

平成22年 6月 2日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750045
 研究課題名（和文）シクロメタル化した白金錯体の電気化学的酸化による高活性反応場の構築

研究課題名（英文） Construction of highly active reaction fields produced by electrochemical oxidation of platinum complexes bearing a cyclometalated ligand

研究代表者
 小泉 武昭 (KOIZUMI TAKE-AKI)
 東京工業大学・資源化学研究所・准教授
 研究者番号：60322674

研究成果の概要（和文）：

多段階の酸化還元能を有する配位子である1,2-ベンゼンジアミド(bda)誘導体を持つPt(II)錯体を電気化学的な二電子酸化によりd⁶錯体へと変換し、錯体の構造変化を促すことにより高活性反応場の構築を目指した。シクロメタル化配位子を支持配位子として用いることにより、bda配位子の酸化電位が大きく低下した。更なる酸化によりPt(II)からPt(IV)へと構造変化したと考えられる挙動が電気化学的に観測され、高活性反応場が生成できたものと考えられる結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Construction of the highly active reaction field by converting the Pt(II) complex with benzenediamide (bda) derivatives, which shows characteristic reversible two-step redox behavior, as a ligand into the d⁶ complex by two-electron oxidation was aimed. The oxidation potential of the bda ligand was shifted negatively by using the cyclometalated ligand as an auxiliary ligand. The structural change of the complex from square-planar (Pt(II)) to octahedral (Pt(IV)) was considered to be promoted by further oxidation of the complex. The change was observed by the electrochemical measurement, and the result strongly suggested the construction of the highly active reaction field.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：白金錯体、ルテニウム錯体、有機金属錯体、電気化学、多段階酸化還元、シクロメタル化配位子、結晶構造、ノンイノセント配位子

1. 研究開始当初の背景

9族・10族金属錯体は、 d^8 金属錯体 (Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II)など) では平面四配位、 d^6 金属錯体 (Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)など) では六配位八面体構造をとることが知られている。 d^8 錯体- d^6 錯体間の構造変化は、酸化的付加-還元的脱離の過程で起きる。電気化学の観点からこの反応を見ると、金属の二電子酸化-二電子還元によって構造を制御しようと考えられるが、錯体化学的に構造変化を観測した例はほとんど無かった。

電気化学的なアプローチによる金属錯体の研究は、特に無機錯体の分野で広く行われている。例えば配位子に2,2'-ビピリジンなどの酸化還元活性なポリピリジル配位子を持ったルテニウム錯体は多くの研究例があり、種々の錯体が合成され、電気化学、計算化学などを用いてその電気化学的性質・反応性の詳細が明らかにされている。その一方で、金属-炭素 σ 結合を有する有機金属錯体は、炭素配位子からの強い σ -ドナー性のために、金属の酸化還元電位が無機錯体よりも負側に位置しており、電気化学的に非常に興味を持たれる化合物であるが、電気化学的手法を用いた研究はフェロセン誘導体などを除き非常に限られていた。これは、有機金属錯体がしばしば空気や水に対して不安定であるため、電気化学的なアプローチを忌避されていたことが考えられる。すなわち、電気化学的な手法によって有機金属錯体の構造・反応性を制御する研究は非常に稀有であった。

有機金属化学において、酸化的付加は最も重要且つ基本的な素反応の一つである。Pt錯体を例にとると、上記の通り、Pt(II)錯体 (d^8 錯体) は平面四配位、Pt(IV)錯体 (d^6 錯体) は六配位八面体構造をとる。基質が高原子価金属に酸化的付加することにより、中心金属の形式的な酸化数・配位数はそれぞれ2増える。この反応を金属側から見た場合、平面四配位構造の錯体が二電子酸化を受けることで六配位構造へと変換されていると見做すことができる。この構造変化を、金属の酸化によって制御することができれば、金属発信の酸化的付加と呼ぶべき反応を行うことができる。これにより高原子価な金属中心が空の配位座を持った状態を作り出すことができるため、酸化反応に対して高活性な反応場を作り出すことができると考えた。

