

## 二座キレート N-ヘテロ環カルベン配位子の立体反発を利用した白金三核錯体の構造および反応制御

(阪市大院理) ○簀根 夏希・中島 洋・西岡 孝訓

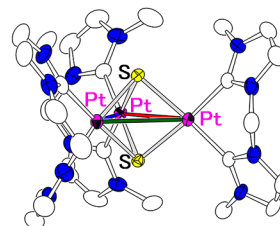
Structure of Triplatinum Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing a Methylene, Ethylene, or Propylene Bridge and Control of Their Reaction Sites with Silver(I) Ion (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Natsuki Yabune, Hiroshi Nakajima, Takanori Nishioka

A series of triplatinum complexes bearing three chelating N-heterocyclic carbene ligands with a methylene, ethylene, or propylene bridge and methyl groups as N-substituents were synthesized. We show that incorporation of the NHC ligands enhances the reactivity of the cluster core and steric repulsion between chelating N-heterocyclic carbene ligands in triplatinum complexes affects reactivity with Ag(I) ion. Differences between crystal structures of the triplatinum complexes and their optimized structures obtained by DFT calculations suggests that metal-metal interactions in the triplatinum complexes depend on not only the steric repulsion of the ligands but also surrounding counter anions and/or solvent molecules of crystallization.

**Keywords :** *N-Heterocyclic Carbene; Trinuclear Complex; Steric Repulsion; Metal-Metal Interaction; Crystal Packing*

強い $\sigma$  供与性をもつN-ヘテロ環カルベン(NHC)部位をメチレン鎖で架橋した二座キレート配位子は、架橋メチレン鎖の長さにより2つのNHC平面のなす二面角が変わり、その金属錯体の電子的性質が変化する<sup>1)</sup>。また、これらの配位子と硫化物をもつ白金三核錯体では、3つのNHC配位子が近く、その立体反発により金属硫黄部位の反応性に影響を与える<sup>2)</sup>。

今回、メチレン、エチレン、プロピレン基をそれぞれ架橋部位とする二座キレートN-ヘテロ環カルベンを支持配位子としてもつ白金錯体部位を組み合わせ、混合配位子三核錯体を合成し、二座キレートNHC配位子の立体反発が三核錯体の構造や反応性に与える影響について調査した。その結果、配位子の立体反発が三核錯体の溶液中での銀(I)イオンとの反応性だけでなく、結晶構造、特に金属間距離も影響することを明らかにした。さらに、分子軌道計算での最適化構造と結晶構造の比較から、金属間相互作用が配位子の立体反発だけでなく、錯体周りの環境に影響されることを明らかにした。



2つのメチレン架橋配位子と1つのエチレン架橋配位子をもつ三核白金錯体

- 1) Y. Maeda, H. Hashimoto, I. Kinoshita, T. Nishioka, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 661.
- 2) a) N. Yabune, H. Nakajima, T. Nishioka, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 7680. b) N. Yabune, H. Nakajima, T. Nishioka, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 12079.