fischer, Jr., S. Mansy, H.J. Peresie, B. Rosenberg, L. Van Camp, *Cancer Chemother. Rep.*, **59**, 287 (1975)
- 3) J.K. Barton, D.J. Szalda, H.N. Rabinowitz, J.V. Waszczak, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1434 (1979)
- 4) K. Matsumoto, K. Fuwa, *ibid.*, **104**, 897 (1982)
- 5) K. Matsumoto, H. Takahashi, K. Fuwa, *Inorg. Chem.*, **22**, 4086 (1983)
- 6) T.V. O'Halloran, P.K. Mascharak, I.D. Williams, M.M. Roberts, S.J. Lippard, *ibid.*, **26**, 1261 (1987)
- 7) K. Matsumoto, H. Takahashi, K. Fuwa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2049 (1984)
- 8) K. Matsumoto, T. Watanabe, *ibid.*, **108**, 1308 (1986)
- 9) L.S. Hollis, S.J. Lippard, *ibid.*, **103**, 1230 (1981)
- 10) B. Lippert, D. Neugebauer, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta*, **46**, L 11 (1980)
- 11) L.S. Hollis, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **22**, 2605 (1983)
- 12) T.V. O'Halloran, M.M. Roberts, S.J. Lippard, *ibid.*, **25**, 957 (1986)
- 13) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 525 (1986)
- 14) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem.*, **25**, 407 (1986)
- 15) L.S. Hollis, M.M. Roberts, S.J. Lippard, *ibid.*, **22**, 3637 (1983)
- 16) H. Schöllhorn, P. Eisenmann, U. Thewalt, B. Lippert, *ibid.*, **25**, 3384 (1986)
- 17) B. Lippert, D. Neugebauer, *ibid.*, **21**, 451 (1982)
- 18) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *ibid.*, **26**, 1736 (1987)
- 19) B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chim. Acta*, **46**, 171 (1980)
- 20) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem.*, **26**, 1736 (1987)
- 21) H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 769
- 22) W. Micklitz, G. Müller, J. Riede, B. Lippert, *ibid.*, **1987**, 76
- 23) W. Micklitz, J. Riede, B. Huber, G. Müller, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **27**, 1979 (1988)
- 24) D. Neugebauer, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6596 (1982)
- 25) B. Lippert, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta*, **56**, 15 (1981)
- 26) D.M. Duckworth, D.M.L. Goodgame, M.A. Hitchman, B. Lippert, K.S. Murray, *Inorg. Chem.*, **26**, 1823 (1987)
- 27) D.M.L. Goodgame, M.A. Hitchman, B. Lippert, *ibid.*, **25**, 2191 (1986)
- 28) K. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 2061 (1984)
- 29) K. Matsumoto, N. Matoba, *Inorg. Chim. Acta*, **120**, L 1 (1986)
- 30) L.S. Hollis, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6761 (1981)
- 31) P. Arrizabalaga, P. Castan, M. Geoffroy, J.-P. Laurant, *Inorg. Chem.*, **24**, 3656 (1985)
- 32) T.V. O'Halloran, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3341 (1983)