電気化学的な酸化に伴う“酸化的付加”に

関する報告は、筆者の知る限り二核 Rh 錯体における1例のみであり、反応性の検討などはされていなかった。

Pt 錯体の電気化学的な研究はあまり多くは無い。その理由として、Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元電位が非常に高いところにあり、電気化学反応に用いづらいため、Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元では錯体の構造変化を伴うため、解析が困難になる可能性があることが挙げられる。Ptの酸化還元に関しては、幾つかの研究において、2-フェニルピリジンなどのシクロメタル化可能な配位子を用いることで、Pt(IV)/Pt(II) (あるいはPt(III)/Pt(II))の準位をより負側に設定できることが報告されているに留まっていた。

o-フェニレンジアミン (pda) から2個のプロトンを引き抜くことで生成するベンゼンジアミド (bda) は、代表的な non-innocent 配位子であり、可逆な二段階の酸化還元挙動を示す。これを配位子に有する遷移金属錯体に関する研究は Ru 錯体に関するものが主であり、他の金属については研究例は少ない。特に、Pt 錯体については、*o*-フェニレンジアミンを配位子に有する錯体の報告例は多いものの、ベンゼンジアミド型の錯体は非常に少なく、ベンゼンジアミドを1個有する Pt 錯体において電気化学的な検討を行った例は皆無であった。

以上のように、本研究開始当初は Pt 錯体の電気化学的性質・挙動の解明はほとんど行われていなかった上、電気化学的・反動的に非常に興味深い配位子である bda を含む錯体の例もほとんどなかった。そのため、本研究では Pt-dba 錯体を創製し、bda 配位子の特徴である二電子酸化能を用いることによる錯体の構造変化を起こさせることで、高活性反応場を構築するという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究は、錯体の構造を電気化学的な手法を用いて制御することにより、高活性な反応場を構築しようとするものである。平面四配位型の構造を有する Pt(II)錯体を電気化学的に酸化することによって、六配位八面体構造の Pt(IV)錯体を生成する。Pt(II)が Pt(IV)に変換されることにより、配位座が2増える、すなわち空の配位座が作り出されると考えられる。この反応により、高原子価の金属が剥き出しになった高反応活性場を作り出すこ

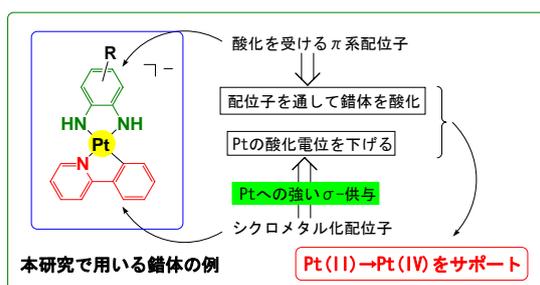
とを第一の目的とした。今回用いた Pt 錯体は白金-炭素 σ 結合を含む有機金属錯体であり、これまで研究例の少なかった Pt の有機金属錯体の電気化学的性質についての知見を得ること、および合成した Pt 錯体の電気化学的酸化条件下での反応性を明らかにすることも目的とした。

3. 研究の方法

本研究は以下の方法により遂行した。

(1) ベンゼンジアミドを配位子に有する Pt(II)錯体の合成およびキャラクタリゼーション

本研究の目的である Pt(II)錯体を電気化学的に酸化することによる Pt(IV)錯体の生成を行うための錯体を調製する。Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元電位は通常は非常に高い準位にある (>1.5 V vs. Ag^+/Ag) ので、酸化還元活性な配位子を利用することにより高酸化状態を作り出すことを目指す。用いる配位子としては、酸化還元に対し安定であることが必要であり、多電子移動が可能であればより望ましいことから、可逆な二段階の酸化還元挙動を示すことが知られているベンゼンジアミドを用いる。さらに、Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元電位をより負側に設定するために、電子供与性の強い支持配位子を導入する。本研究では、シクロメタル化配位子であるベンゾキノリンを用い、下図に示す構造を有する錯体を合成する。合成した各錯体について、各種スペクトル解析および X 線結晶構造解析により構造および化学的性質を明らかにする。



さらに、比較として、支持配位子に 1,5-シクロオクタジエン (cod) を有する Pt 錯体および 2,2'-ビピリジン を有する Ru 錯体を合成し、化学的性質について比較する。

