

論文の内容の要旨

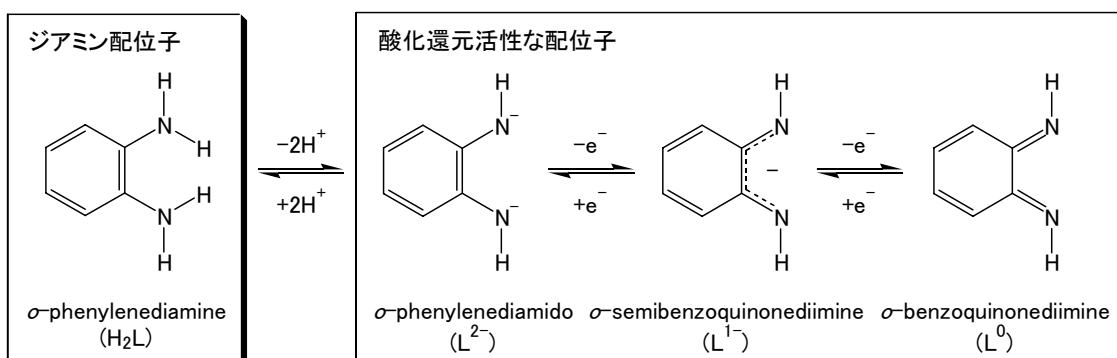
論文題目 プロトン関与型酸化還元活性配位子を有する d- π 系白金錯体

氏名 今野 陽介

1. 序

金属錯体は金属イオン(無機物)と配位子(有機物など)から成る、無機物と有機物の十字路口に位置する化合物である。大半の金属イオンは複数の酸化状態を取り得るため、金属錯体における酸化還元中心となる。一方、配位子は様々な修飾が可能のため、酸化還元電位の制御に適する。しかし、配位子の役割はそれだけに留まらない。配位子の中には、それ自身が酸化還元中心として機能する「酸化還元活性な配位子」が存在する。酸化還元活性な配位子を有する金属錯体では、金属イオンと配位子の両方が酸化還元中心として機能する。そのため、多様な電子状態を取ることが可能で、興味ある性質を示す金属錯体を構築できる。

Scheme 1 に示した *o*-フェニレンジアミン(*o*-phenylenediamine, H₂L)は、脱プロトン化を伴って錯形成することで、酸化還元活性な配位子を与えることが知られている。脱プロトン化した H₂L は、錯体中で可逆的な酸化還元反応により、① 2 価陰イオンの *o*-フェニレンジアミド(*o*-phenylenediamido, L²⁻), ② 1 価陰イオンの *o*-セミベンゾキノンジイミン(*o*-semibenzoquinonediimine, L¹⁻), ③ 中性の *o*-ベンゾキノンジイミン(*o*-benzoquinonediimine, L⁰)の 3 種類の酸化状態を取り得る。一方で H₂L は、脱プロトン化することなく「ジアミン配位子」としても錯形成が可能である。そのため、H₂L を配位子源とする金属錯体では、配位子の酸化還元反応だけでなく、プロトン脱着によっても電子状態が変化すると期待できる。



Scheme 1

本研究では、II 価の白金と H_2L から得られる「酸化還元活性な配位子(L^{2-} , L^{1-} , L^0)」を有するビスキレート白金錯体と、「ジアミン配位子(H_2L)」を有するビスキレート白金錯体を取り上げた。これら一連の錯体は、プロトンが関与した酸化還元活性配位子含有金属錯体のプロトタイプになると考えた。

II 価の白金と H_2L から得られる錯体としては、 H_2L が脱プロトン化・酸化されて L^{1-} として配位した $[Pt(L)_2]$ が 1966 年に報告されている。その後、2001 年によく H_2L として配位した $[Pt(H_2L)_2]Cl_2$ の合成が報告されたが、報告された色(黒色)から、不純物を含み十分に単離されていないと考えられた。そこで、プロトンが関与した酸化還元挙動を調べるため、 $[Pt(H_2L)_2]Cl_2$ (**1-Cl**)を高純度で単離することが、まず研究の目的となった。そして、高純度の無色結晶(**1-Cl**· $2H_2O$, 図 1)を首尾よく得たことで、その水溶液が pH に依存した色変化を起こすことを発見した。この現象が本錯体系におけるプロトンが関与した酸化還元挙動の現われではないかと期待し、現象の詳細を調べ、原因を解明することを研究の主目的とした。

