総合論文

イソシアニドを主たる配位子とする金属-金属結合を含む 第10族金属錯体の電極合成

山本育宏*

Electrochemical Synthesis of Group 10 Metal Complexes of Isocyanide Containing Metal-Metal Bonds

Yasuhiro YAMAMOTO*

Electrochemical preparations of the Group 10 metal isocyanide complexes containing metal-metal bonds are described. Electrochemical reductions of $[\text{MCl}_2(\text{RNC})_2]$ and $[\text{M}(\text{RNC})_2(\text{L}_2)]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L}_2 = 2 \text{RNC}, 2 \text{PPh}_3, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2 = \text{diphos}$) were carried out at Pt and Hg electrodes and gave di-, tri-, and high nuclear complexes, $[\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{RNC})_4]$, $[\text{M}_2(\text{RNC})_4\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{M}_3(\text{RNC})_6\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{HgPt}_6(\text{RNC})_{12}]$, $[\text{HgPt}_6(\text{RNC})_8(\text{diphos})_2]$, $[\text{Hg}_2\text{Pt}_6(\text{RNC})_8(\text{diphos})_2]$, and $[\text{Hg}_2\text{Pt}_6(\text{RNC})_6(\text{diphos})_3]$, depending on the charge consumed and reduction potential. Electrochemistry of $\text{NiX}_2(\text{RNC})_2$ 8 at a Pt electrode is quasi-reversible, but the reaction at a Hg electrode proceeded with the CE mechanism; an initial chemical reaction of 8 with a Hg electrode occurred to give $[\text{HgNi}(\text{RNC})_4\text{X}_2]_2$, and finally the redox reaction of the Hg complex was observed. Reactions of dimeric complexes with isocyanide, ML_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$), or ML_3 ($\text{M} = \text{Pd}$) fragments were carried out and the corresponding A-frame or linear trimetallic complexes were obtained.

Key words: Isocyanide complex; Group 10 metal isocyanide complex; Isocyanide cluster; Coordinatively unsaturated triplatinum complex; Hg-Pt cluster; Complex containing bidentate phosphine and isocyanide.

1. はじめに

分子内に金属-金属結合を含む錯体、とくに遷移金属を3個以上持つ遷移金属クラスター錯体は近年、数多く合成され、それらの構造や物理的、化学的性質が明らかにされるにつれ、多くの分野で注目されている。遷移金属クラスターはその骨格が金属結晶の原子配列に類似し、金属に結合した有機分子の形状や挙動は不均一系触媒反応において、金属表面における分子や原子の吸着状態や反応過程のモデルとしてみる事ができる。また、合成ガスからの炭化水素や、エチレングリコール等の選択的合成を指向する、いわゆる「 C_1 化学」における高選択性触媒として、また二酸化炭素活性化の触媒としての金属クラスターの利用等の期待がある。

現在、数多くの金属クラスターが合成され、その物性機能や触媒機能の研究がなされている。しかし、その大部分は一酸化炭素を配位子とするものである¹⁾。

一酸化炭素と等電子構造を持つイソシアニド(RNC)はホスフィン類と同様に置換基を変化させることにより、電子的あるいは立体的にその性質を自由にかえることができるという特徴を持っている。これらのイソシアニドを配位子とするクラスター錯体は、一酸化炭素に比べてその例が非常に少ないのはイソシアニドの立体的な因子のみならず、COに比べて電子供与性が大きいため金属上に電子が蓄積され、金属-金属結合が弱められるためであると考えられる²⁾。

有機化学的な酸化や還元反応において、使用する試薬によっては種々の副生成物が生じ、操作が複雑となる場合がしばしばある。一方、電極反応は電極表面上で電子の授受の結果起こる酸化還元反応であり、それらの反応は非常にクリーンである。また、電極電位や電流量を自

* 東邦大学理学部 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University ()

由に変えることができるので比較的容易に反応条件の制御ができ、さまざまな条件で反応を行うことができる。有機合成の分野では、電気化学的手法が比較的多く利用され、有力な合成手段となっている³⁾。

有機金属化学の分野では、有機金属化合物を電子移動媒体とする有機合成は近年急速な進歩を遂げている^{3,4)}。有機金属錯体に対する電気化学的な研究は錯体の電気化学的な性質の測定に関するものが多く、電極反応を合成の手段とする錯体合成に関してはそれほど多くない。

我々は電極反応の特色をいかし、電極還元や電極酸化を行うことによって生じるカチオンやアニオンラジカルを利用し、金属錯体の合成を試みてきた。この論文ではイソシアニドを主たる配位子とし、分子内に金属-金属結合を持つ第10族元素の2核および多核金属クラスター錯体とそれらの関連錯体について我々の研究室で行われた研究の現状を述べる。