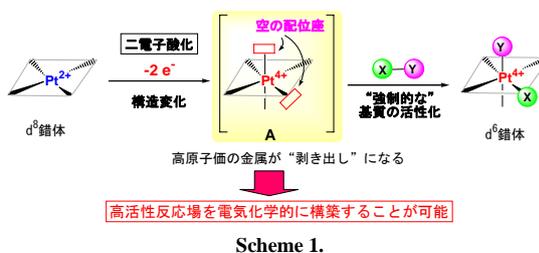
(2) Pt-ベンゼンジアミド錯体の電気化学的性質の解明

合成した各錯体の電気化学的性質を明らかにするために、サイクリックボルタンメトリーにより測定を行う。さらに、電解条件下

での紫外可視スペクトルを測定することにより、酸化条件下での電子状態に関する情報を得る。

(3) Pt-ベンゼンジアミド錯体の電解条件下における反応性

電解酸化した錯体の構造を明らかにするために、二電子酸化体の単離を行う。Scheme 1 に示す六配位構造の Pt(IV)錯体の生成が期待できる。



さらに、基質としてアルコールを添加した条件下での電気化学を測定し、電解酸化反応触媒としての機能を検討する。

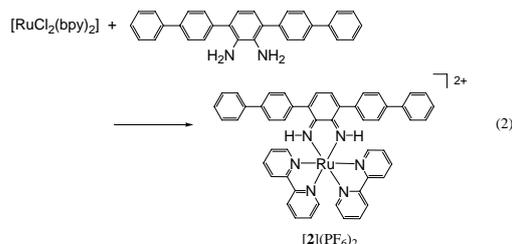
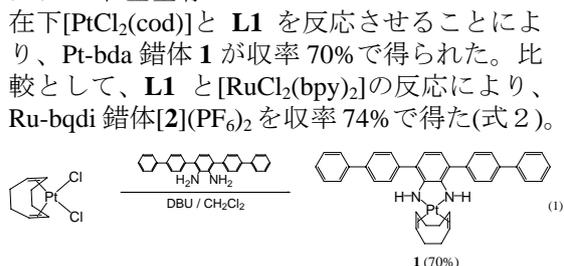
4. 研究成果

本研究によって得られた成果を次に示す。

(1) p-quinquephenyl ユニットを含むフェニレンジアミンを用いた Pt-bda 錯体および Ru-ベンゾキノンジイミン(bqdi)錯体の合成、構造、および電気化学的性質の解明

o-フェニレンジアミン誘導体 **L1** を用いて遷移金属錯体を合成した。

支持配位子として cod を有する Pt 錯体の合成を $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ を用いて行った (式 1)。ジクロロメタン中塩基存在下 $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ と **L1** を反応させることにより、Pt-bda 錯体 **1** が収率 70% で得られた。比較として、**L1** と $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ の反応により、Ru-bqdi 錯体 **[2](PF₆)₂** を収率 74% で得た (式 2)。



錯体 **1** および **[2]²⁺** の X 線結晶構造解析の結果を Figure 1 に示す。結合距離を比較することにより、錯体 **1** は bda 型、錯体 **[2]²⁺** は bqdi

型で配位していることが明らかになった。

Figure 2に**1**および**[2]²⁺**の CV 測定の結果を示す。**1**は酸化側に二段階の可逆な酸化還元波を示した。一方、**[2]²⁺**は還元側に二段階の可逆な酸化還元波を示したことから、それぞれの錯体の構造が Pt-bda および Ru-bqdi 型であることを支持する結果が得られた。

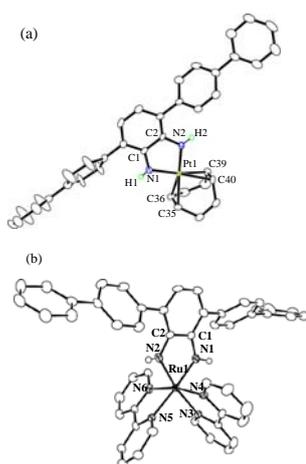


Figure 1. Molecular structures of (a) **1** and (b) **[2]²⁺**.

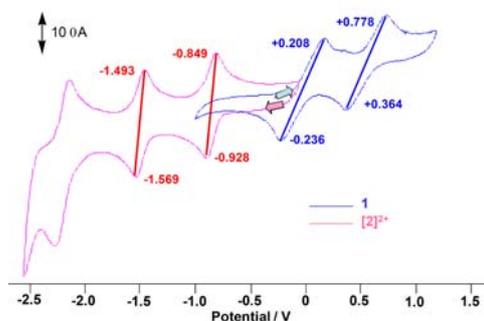


Figure 2. Cyclic voltammograms of **1** and **[2]²⁺**.