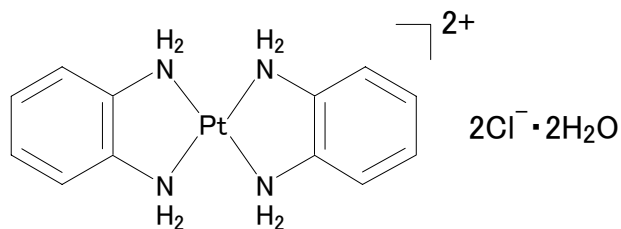


図 1. $[Pt(H_2L)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (**1-Cl**· $2H_2O$)の分子構造

2. 1-Cl の合成・結晶化と pH 依存色変化現象

1-Cl の合成は文献を参考に行った。高純度の試料を得るため種々の方法で結晶化を試み、無色結晶(**1-Cl**· $2H_2O$)を得ることに成功した。そして、結晶化法の模索中に、**1-Cl** 水溶液が pH に依存した色変化を起こすことを見出した。そこで、色変化の pH 依存性を調べるため、**1-Cl**· $2H_2O$ を pH 2.1–5.8 の各緩衝溶液に溶かして吸収スペクトルを測定した。その結果、pH 2.1–4.5 と pH 4.6–5.8 の緩衝溶液では、スペクトル変化が異なることが明らかとなった。各代表として、pH 4.0 と pH 5.0 におけるスペクトル変化を図 2 と図 3 に示した。pH 2.1–4.5 の緩衝溶液は無色から黄緑色に徐々に変化し、スペクトルには 12300 cm^{-1} と 22800 cm^{-1} に吸収帯が現れた(図 2)。一方、pH 4.6–5.8 の緩衝溶液は無色から紫色に直ちに変化し、スペ

クトルには $15000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が現れた(図 3)。以上の結果から、**1-Cl** 水溶液が pH に依存して異なった色変化をすること、そして、その境界が pH 4.5 と pH 4.6 の間にあることがわかった。

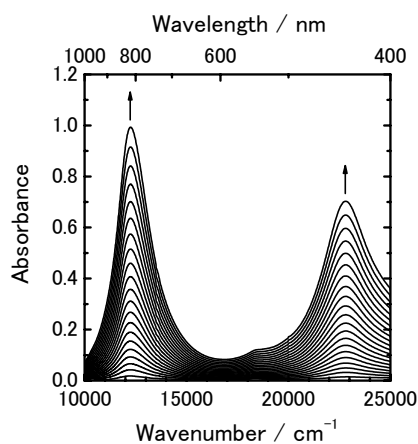


図 2. pH 4.0 緩衝溶液中での **1-Cl** のスペクトルの時間変化

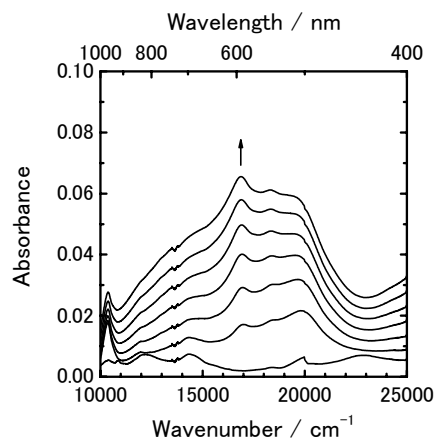


図 3. pH 5.0 緩衝溶液中での **1-Cl** のスペクトルの時間変化

3. pH 依存色変化現象の原因解明

1-Cl 水溶液が色変化して生成した黄緑色溶液からは暗青色針状晶が、紫色溶液からは紫色粉末が析出した。pH 依存色変化現象の原因解明のため、これらの同定を行った。

1-Cl 水溶液から得られた紫色粉末は、その色から 1966 年に報告された紫色の $[\text{Pt}(\text{L})_2]$ (**2**) であると予想された。紫色粉末の DMSO 溶液の吸収スペクトル(図 4)と粉末 X 線回折パターンを **2** のそれらと比較し、紫色粉末が **2** であることを確認した。しかし、**1-Cl** が紫色に変化した後の吸収スペクトル(図 3)と、紫色粉末(**2**)の DMSO 溶液の吸収スペクトル(図 4)は異なる。これについては溶媒の違いが原因であると考え、**2** の塩基性飽和水溶液の吸収スペクトルを測定したところ、 $15000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯を有し(図 5)、図 3 の吸収スペクトルと一致することを確認した。以上の結果から、**1-Cl** が pH 4.6–5.8 の緩衝溶液中で無色から紫色に変化するの、配位子の脱プロトン化・酸化による **2** の生成が原因であることが明らかとなった。

