

メチレン架橋ビスN-ヘテロ環カルベン-白金二核部位を組み込んだ混合配位子白金三核錯体および混合金属ロジウム白金錯体の構造と銀(I)イオンの反応

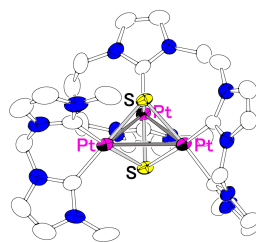
(阪市大院理¹・阪公大院理²) ○藪根夏希¹・中島洋²・西岡孝訓²

Structures and reaction with Ag(I) ion of mixed-ligand triplatinum and mixed-metal diplatinum rhodium complexes bearing triply bridging sulfide and diplatinum unit with methylene-bridged bis-NHC ligands (¹Osaka City University, Division of Molecular Materials Science, ²Osaka Metropolitan University, Department of Chemistry) ○Natsuki Yabune,¹ Hiroshi Nakajima,² Takanori Nishioka²

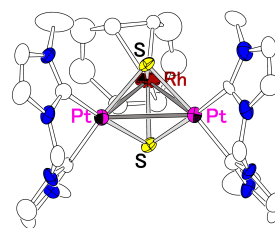
Mixed-ligand triplatinum and mixed-metal diplatinum-rhodium complexes bearing two methylene-bridged bis-NHC-platinum moieties were synthesized and structurally characterized. NMR spectroscopy for solutions of the trinuclear complexes with Ag(I) ions and structural analyses of crystals obtained from the reaction mixtures showed that reactions of these trinuclear complexes with Ag(I) ions proceed in two steps. In the first step, the Ag(I) ion formed Ag-Pt bonds with the platinum ions in the trinuclear complexes with the methylene-bridged bisNHC ligands. NMR spectroscopy also revealed that the adducts react with additional Ag(I) ion to form Ag-S bonds in the second step.

Keywords : *N-heterocyclic carbene; trinuclear complex*

これまでに、N-メチル基と架橋メチレン鎖をもつ bisNHC 配位子を導入した硫黄架橋白金三核錯体と銀(I)イオンの反応により、銀(I)イオンが2つの白金三核錯体部位の3つの Pt-Pt 結合のうちの1つとそれぞれ反応し、4つの Ag-Pt 結合を持つ Pt₃AgPt₃型の七核クラスターが生成することを明らかにした⁽¹⁾。一方で、bisNHC 配位子の架橋アルキレン鎖をエチレン鎖またはプロピレン鎖にした硫黄架橋白金三核錯体をそれぞれ銀(I)イオンと反応させた場合には、銀(I)イオンが Pt-Pt 結合ではなく硫化物配位子と反応することを明らかにした⁽²⁾。以上の結果から、bisNHC 配位子の架橋アルキレン鎖長の変更により Pt-Pt 結合周りや硫化物配位子周りの立体障害の調節が可能で、白金三核錯体の反応活性点を制御することができると考えられる。そこで、メチレン架橋 bisNHC-白金二核部位を組み込んだ混合配位子白金三核錯体 (PtC1-PtC1-PtC3) および混合金属ロジウム白金錯体 (PtC1-PtC1-Rhcod) を合成し、その結晶構造を明らかにするとともに、Pt-Pt 結合と銀(I)イオンの反応を調査し、これらの錯体と銀(I)イオンの反応で、メチレン基架橋 bisNHC-白金二核部位の2つの白金イオンと銀(I)イオンの反応、硫化物配位子と銀(I)イオンの反応が段階的に起こることを明らかにした。



PtC1-PtC1-PtC3



PtC1-PtC1-Rhcod

(1) N. Yabune et al., *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 7680-7683.

(2) N. Yabune et al., *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 12079-12082.