次に、錯体 **1** の酸化状態での電子状態を明らかにするために、電解酸化条件下での紫外可視スペクトル測定を行った。その結果、第一段階目の酸化還元はほぼ可逆であることが明らかになった (Figure 3)。この際、 $\lambda_{\max} = 427\text{nm}$ に観測される Metal-to Ligand Electron Transfer (MLCT) に基づく吸収が消失していることから、金属中心が酸化された状態になっていることが示唆された。さらに、 $\lambda_{\max} = 700\text{nm}$ および 1150nm に新たな吸収が観測され、分子間での相互作用が新たに生じているものと考えられる。この酸化還元を

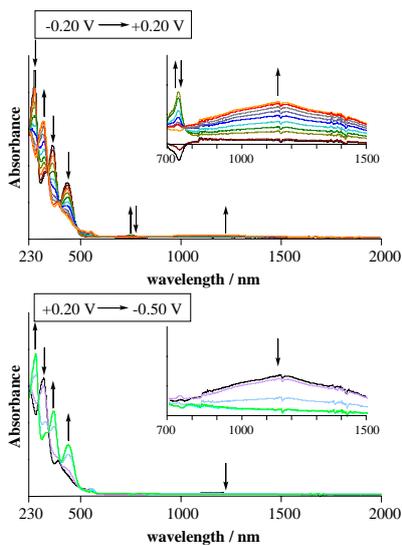
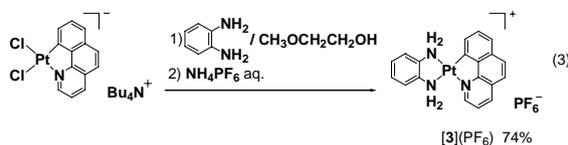
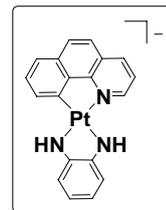


Figure 3. UV-vis spectra of **1** under the controlled potential electrolysis

繰り返したところ、元に戻る割合が次第に減少し、一部の錯体が分解していることが示唆された。本研究の結果について、Ru 錯体についてはすでに論文が掲載されており、Pt 錯体については現在投稿を行っているところである。

(2) シクロメタル化配位子を含む Pt-bda 錯体の合成および電気化学的性質の解明

錯体 **1** を用いた各種検討により、bda 配位子を有する Pt 錯体が可逆な二電子酸化還元挙動を示すことが明らかになったので、金属の酸化還元電位をより負側にシフトさせるために電子供与性の強い配位子を導入した。本研究では、シクロメタル化配位子であるベンゾ[h]キノリン (bqn) を用いて錯体の合成を検討した。



(Bu_4N)[PtCl₂(bqn)] に *o*-フェレンジアミンを反応させることにより、**[3](PF₆)** を収率 74% で得た (式 3)。**[3](PF₆)** の X 線結晶構造解析の結果を Figure 4 に示す。

[3]⁺ はカウンターアニオンとして PF₆⁻ を 1 個有していること、および結合距離の検討から、pda が配位した錯体であることが明らかになった。次に、錯体 **[3]⁺** の電気化学的性質について検討した。Figure 5 に **[3]⁺** および **[3]⁺** に対して 2 モル当量の DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) を添加したときの DMF 中での CV 測定の結果を示す。**[3]⁺** は配位した pda の酸化に基づくピークが $E_{\text{pa}} = +1.002\text{V}$ (vs. Fc⁺/Fc、以下同様) に観測され、その還元波と考えられるピークが -0.492V に非可逆に観測された。還元側には pda および bqn 配位子由来の還元波がそれぞれ観測された。これに対し、塩基である DBU を加えた場合には、酸化側に観測されていた pda 配位子由来の酸化波は消失し、新たに $E_{1/2} = -0.513$ および -0.990V に可逆な二段階の酸化還元波が現れた。

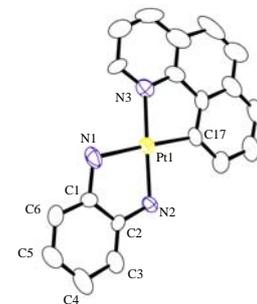


Figure 4. Molecular structure of **[3]⁺**.