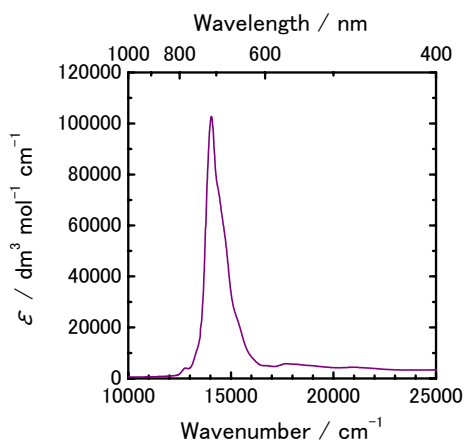


図 4. 紫色粉末(2)の DMSO 溶液の吸収スペクトル

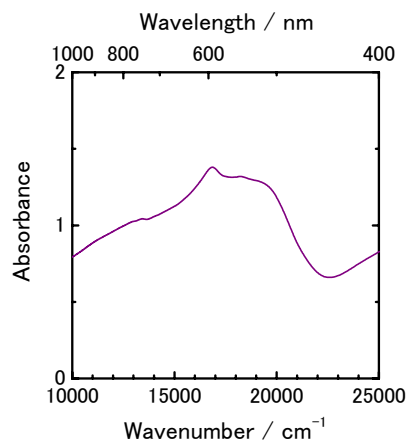


図 5. 2 の塩基性飽和水溶液の吸収スペクトル

暗青色針状晶の同定は単結晶 X 線構造解析で行い(後述)、2 の一電子酸化体である $[\text{Pt}(\text{L})_2]^+$ (2^+) が二量化した $[\{\text{Pt}(\text{L})_2\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3-Cl**·6H₂O) であることを明らかにした。**3-Cl** 水溶液の吸収スペクトルは、2 つの強い吸収帯 (12300 cm^{-1} , $38200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と 22800 cm^{-1} , $25500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を有していた(図 6)。このスペクトルは、**1-Cl** が黄緑色に変化した後の吸収スペクトル(図 2)と一致する。したがって、**1-Cl** が pH 2.1–4.5 の緩衝溶液中で無色から黄緑色に変化するの、配位子の脱プロトン化・酸化による 2^+ の生成が原因である。

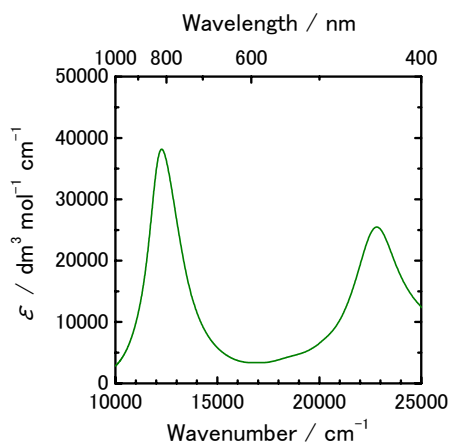
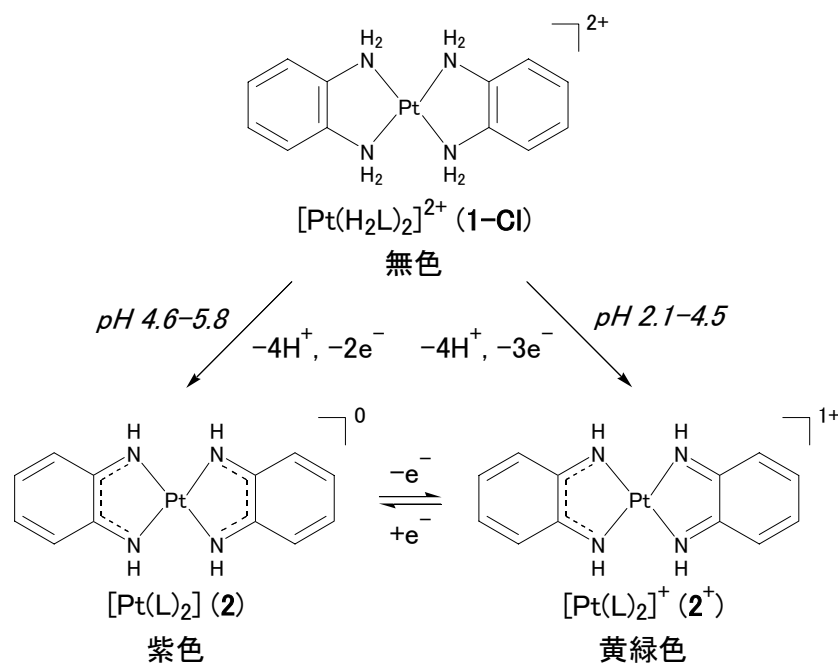