2. 電極還元による合成

2.1. 中性錯体の電極反応

trans-[PdCl₂(RNC)₂] 1 を白金あるいは水銀電極で1電子還元に対応する電気量(以下1電子還元と省略する)を通じると2量体[Pd₂Cl₂(RNC)₄] 2 が生成するが、表1に示すように水銀電極では一般に収率が低下した⁵⁾。

各種の電極での1a(R=2,6-Me₂C₆H₃=Xyl)のボルタモグラムの測定すると水銀以外の電極では約-1.0V付近に非可逆的な2電子移動に対応する還元波が認められるが水銀電極では0.0V付近に波が観測された(図1)。詳細に調べたところPd(II)が還元される前に(式1)のような電荷移動が起こり、生成したHg²⁺の電極反応として観察された。水銀電極による電解合成の収率の低下がいわゆるCE反応によるものである^{5,6)}。

錯体1を白金電極で2電子還元すると通常の電極反応

Table 1 Electrochemical preparation of [Pd₂Cl₂(RNC)₄] 2 at platinum and mercury electrodes.

R ^a	Electrode	Yield (%)
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (Xyl)	Pt	73
	Hg	23
4-Br-Xyl	Pt	83
	Hg	38
2,4-Bu ^t ₂ -6-MeC ₆ H ₂	Pt	87
	Hg	49
2,4,6-Bu ^t ₃ C ₆ H ₂	Pt	70
	Hg	52
<i>t</i> -Bu	Pt	69

^a 4-Br-Xyl=4-Br-2,6-Me₂C₆H₂

Fig. 1 CV of [PdCl₂(XylNC)₂] 1a.

が起こり、その骨格が3員環からなるクラスター Pd₃(RNC)₆ 3 が生成する(スキーム1)。このような3核クラスターは化学的な方法でも合成され、その構造は結晶解析により明らかにされている⁷⁾。

cis-[PtCl₂(RNC)₂] 4 のアセトニトリル中でのポーラログラムによると、これらの錯体の電極反応は非可逆的で、2電子1段階反応で進行する。水銀電極による還元反応は表2に示すように電気量により2量体や0価クラスター

Table 2 Electrochemical reaction of [PtCl₂(RNC)₂].

R	E/V	n ^a	Yield (%)	Product ^b
2,4-Bu ^t ₂ -6-MeC ₆ H ₂	-1.7	1	95	7b
	-1.6	1	87	7b
	-1.7	2	20, 41	7b, 6b
	-2.0	2	86	6b
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	-1.5	1	24	5a
	-1.5	2	77	5a
	-1.7	2	92	5a
2,4,6-Bu ^t ₃ C ₆ H ₂	-1.5	1	89	7c
	-1.7	2	86	6c

^a Theoretical electron number reduced by electrolysis.

^b 5 : [HgPt₆(RNC)₁₂] ; 6 : [Pt₃(RNC)₆] ;

7 : [PtCl₂(RNC)₄] ;

が生成する(表2)。この反応は次のように説明することができる⁸⁾。[PtCl₂(XylINC)₂]₄ **4a**をアセトニトリル中、水銀電極で1ないし2電子還元に相当する電気量を通じると、いずれも主生成物として緑色の[HgPt₆(XylINC)₁₂] **5a**が沈殿物として生成する。一方、2,4-^tBu₂-6-MeC₆H₂NC(=2,4-^tBu₂-NC)の錯体**4b**では2電子還元により[Pt₃(2,4-^tBu₂-NC)₆] **6b**が生成する。しかし、1電子還元に相当する電気量を通じると2量体[Pt₂Cl₂(2,4-^tBu-NC)₄] **7b**が生成する。この際、水銀電極表面では緑色になり、それがバルクへ拡散すると黄色に変化することが観察された。これはまず2電子還元により**5a**タイプのHg-Ptクラスターが生成し、その後水銀の脱離が起こり3核クラスターが生成する。一方、1電子還元でこれらのクラスターは系中に存在する未反応の2価錯体との間でスキーム2に示されるような均一化反応が起こり2量体となることが示唆された。イソシアニドによる生成物のちがいは水銀-白金錯体の溶解性によるものである。事実**4a**と**5a**を塩化メチレン溶液中で反応させると2量体[Pt₂Cl₂(XylINC)₄] **7a**(R=Xyl)が得られる。白金電極では水銀の取り込みはなく、いずれも生成した16電子種:PtL₂の3量化により3核錯体が生成する。

Ni(cod)₂(cod=シクロオクタジエン)と^t-ブチルイソシアニド(^tBuNC)あるいはベンジルイソシアニドを適当なモル比で反応させると、4あるいは8核のクラスターが得られるが、構造が明らかにされたものとしては4核錯体Ni₄(^tBuNC)₇がある⁹⁾。このようなクラスターは電極反応で合成可能かどうかを検討した。NiX₂(RNC)₂ **8**や8-RNC系を白金や水銀電極で2電子還元すると多核錯体は得られず、単核のNi(RNC)₄のみが得られた(表3)。この錯体はナトリウムアマルガムによる試薬還元でも合成され、その収率は電極反応よりも高い^{10a)}。

これらの電極反応において、使用した電極の種類により、興味深い現象が観察された。白金電極において、**8a**(R=Xyl; X=I)のアセトニトリル中でのサイクリックボルタモグラム(CV)は可逆的で、半波電位E_{1/2}は-0.52 Vを示した。この系に過剰のイソシアニドを存在

Table 3 Electrochemical and chemical preparation of Ni(RNC)₄^a.