この結果より、**[3]⁺** に対して塩基を加えたときの挙動は次のように考えることができる。すなわち、Pt に配位した pda は、2 倍モ

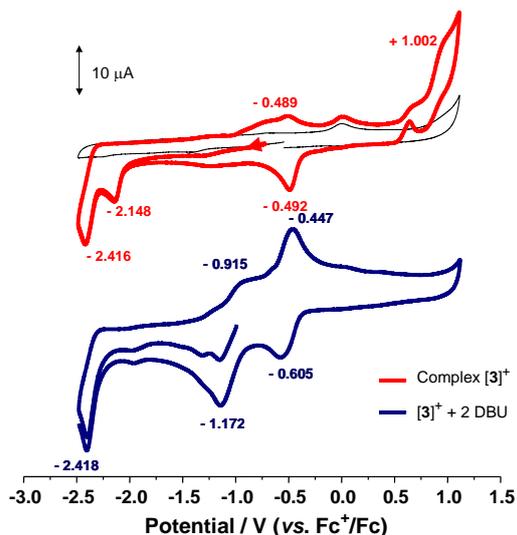
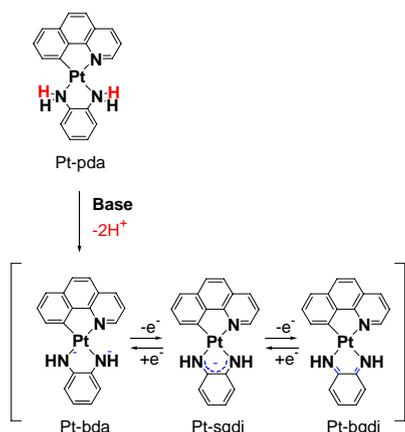


Figure 5. Cyclic voltammograms of complex $[3]^+$ (red line) and $[3]^+$ + 2 equiv of DBU (blue line).

ル量の塩基の作用によって脱プロトン化され、bda 型の配位子に変換される。Pt-bda 錯体 $[4]$ は Scheme 2 に示す可逆な二段階の酸化還元挙動を示すことができ、一電子酸化体であるセスキノンジイミン(sqdi)錯体 $[5]$ および二電子酸化体である bqdi 錯体 $[6]^+$ をそれぞれ生成すると考えられる。 $[5]$ および $[6]^+$ の合成を化学的酸化および電気化学的酸化法によりそれぞれ試みたが、現在のところ単離には至っていない。 $[4]$ のレストポテンシャルは -1.0 V にあり、一段階目と二段階目の還元波の中間に位置していることから、空気中では一電子酸化体である $[5]$ が安定な状態であることが示唆された。



Scheme 2.

今回合成した錯体 $[4]$ の bda 配位子由来の酸化還元電位は前述のとおり $E_{1/2} = -0.513$ および -0.990 V であった。すなわち、錯体 $[1]$ の値 ($E_{1/2} = +0.571$ V および -0.014 V) と比較すると、約 1 V 程度負側にシフトしていることがわかった。 $[1]$ は bda 配位子上に置換基があるため、完全な比較はできないが、cod 配位子

に比べて bqn 配位子が非常に大きな電子供与性を有していることがわかった。通常、プロトン 1 個の移動に伴う酸化還元電位の変化の幅は 250~500 mV 程度であるとされていることから、シクロメタル化配位子の導入が錯体の酸化電位を大きく下げることが明らかになった。

現在、配位子 **L1** および置換基を導入した pda 誘導体(4,5-dichloro-1,2-phenylenediamine, 4,5-dimethyl-1,2-phenylenediamine など)を用いて $[Pt(pda)(bqn)]^+$ の合成を行い、電気化学的挙動の比較を行っている。

(3) Pt-bda 錯体 $[4]$ の電解条件下における反応性および構造変化

Pt-bda 錯体である $[4]$ を $[3]^+$ から誘導できることが明らかになったので、 $[4]$ の酸化による高活性反応場の構築に関する検討を行った。錯体 $[4]$ の酸化還元挙動は Figure 5 に示したとおり、 -1.8 V - $+1.2$ V の間で二段階の酸化還元挙動を示す。これらの酸化還元カップルが可逆に観測されている。中心金属である Pt が +2 価から +4 価に変換され、構造変化を起こしたとすれば、CV の波形は非可逆になると考えられることから、この条件では Pt は +2 価のままであることが示唆される。そのため、溶媒を DMF からより配位性の強いアセトニトリルに変えて CV の測定を行った。得られた結果を Figure 6 に示す。

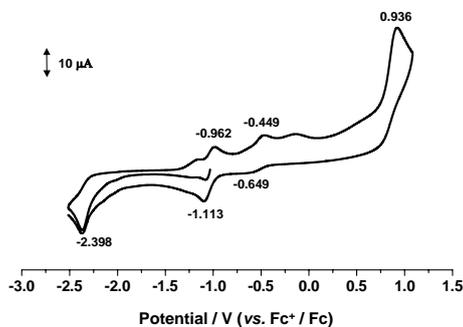
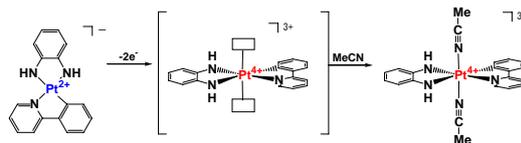


Figure 6. Cyclic voltammogram of $[5]$ in MeCN.