図 6. 暗青色針状晶(3-Cl)水溶液の吸収スペクトル

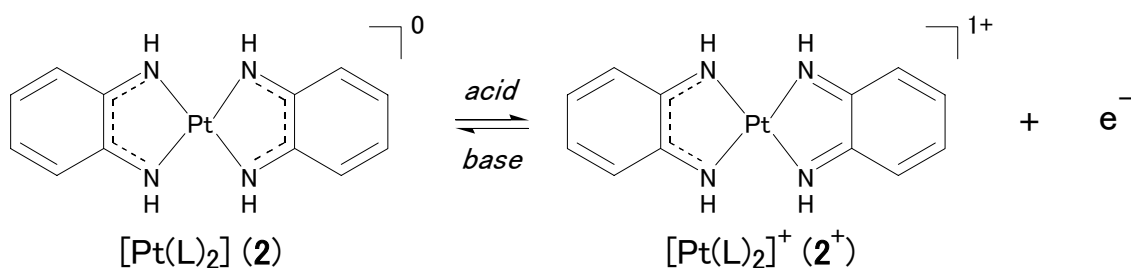
以上の結果より、**1-Cl**(無色)の pH 依存色変化現象は、配位子の脱プロトン化・酸化による **2**(紫色, pH 4.6–5.8)、あるいは、 2^+ (黄緑色, pH 2.1–4.5)の生成が原因であることがわかった(Scheme 2)。



Scheme 2

4. 色変化の pH 依存性

上述の pH 依存色変化現象で明らかになったことは、pH 2.1-5.8 の条件下では 1-Cl の脱プロトン化が起こり、その後、pH に依存して 2 (pH 4.6-5.8)、または、2⁺ (pH 2.1-4.5) まで酸化されることである。2⁺ の生成は 2 を経由していると考えられるため、2 の溶液の pH を小さくすることで、2⁺ が生成すると期待できた。そこで、2 の DMSO 溶液に酸として H₂SO₄ (1.0 M, DMSO) を添加したところ、2 に特有な 14000 cm⁻¹ の吸収帯が減少し、12100 cm⁻¹ と 22500 cm⁻¹ に吸収帯が現れた(図 7)。これら 2 つの吸収帯は、図 6 に見られる 3-Cl (2⁺) の吸収帯と一致する。このことから、酸の添加により 2 が 2⁺ へと一電子酸化されることが明らかとなった。次に、塩基の添加により逆に 2⁺ が 2 へと一電子還元されるかを調べた。2⁺ が生成した DMSO 溶液に NEt₃ (1.0 M, DMSO) を添加したところ、2⁺ の吸収帯は減少し、2 の吸収帯が増加した(図 8)。これらの結果から、2⁺/2 の一電子酸化還元反応が、酸、塩基により可逆に起こることが明らかとなった(Scheme 3)。



Scheme 3

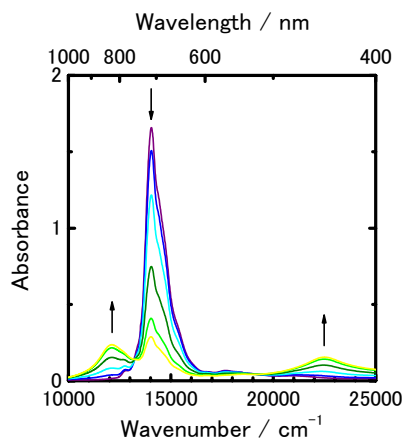


図 8. H_2SO_4 の添加による **2** の DMSO 溶液のスペクトル変化

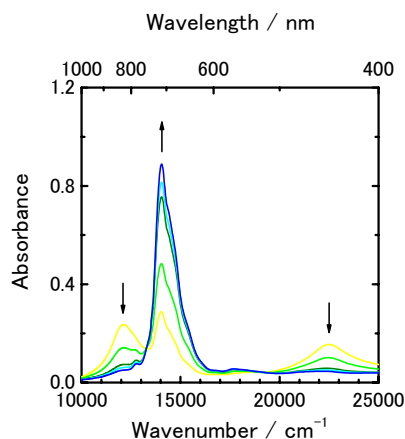


図 9. NEt_3 の添加による 2^+ の DMSO 溶液のスペクトル変化

5. 1-Cl, 2, 3-Cl の結晶構造

H_2L を配位子源とする金属錯体では、結合距離から配位子のプロトン化・酸化状態を決定できる。そこで、先に述べた **1-Cl**· $2\text{H}_2\text{O}$ と **3-Cl**· $6\text{H}_2\text{O}$ 、同様の高純度単離(結晶化)ならびに脱プロトン化・酸化を伴う結晶化を試みて得られた **1-X** ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, 1/2\text{SO}_4$) と **3-Br**· $4\text{H}_2\text{O}$ の構造決定を単結晶 X 線構造解析により行った。また、比較のため **2** の再解析も行った。

1-Cl, **2**, **3-Cl** の分子構造をそれぞれ図 9, 図 10, 図 11 に示した。**1-X** は **1-Cl** と、**3-Br** は **3-Cl** と分子構造について大きな違いは見られなかった。配位結合ならびに配位子の各結合距離の比較から、**1-Cl** と **2** における配位子のプロトン化・酸化状態はそれぞれ H_2L と L^{1-} であることが明らかとなった。

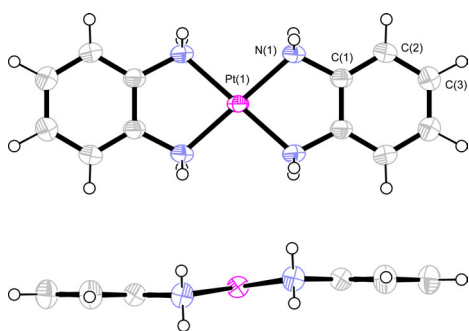


図 9. **1-Cl** の分子構造

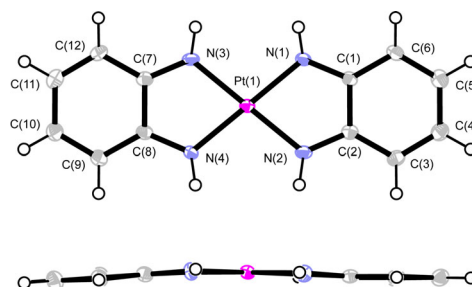


図 10. **2** の分子構造

3-Cl では、1価陽イオンの単核ユニットが非架橋型の二量体を形成していた(図 11)。配位子の各結合距離は、 L^+ と L^0 の間距離となっていた。このことから、**3-Cl**が**2**の一電子酸化体(2^+)で、一電子酸化が配位子で起こっていることがわかった。単核ユニット内の2つの配位子の対応する結合距離は一致しており、class IIIの混合原子価状態となっていた。

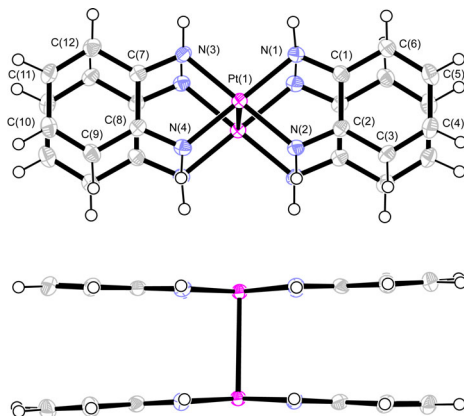


図 11. **3-Cl** の分子構造

6. まとめ

本研究では、酸化還元活性配位子の供給源となる *o*-フェニレンジアミン(H_2L)がジアミン配位子として配位した白金錯体, $[Pt(H_2L)_2]Cl_2$ (**1-Cl**)の高純度単離に成功した。それにより、その水溶液が pH に依存して無色から紫色(pH 4.6–5.8)、または、黄緑色(pH 2.1–4.5)に変化する現象を発見した。各着色溶液から得られた析出物の同定を行い、紫色溶液では酸化還元活性配位子含有白金錯体, $[Pt(L)_2]$ (**2**)が、黄緑色溶液ではその一電子酸化体, $[Pt(L)_2]^+$ (2^+)が生成していることを明らかにした。そして、その結果を基に、酸、塩基により $2^+/2$ の一電子酸化還元反応が可逆的に起こることを明らかにした。このような現象は、酸化還元活性配位子含有金属錯体に関して報告例がなく、新しい知見を得ることができた。