R	Method A	Method B
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	33	62
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	42	75
4-Br-2,6-Me ₂ C ₆ H ₂	29	77
2,4,6-Bu ^t ₃ C ₆ H ₂	20	80

^a Method A : electrochemical preparation at a Pt electrode.

Method B : reduction with sodium amalgam (ca. 3 %) in THF.

させるとE_{1/2}(=-0.48 V)は約-0.04 V たかくなる。後者の系から5配位錯体NiL₂(XylINC)₃が単離され、以下のような電極反応が進行していることが明らかになった。

また、水銀電極では、**8a**は白金電極のE_{1/2}より-0.22 V 低下し、-0.74 V に、**8a**にイソシアニドを加えるとE_{1/2}は-0.74 V から-0.72 V に移動することがわかった。後者の系からニッケルおよび水銀からなり、ヨウ素架橋した4核錯体[HgNi₂(XylINC)₄]₂ **9**が単離され(図2)^{10b)}、そのCVを測定すると-0.72 V に半波電位を示すことから、水銀電極界面ではパラジウム錯体と同様、スキーム3のように電極水銀との前置反応により**9**が生成し、その電極反応が観察されるいわゆるCE反応が起こっていることが判明した。-0.74 V の酸化還元液は配位不飽和錯体[{HgNiL₂(XylINC)₄]₂によるものと解釈された^{10a)}。いずれも水銀電極ではニッケル水銀錯体を経由して0価錯体にいたるものと考えられる。

2.2. 塩型錯体の電極反応

2.1.1. イソシアニド錯体

カチオン錯体[Pt(RNC)₂L₂]²⁺10(L=RNC, PPh₃)のポーラログラムは1電子2段階反応で進行することを示した。水銀電極で1電子還元が起こる電位、あるいは2電子還元が進行する電位で1F/mol(1F=96500 C)の電気量を通じると2核錯体[Pt₂(RNC)₄L₂]²⁺ **11**が生成する。後者の反応において、PtCl₂(RNC)₂の場合と同様電極表面が緑色から黄色に変化することから、まず生成した水銀-白金混合クラスターと未反応の2価錯体との均一化により最終的に2核錯体が形成される。**11**は[Pt₂Cl₂

Scheme 2

Fig. 2 Structure of 9.

(RNC)₄]とイソシアニドあるいはホスフィンの混合物をNH₄PF₆で処理すると容易に得られる。また1.5電子還元すると直線状の3核錯体[Pt₃(RNC)₆L₂]²⁺ 12が得られた¹¹⁾。トリフェニルホスフィン錯体12a(R=Xyl; L=PPh₃)は[Pt(RNC)₄]²⁺/Pt(PPh₃)₂(CH₂=CH₂)を1:2の割合で処理することにより合成されている¹²⁾。また2電子還元するとイソシアニドの種類によりHg-Pt混合クラスター5やPt₃(RNC)₆が生成する。同じような反応はパラジウム錯体[Pd(RNC)₄]²⁺を白金電極で還元することにより、2価の2核や3核錯体および0価の3角型3核錯体が得られる(スキーム4)。

2.2.2. 2座配位ホスフィン錯体

2座配位ホスフィン(diphos=Ph₂P(CH₂)_nPPh₂)は2個の金属に架橋配位することにより金属-金属結合を強め

るための補強材として働くと考えられる。そこでまず、2座配位ホスフィンおよびイソシアニドを配位子とする白金およびパラジウムの2価錯体([M(RNC)₂(diphos)]²⁺ (M=Pt, Pd)の電気化学的挙動について検討した。サイクリックボルタモグラムにおいて、これらの錯体はいずれも非可逆反応である。白金錯体はホスフィンの種類により、1つあるいは2つの還元波が観測され、2電子1段あるいは1電子2段反応が起こることを示している。一方、パラジウム錯体はすべて2個の還元波が観測され、1電子2段反応で進行している。2価単核錯体を適当な電位で適当な電気量を通じると、2核の2価錯体、2価3核錯体および0価のクラスター錯体

Table 4 Electrochemical reduction of $[M(RNC)_2L_2]^{2+}$ ($M=Pd, Pt$; $L_2=2PPh_3, dppm$).

complex	E (sce) (V)	n ^a (F)	Yield (%)	product ^b
$[Pt(XylNC)_4]^{2+}$	-1.5	1	63	11a
	-1.4	1.5	47, 9	12a, 11a
$[Pt(2,4-Bu^t_2-6-MeC_6H_2NC)]^{2+}$	-1.5	1	65	11b
	-1.6	1.5	74, 3	12b, 11b
$[Pt(XylNC)_2(PPh_3)_2]^{2+}$	-1.3	1	74	11c
$[Pt(XylNC)_2(dppm)]^{2+}$	-1.3	1	73	13a
	-1.3	1.5	43	15a
$[Pd(XylNC)_4]^{2+}$	-1.1	1.5	43, 4	12c, 11c
$[Pd(XylNC)_2(dppm)]^{2+}$	-1.1	1	62	13c
	-1.1	1.5	53, 8	15c, 13c

^a Theoretical electron number reduced by the electrolysis.

^b 11 : $[M_2(RNC)_4L_2]^{2+}$; 12 : $[M_3(RNC)_4L_2]^{2+}$; 13 : $[M_2(RNC)_2(dppm)_2]^{2+}$;
15 : $[M_3(RNC)_4(dppm)_2]^{2+}$

が得られた^{11,13)}。

dppm ($n=1$) 錯体 $[M(RNC)_2(dppm)]^{2+}$ ($M=Pt, Pd$) を還元反応が起こる電位付近に設定し、1電子還元に対応する電流を通じると、 $[M_2(RNC)_2(dppm)_2]^{2+}$ 13の組成を持つ黄色の錯体を得られた(表4)。この錯体の構造はスペクトルデータから金属-金属結合を含み、それぞれの金属は2個のリンと1個の炭素に囲まれ、金属を含む2個の平面は互いに同一面にある。2座配位ホスフィン

ン配位子がシス-配位していることを示唆している。これらの錯体は $[M_2(RNC)_6]^{2+}$ ($M=Pt, Pd$) と diphos との反応により合成することができる。その詳しい構造はX線結晶解析により明らかにした(図3)。2座配位ホスフィンは1個の金属にシス位で配位し、残りの配位座はイソシアニドが占めている。白金を含む2個の平面はdppm錯体とは異なり、お互いに垂直に近い構造を持っている。

モデル錯体、 $[Pt_2Cl_2(HNC)_4]^{8)}$ や $[Pt_2(HNC)_2(PH_3)_4]^{2+14)}$ のトランス体を想定し、EHMO計算により、2核錯体の構造の安定性を評価した。 $[Pt_2Cl_2(CO)_2(PH_3)_2]$ 錯体の計算結果¹⁵⁾を含めていずれの錯体においても白金を含む2個の平面が互いに直交した構造($\theta=90^\circ$)がもっとも安定な構造となり、もっとも不安定な平面構造($\theta=0^\circ$)との

Fig. 3 Structures of $[M_2(MesNC)_2(dppp)_2]^{2+}$

間の安定化エネルギー差は3~9eVである。

dppe($n=2$)やdppp($n=3$)などのキレート配位子を持つシス錯体では、その構造は実験結果と計算結果が一致したが、dppm錯体ではその構造は不安定構造(平面構造)を持っている。これは隣接する2つの配位子の立体的な反発をCH₂基で結ぶことにより緩和し、さらに平面構造と立体構造との本質的な安定化エネルギーの差(3~9eV)をも補償していると考えられる。また、このことがキレート錯体に比べてdppm錯体の高い反応性に寄与していると推測される(後述)。

diphos($n=1, 2, 4, 6$)の白金およびパラジウム2価錯体[M(RNC)₂(diphos)]²⁺(M=Pd, $n=1$; M=Pt, $n=1, 2, 4, 6$)に1.5電子還元に相当する電流量を通じると、いずれも3核錯体[M₃(RNC)₄(diphos)₂]²⁺ 14 (M=Pd, Pt)が得られる。しかし、diphosの種類によりその構造は異なる。dppm($n=1$)においては白金およびパラジウムいずれも金属骨格がA-frame構造を持つ錯体(図4)が、その他の化合物(M=Pt; $n=2, 4, 6$)は直線状で、2個のdiphosは外側の金属にキレート配位した構造を持つことが判明した。これらの3核錯体は直線型[M₃(RNC)₄]²⁺錯体とdppmやdppeなどの2座配位子による置換反応によっても生成する。

一方、 $n=3$ (dppp)のdiphosを持つ白金錯体[Pt(RNC)₂(dppp)]²⁺(R=Xyl, 2,4,6-Me₃C₆H₂=Mes)においては、前述した3核錯体14から2個のイソシアニドが脱離した組成を持つ錯体[Pt₃(RNC)₂(dppp)₂]²⁺ 15が得られた(スキーム5)。錯体15の電子数は40で、通常のPt₃錯体の電子数は42ないし44である。我々の知る限りでは、最初の電子不足Pt₃錯体である。この電子不足錯体および関連錯体のEXAFSを測定した結果、得られた値がモデル錯体のそれらと類似しているので直線構造を持つことが示唆された。そのX線構造解析は期待したように直線構造を持ち、まん中の白金は配位子をもたず、トランスに白金が結合し、外側の2つの白金はキレート配位子とイソシアニドが配位し、白金を含む2つの平面の2面角は88°ではほとんど垂直である(図5)。中央の白金と隣接する配位子とのもっとも近い距離は3.09(4) Å

Fig. 4 Structure of [Pt₃(XylNC)₄(dppm)₂]²⁺.

Fig. 5 Structure of 15.

(イソシアニドから)で、相互作用が存在するとしても非常に弱いことが推察され、いわゆる'naked metal'と考えられる。このような'裸の金属'を含む遷移金属錯体は初めての例であり、不均一系触媒反応において、触媒表面の活性点に吸着している分子の近傍にある un-adsorbed sites の電子状態のモデルとして考えることが

できる。

$[\text{Pt}_3(\text{RNC})_8]^{2+}$ と dppp との化学的な反応では電子不足錯体に2個のイソシアニドが付加した組成を持つ配位飽和錯体 $[\text{Pt}_3(\text{RNC})_4(\text{dppp})_2]^{2+}$ が得られ、目的とする配位不飽和錯体は得られなかった(スキーム5)。このことは電極反応の特異性を示すものである。

このようないわゆる‘裸の金属’を有する40電子錯体は必ずしもメチレン鎖が3個のものに限定されず、立体的にかさ高い *t*-ブチル基をもつ diphos にあつてはメチレン鎖が2個の $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Bu}^t$ でも得られる。また比較的 rigid なシス-ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレンなどの2座ホスフィンでも生成するので、立体的に中央の白金をブロックする適当な位置に置換基が配置されることにより裸の白金金属を含む配位不飽和錯体が生成するものと考えられる¹⁶⁾。

メチレン鎖が4の dppb 錯体を2電子還元すると緑色の錯体 $[\text{HgPt}_6(\text{RNC})_8(\text{dppb})_2]$ ($\text{R} = \text{Xyl}, \text{Mes}$) が得られた。一方、ナトリウムアマルガムによる還元でも得られた。この錯体の赤外吸収スペクトルは末端および架橋イソシアニドが存在することを示し、電子スペクトルは $[\text{HgPt}_6(\text{XylNC})_{12}]$ 5aのそれと類似しているのと同じようなサンドイッチ骨格を持つと推定された。2個の dppb は上下の3核錯体を分子間で結んだ籠型の構造を持つと考えられる。このメチレン鎖を増加すると、例えば5 (dpppn)あるいは6 (dpphex)の錯体では2個の水銀を含む2種類の錯体 $[\text{Hg}_2\text{Pt}_6(\text{RNC})_8(\text{diphos})_2]$ および $[\text{Hg}_2\text{Pt}_6(\text{RNC})_6(\text{diphos})_3]$ が生成する(図6)。

また、前者の錯体に diphos を反応させると後者の錯体となる。5aは熱的に水銀を放出し、 $[\text{Pt}_3(\text{RNC})_6]$ となるがこれらの錯体は熱的に安定で水銀原子の脱離は起こらない。cage 効果によるものである。

Fig. 6 Cluster core of $[\text{Hg}_2\text{Pt}_6(\text{XylNC})_8(\text{dpphex})_2]$.

水銀原子が cage 内に1ないし2個取り込まれるには3員環同士の距離は約6 Å および9 Å 程度と推定される。これらの距離は計算結果からメチレン鎖が前者では4、後者では5~6と評価された。n=10では水銀原子の取り込みが起こらないのは白金3核間の距離が長いことによる。

3. 錯体の反応

3.1. 2核錯体の反応

表5に dppm で架橋された錯体 $[\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{dppm})_2]$ 16を含むイソシアニドの2核錯体のX線解析、あるいはEXAFSから求められた金属-金属間距離のデータを示す。diphos 錯体は金属にキレート配位子を持たない錯体よりも0.06-0.09 Å 長く、16のそれより短い。 M_2X_2 ($\text{dppm})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) 錯体の金属-金属結合へCO, RNC,

Table 5 Metal-metal bond distances of Pd and Pt isocyanide complexes.

complex	bond length (Å)	EXAFS (Å)	Ref.
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{t-BuNC})_4]$	2.531 (3)	2.501	24
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{XylNC})_4]$		2.510	25
$[\text{Pd}_2\text{I}_2(\text{MeNC})_4]$	2.533 (1)		26
$[\text{Pd}_2(\text{MeNC})_6]^{2+}$	2.531 (9)		27
$[\text{Pd}_2(\text{MesNC})_2(\text{dppp})_2]^{2+}$	2.617 (2)	2.617	13
$[\text{Pd}_2(\text{XylNC})_2(\text{dppp})_2]^{2+}$		2.598	25
$[\text{Pd}_2(\text{XylNC})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$		2.603	25
$[\text{Pd}_2(\text{XylNC})_2(\text{dppb})_2]^{2+}$		2.597	25
$[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(2,4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-6-MeC}_6\text{H}_2\text{NC})_4]$	2.562 (2)		8
$[\text{Pt}_2(\text{MesNC})_2(\text{dppp})_2]^{2+}$	2.653 (2)		13
$[\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$	2.699 (5)		28

CH₂, H⁺, SO₂, S, C₂R₂, CS₂ などの小分子が容易に挿入することが知られており、金属間結合の反応性が高く、多くの興味ある反応が研究されている¹⁸⁾。一方、イソシアニドの錯体は光化学的には容易に反応が起こるが、熱的には16錯体に比べて反応性が低いことがわかった。結合間距離の差が、錯体の反応性に反映していると考えられる。

架橋およびキレート錯体の反応性を検討することは結合間距離との関連で興味あると考えられる。

[Pd₂Cl₂(RNC)₄]₂ や [Pd₂(dppe)₂(XylNC)₂]²⁺ のハロゲン化炭化水素溶液に光を照射すると金属-金属結合が容易に開裂し、単核の2価錯体[PdCl₂(RNC)₂]₂ 1あるいは[PdCl(dppe)(XylNC)]²⁺ が生成する。

2とピリジン(py)あるいはNH₄PF₆存在下1,8-ナフチリジン(L')との反応ではイソシアニドは末端配位(η⁻)から架橋配位(μ-)へと変換され、17や18を与えた。後者の配位子は1座配位として働いている。しかしNH₄PF₆存在下2,2'-ビピリジンとの反応ではイソシアニドの配位形式は変わらず置換反応が起こり19が生成した(スキーム6)^{19,20)}。

キレート錯体(n≥2)よりも結合間距離が短いと推定されるdppmの2核錯体[M₂(XylNC)₂(dppm)₂]²⁺ 13(M = Pd, Pt; R = Xyl)とXylNCとの反応では加熱下でも反

応は進行しないが、p-NO₂C₆H₄NCとの反応で[M₂(XylNC)₂(dppm)₂(μ-p-NO₂C₆H₄NC)]²⁺ や [Pt₂(XylNC)(dpmp)(μ-p-NO₂C₆H₄NC)(p-NO₂C₆H₄NC)]²⁺ が得られ、前者は金属-金属結合へのパラ-ニトロフェニルイソシアニドの挿入した錯体で、後者の錯体ではさらに末端イソシアニドが置換されたA-frame錯体が生成することがわかった(スキーム7)。同じような錯体はシクロヘキシルイソシアニドでも得られる¹¹⁾。

HoffmannらによりEHMO計算から、2核錯体[Pt₂Cl₂(dppm)₂]の金属-金属間結合へd¹⁰ fragmentであるML₂の挿入の可能性がCOとのisobolalから予測されていた²¹⁾。この予測を証明するために:PtL₂(L = XylNC)の前駆体として考えられる[HgPt₆(RNC)₁₂]を反応させると、:PtL₂が金属間結合に挿入して、A-Frame錯体が得られ、実験的な証明となった(スキーム7)¹¹⁾。

キレート配位構造を持つパラジウムのdppp 2核錯体[Pd₂(XylNC)₂(dppp)₂]²⁺を過剰のp-NO₂C₆H₄NCで処理すると[Pd₂(p-NO₂C₆H₄NC)₃(dppp)₂]²⁺が得られた。1分子のパラ-ニトロフェニルイソシアニドが金属-金属結合に挿入し、残りの2個は末端配位した構造である。この錯体にd¹⁰ fragmentが発生すると考えられるNi(RNC)₄やPt₃(RNC)₆を加熱下で処理するとパラジウム-パラジウム結合に:ML₂が挿入し、直線型ヘテロメタル

Scheme 6

Scheme 7

Scheme 8

錯体が得られる。また、 $\text{Pd}_3(\text{RNC})_6$ との反応では PdL_3 が挿入した錯体が生産することがわかった(スキーム 8)²²⁾。このようにキレート配位した錯体は dppm 錯体と同様に反応性が高いことが示され、その結合距離との関連性が存在することを示唆している。

配位不飽和錯体の反応性は興味を持たれるが、現在まで顕著な結果は得られていない。

3.3. 直線型 3 核錯体の電子状態

3.1. で述べたように“naked metal”を含む直線型 3 核錯体は不均一系触媒反応において、反応分子が吸着した触媒活性点の周囲に存在する金属の電子状態のモデルとなる。我々はモデル化合物 $[\text{Pt}_3(\text{HNC})_2(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ (A) および $[\text{Pt}_3(\text{HNC})_4(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ (B) の分子軌道計算、および ESCA を測定することにより電子状態を検討した。図 7 に錯体(A)および(B)の分子軌道図を示す。(A)および(B)の HOMO-LUMO のエネルギーギャップは 0.3 eV および 1.3 eV で、配位不飽和錯体(A)が配位飽和錯体(B)より電子的に不安定である。(A)の異常な安定性は 2 座配位ホスフィンの立体的な高さによるものと考えられる。事実、15a (R=Xyl) の CPK モデルで示されるように“naked metal”錯体では、2 座ホスフィンの置換基が外部からの攻撃を阻止すべくブロックしているのがわかる(図 5)。

錯体(A)の HOMO はまん中の Pt の空の s 軌道と $[\text{Pt}(\text{HNC})(\text{PH}_3)_2 \cdots \text{Pt}(\text{HNC})(\text{PH}_3)_2]$ fragment の充填 d_{z^2} 軌道との相互作用により安定化されているが、白金の充填 d 軌道との反発により不安定化され、HOMO-LUMO エネルギーギャップが 0.3 eV と小さくなる。その結果、まん中の白金と外側の白金の電荷分布は -0.584 と 0.680 になり、まん中の白金への電荷の局在化が起こる。

一方、(B)の HOMO は $[\text{Pt}(\text{HNC})(\text{PH}_3)_2 \cdots \text{Pt}(\text{HNC})(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ fragment の充填 d 軌道(dx^2-y^2 と dz^2 の混成)

Fig.7 MOs of 14 and 15.

と $\text{Pt}(\text{HNC})_2$ の空の軌道からなる。この場合には、“naked Pt”錯体(A)において中心金属に局在化されていた電荷が配位 HNC の π^* 軌道に分散され、金属上への極端な電荷の偏り(-0.042 と 0.392)がなくなり、電子的に安定な錯体が形成され则认为られる。

このような電子状態が存在しているかを調べるために $[\text{Pt}_3(\text{RNC})_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ および関連錯体の ESCA を測定した(表 6)²³⁾。 $\text{Pt}4f_{7/2}$ の結合エネルギー(Binding energy)は $\text{Pt}^{2+} > \text{Pt}^{1+} > \text{Pt}^{(2/3)+} > \text{Pt}^0$ の順序で減少する。また 2 核錯体において、トリフェニルホスフィン錯体の結合エネルギーはイソシアニド錯体よりも小さい。これはイソシアニドよりトリフェニルホスフィンの電子供与性が大きいこと金属上の電子密度が大きくなることによると考えられる。3 核錯体において、配位飽和錯体の結合エネルギーは 2 種類の白金の酸化状態が存在するにもかかわらず、一組の $\text{Pt}4f_{7/2}$ および $\text{Pt}4f_{5/2}$ の結合エネルギーのみが観察された。一方、配位不飽和錯体においては $\text{Pt}4f_{7/2}$ および $\text{Pt}4f_{5/2}$ に関して、強度比 2 : 1 からなる 2 組の結合エネルギー(73.2 および 76.6 eV : 72.2 および 75.4 eV)が観察された。前者は外側の 2 個の白金に、後者はまん中の白金に相当するピークである。結合エネルギー 72.2 eV ($\text{Pt}4f_{5/2}$) は 0 価の 3 核錯体のそれに近い。一方、外側の白金の値は白金 1 価のそれに近い。配位飽和錯体では電荷の非局在化が示唆され、配位不飽和

Table 6 Binding energies of platinum complexes^a.

complex	Pt 4f _{7/2} (eV)	Pt 4f _{5/2} (eV)
[PtCl ₂ (RNC) ₂]	73.9	77.1
[Pt(RNC) ₆] ²⁺	73.6	76.9
[Pt ₂ (RNC) ₄ (PPh ₃) ₂] ²⁺	73.4	76.7
[Pt ₃ (RNC) ₈] ²⁺	73.5	76.6
[Pt ₃ (RNC) ₄ (dppe) ₂] ²⁺	72.9	76.1
[Pt ₃ (RNC) ₂ (dppp) ₂] ²⁺ ^b	73.2 ^c	76.6 ^c
	72.2 ^d	75.4 ^d
[Pt ₃ (RNC) ₆]	72.2	75.3

^a Binding energies of Pt 4f_{7/2} and Pt 4f_{5/2} of the platinum metal were measured as 70.8 and 74.2 eV, respectively. R=Xyl.

^b Intensity ratio is a 2:1, assignable to the outer and inner Pt atoms.

^c Outer Pt atoms. ^d Inner Pt atom.

錯体では電荷の局在化が起こっており、計算結果をうまく説明することができた。

4. まとめ

電極反応を利用することにより、金属-金属結合を持ついろいろな2, 3および多核クラスター錯体が得られた。とくに配位不足である錯体[Pt₃(RNC)₂(diphos)₂]²⁺は遷移金属錯体において初めての例であり、その構造の特異性から、錯体化学のみならず、物性化学的にも興味ある化合物である。また現在のところこのような錯体は決して試薬還元など化学的手法では得られていない。電気化学的手法でのみ生成するものであり、電極反応の特徴を遺憾なく発揮した例である。今後、電気化学的手段が錯体合成に広く利用されることを願うものである。

本研究は理化学研究所山崎博史主任研究員(現在中央大学理工学部教授)との協力のもとに始められた。また、電気化学に関しては理化学研究所高橋勝緒博士に協力を得た。東邦大学においては棚瀬知明博士および文献欄に記載されている人々の協力のもとに行われた。ここにこれらの人々に厚く感謝いたします。

(平成5年4月6日受理)

文 献

- 1) D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, "The Chemistry of Metal Cluster Complexes", VHC Publishers, Inc. New York, 1990
- 2a) Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Reviews*, **32**, 193 (1980)
- b) E. Singleton, H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **22**, 209 (1983)
- 3a) 徳田昌生, 有合化, **43**, 522 (1985)

- b) 鳥居 滋, 井口 勉, 有合化, **43**, 533 (1985)
- 4a) D.H. Evans, *Chem. Rev.*, **90**, 739 (1990)
- b) D. Astruc, *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 643 (1988)
- 5) Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2665 (1987)
- 6) 高橋勝緒, 松田 清, 山本育宏, 電気化学, **59**, 971 (1991)
- 7a) E.O. Fisher, H. Werner, *Chem. Ber.*, **95**, 703 (1962)
- b) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6994 (1969)
- c) L. Malatesta, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3924
- d) C.G. Francis, S.I. Khan, P.R. Morton, *Inorg. Chem.*, **23**, 3680 (1984)
- 8a) Y. Yamamoto, K. Takahashi, K. Matsuda, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1833
- b) K. Takahashi, Y. Yamamoto, K. Matsuda, H. Yamazaki, *Electrochimica. Acta*, **33**, 1489 (1988)
- 9) M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier, F.J. Hirsekorn, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 743 (1977)
- 10a) Y. Yamamoto, K. Ehara, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 778 (1993); K. Ehara, K. Kumagai, Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, **410** C49 (1991)
- b) Y. Yamamoto, K. Ehara, K. Takahashi, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3376 (1991)
- 11a) Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2458 (1986)
- b) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics*, **12**, 933 (1993)
- 12) C. Briant, D.I. Gilmour, D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **308**, 381 (1986)
- 13) T. Tanase, Y. Kudo, M. Ohno, K. Kobayashi, Y.

- Yamamoto, *Nature*, **344**, 526 (1990)
- 14) Unpublished results.
 - 15) C. Couture, D.H. Farrar, D.S. Fisher, R.R. Gukathasam, *Organometallics*, **6**, 532 (1987)
 - 16) H. Ukaji, T. Tanase, Y. Yamamoto, 39th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, PA 227 (1992)
 - 17) T. Tanase, T. Horiuchi, Y. Yamamoto, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.*, **440**, 1 (1992)
 - 18) R.J. Puddephatt, *Chem. Soc., Rev.*, **12**, 99 (1983)
 - 19) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.*, **25**, 3327 (1986)
 - 20) 宇梶浩一, 棚瀬知明, 山本育宏, 42 回錯体化学討論会, 2 AP 30 (1992)
 - 21) D.M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **20**, 3543 (1981)
 - 22a) 棚瀬知明, 小日山裕二, 小林公子, 山本育宏, 日本化学会第 58 春季年会(大阪), 2A31 (1989)
 - b) 山本育宏, 棚瀬知明, 小日山裕二, 大野正浩, 工藤泰子, 小林公子, 第 17 回有機合成化学協会関東シンポジウム, B09 (1989)
 - 23) A. Nakao, Personal results.
 - 24) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1843 (1985)
 - 25) T. Tanase, K. Kawahara, H. Ukaji, K. Kobayashi, H. Yamazaki, Y. Yamamoto, to be submitted.
 - 26) N.M. Rutherford, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, **23**, 2844 (1984)
 - 27) S.Z. Goldberg, R. Einsenberg, *Inorg. Chem.*, **15**, 535 (1976)
 - 28) R.G. Holloway, B.R. Penfold, R. Colton, M.J. McCormick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 485