DMF 中では観測されなかった酸化波が $+0.94$ V に観測されていることから、Pt(II) から Pt(IV) への酸化が起こっていると考えられる (Scheme 3)。



Scheme 3.

DMF 中での測定では明瞭に観測された bda 配位子由来の二段階の酸化還元波はやや崩れた形になっている。これは、アセトニトリル中の水の影響であると考えられる。

メタノールを溶媒に用いて酸化反応を試みたところ、bda 配位子由来と考えられる非可逆な二電子分の酸化還元波が観測された。これは、bda 配位子が酸化されて生成した bqdi 配位子が還元を受ける際に、メタノールのプロトンが配位子の N 原子上に移動し、pda 配位子が生成する反応が起こっていると推察される。したがって、本錯体を電気化学的酸化反応に用いる場合には、反応系を塩基性にする事でプロトン濃度を下げる必要があると考えられる。現在、他の基質(アルコキシド、アミン類)による反応性の検討を行っている。

以上、本研究により得られた成果をまとめると、

- (1) *o*-フェニレンジアミン誘導体を原料として、二段階の可逆な酸化還元能を有するベンゼンジアミドを 1 個配位子に有する新規 Pt 錯体の合成に成功し、電気化学的特性を明らかにした。比較として同じ *o*-フェニレンジアミン誘導体を用いた Ru 錯体を合成したところ、配位子は空気酸化によりベンゾキノンジイミン型へと変換されることがわかり、Ru の酸化能 (Ru(II)から Ru(III))が配位子の変換を促進していることを明らかにした。本研究の目的を達成するためには、配位子の二電子酸化を行えることが必要であるため、Pt 錯体が適切であることがわかった。
- (2) 支持配位子として中性の cod に換えてシクロメタル化配位子であるベンゾキノリンを導入したところ、bda 配位子由来の酸化還元電位が約 1 V 負側にシフトした。この大きな電位のシフトから、中心金属への電子供与が非常に強いことが明らかになり、金属中心の酸化が起こりやすい環境を構築できたと考えられる。
- (3) 溶媒として配位性の強いアセトニトリルを用いて Pt-bda 錯体の酸化挙動を測定したところ、Pt(II)から Pt(IV)への変換と考えられる酸化波が観測された。このことから、二電子酸化が可能な bda 配位子、電子供与性の強い bqdi 配位子、および配位子として機能できるアセトニトリルを組み合わせることにより、Pt(II) (d⁸ 錯体)から Pt(IV) (d⁶ 錯体)への構造変化を起こさせることができた、すなわち目的とする高活性反応場の構築が可能であることを示す結果を得られたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

“*p*-Quinquephenyl diamine, C₆H₅-*p*-C₆H₄-*p*-C₆H₂(2,3-NH₂)-*p*-C₆H₄-C₆H₅, and its corresponding diimine-Ru(II) complex: Crystal structure and electrochemical and optical properties”, Take-aki Koizumi, Bong-Jin Choi, Takakazu Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 2131-2138 (2008). 査読有

[学会発表] (計 3 件)

①福寿和紀・小泉武昭、「ベンゼンジアミド型配位子を有する Pt 錯体の構築および電子ドナー性配位子が及ぼす電子的影響」、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 29 日、近畿大学本部キャンパス

②小泉武昭・福寿和紀、「Synthesis and Electrochemical Properties of Pt Complexes with a Benzenediamide Ligand」、Symposium on Creation Functional Materials 2009, 2009.12.3, つくば国際会議場

③福寿和紀・小泉武昭、「*o*-フェニレンジアミン配位子を有する Pt 錯体の合成と電気化学的挙動」、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25 日、長崎大学文教キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~muki/sub1-1.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 武昭 (KOIZUMI TAKE-AKI)
東京工業大学・資源化学研究所・准教授
研究者番号：60322674

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし