

多彩な酸化還元挙動をもつ遷移金属三核クラスターの 多量化と高分子化の試み

Preparative attempts of oligomer and polymer having trinuclear transition metal cluster with versatile redox behavior as a basic unit

代表研究者 東北大学理学部教授 伊藤 翼
Prof., Faculty of Science, Tohoku Univ.
Tasuku Iro

協同研究者 北海道大学理学部教授 佐々木 陽一
Prof., Faculty of Science, Hokkaido Univ.
Yoichi SASAKI

The objective of the present study is syntheses of polymer and macromolecular complexes having trinuclear metal cluster complexes of the type, $[M_3(\mu_3-O)_n(\mu-RCOO)_6(L)_3]^{m+}$ (hereafter abbreviated as M_3), as a basic unit, which shows versatile redox behavior.

At first, redox behavior and ligand substitution lability at the terminal position (the L site) were examined on M_3 complexes of Cr, Fe, Ru, Rh, Mo, W, and Ir, aiming at the search for an appropriate basic unit. Among these metal ions, Ru_3 complexes were found to be the best from view points of both the redox behavior and the substitution inertness. Ru_3 shows, without decomposition of the triangular core structure, four reversible one-electron redox waves, which correspond to the formal oxidation states from $Ru_3(II, II, III)$ to $Ru_3(III, IV, IV)$. Although M_3 complexes of other metal ions were not good candidate for the present purpose, many new informations on the chemical properties of these compounds were obtained.

Preparations of polymer and macromolecular complexes with Ru_3 units were then explored in the following two ways. One is the synthesis of Ru_3 polymer with pyrazine bridges, and the other is the preparation of PVP [poly(4-vinylpyridine)] complex of Ru_3 .

A new macromolecular complex was successfully prepared by incorporating $[Ru_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]^+$ into PVP through substitution of pyridine residues of PVP for the CH_3OH ligand. It shows distinctive reversible CV waves at -0.05 and $+0.95$ V vs. SCE in aqueous CF_3COO^- medium at pH 3, when coated as a film on a glassy carbon electrode (GC).

We also prepared insoluble solid of the pyrazine bridged polymer on GC, which showed similar CV waves. Very recently, we found a new method for the dimerization, utilizing photo-substitution of carbonyl derivative of Ru_3 . We are now trying to apply this method to the stepwise synthesis of the higher polymer with pyrazine bridges.

研究目的

金属イオン(M)が三角形に配置し、 μ_3 -酸化物イオンとカルボン酸イオンが架橋した三核錯体 $[M_3(\mu_3-O)_n(RCOO)_6(L)_3]^{m+}$ (図1)は、これまでV, Cr, Fe, Ru, Rh, Irなど10種あまりの遷移金属イオンについて知られている。金属イオンが三角形に配置した構造は、一見特殊に見えるが、遷移金属イ

オンの化合物群を形成する普遍的なタイプの構造の一つのように思われる。これらの三核錯体の中には、三核化に伴う金属間相互作用の結果、単核錯体とは著しく異なった性質を示すものがある。例えば、 $M=Ru^{3+}$ の場合、三核錯体はその骨格構造を保ったまま、電子を1個ずつ段階的に取り込み、ルテニウムの型式酸化数が $Ru_3(II, II, III)$ から

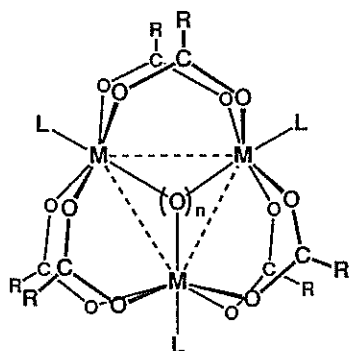


図1. M=Cr, Fe, Ru, Rh, Mo, W, Ir.

Ru₃(III, IV, IV) まで5種類の酸化状態を取りうる
ことが、溶液内の電気化学的研究からわかっている
[T. J. Meyer, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 17, 3342
(1978)]. 本研究は、このような多彩な酸化還元挙
動に着目し、三核錯体を基本ユニットとする多量
体および高分子錯体の合成をめざす。そして、得
られた多量体や高分子錯体について、酸化還元機
能の観点から諸性質を調べることが目的とする。
この目的に向け具体的には、次の3点について研
究を進める。

① 多くの金属イオンについて図1のタイプ
の三核錯体が知られているが、これまでの知見は
ほとんど磁化率、分子構造など固体状態について
のものである。種々の金属イオンの三核錯体につ
いて、溶液中の酸化還元挙動を調べ、多彩な挙動
を示す系の探索を行い、次項の多量体や高分子錯
体合成の基本ユニットとなる化合物の選択を行
う。また、②、③の研究目的に繋ぐためには、ター
ミナル配位座(図1のLの配位座)が置換不活性
である必要があり、この点に関する知見を調べそ
の結果も考慮して適当な系の選択を行う。

② 図1のターミナル配位子(L)としてピラジ
ンなどの架橋配位子を用いて、上記①の性質を持
つ三核錯体の二重体、三重体、……多量体の合成
を試み、生成物の電気化学的挙動を調べる。

③ ポリ(4-ビニルピリジン) (PVP) などの有
機高分子のピリジン残基を図1のターミナル位
に配位させた高分子錯体を合成し、その電気化学
的挙動を調べる。

研究経過

はじめに、上記研究目的①の項に述べた多彩な
酸化還元挙動を示し、かつ、ターミナル配位座が
置換不活性な $[M_3(\mu_3-O)_n(RCOO)_6(L)_3]^{m+}$ 型の三核
錯体の探索を行った。Cr, Fe, Ru, Rh, Mo, W, Ir
を含むこの型の三核錯体を合成し、溶液中の酸化
還元挙動については、サイクリックボルタンメト
リー(CV)法により、また、置換反応性について
は、主としてNMR法により調べた。ターミナル
配位座の置換不活性度という観点からは、W, Rh,
Crの系が最もLの置換速度が遅く、ついでMo,
Ruの系が遅いことがわかった。またFeの系は、
置換活性であり本研究目的には不相当であること
もわかった。一方、多彩な酸化還元挙動という観
点から種々の実験を行った結果、Ru錯体が最も
多彩な挙動を示すことがわかった。研究目的の項
に記載したように、Ru三核錯体が多彩な redox
挙動を示すことは既知の事実であり、他の金属イ
オンを含む系について同様な現象を期待したが、
他の金属イオンを含む系は、単核錯体の挙動と大
きく違わないことが明らかとなった。

そこで、研究目的②、③の研究には、置換不活
性度という点で若干問題はあがるがRuの三核錯体
を用いることにした。

Ru三核錯体は、三核骨格中央の架橋酸素が1
個で(図1でn=1) $[Ru_3O(CH_3COO)_6L_3]$ の組成
をもち、Ruの型式酸化数が、Ru₃(III, III, III) およ
びRu₃(III, III, II)の状態のものが単離できる。
ターミナル位の置換反応速度はRu₃(III, III, III)の
方が遅く、多量体や高分子錯体の合成に有利であ
ることも明らかとなった。

ついで、研究目的②に向け、Ru三核錯体をピ
ラジンで架橋した三核錯体の多量体(図2)の合
成を行った。二量体～三量体の合成については、
カルボニル錯体 $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)py_2]$ を経
由する段階的多量化反応がMeyerらにより報告
されている [*Inorg. Chem.*, 18, 2472 (1979); *J.*
Am. Chem. Soc., 101, 2916 (1979)]。この方法は、
架橋配位座を巧みにコントロールし、単量体から
二量体、二量体から三量体、……と stepwise に
合成できるという利点はあるが、それぞれの段階

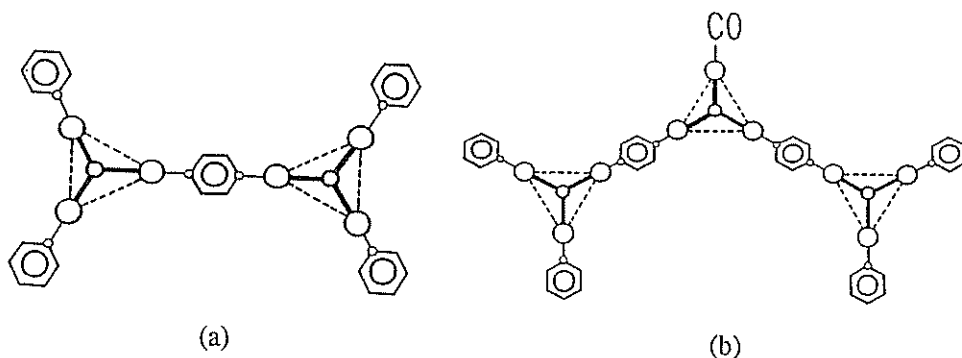


図2. ピラジン架橋二量体 (a) および三量体 (b).

に数ステップの反応が必要であり、より高次の多量体を容易に高い収率で合成するには問題がある。事実、この手法を踏襲して、四量体以上の多量体合成を試みたが、以下の二つに理由により成功しなかった。一つは、収率が低いという問題があり高次多量体になるほどこの問題が大きく効いてくる。第2は、架橋配位座の置換反応性の問題である。研究目的①の予備的研究において、Ru三核錯体のターミナル位の置換反応性が μ_3 -酸化物イオンの *trans* 効果により高められているという知見を得ていたが、高次多量体になるほどこの効果が強く現れてくるようである。すなわち、高次化するほど、多量化が困難となり、三核ユニットへの解離傾向が高まる。以上のような経過から、多量体合成には、別のアプローチが必要と判断された。種々の試みを行った結果、カルボニル錯体 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{py}_2]$ の光置換反応により一段でピラジン架橋 Ru 三核錯体の二量体合成が可能であることを見いだした (研究成果参照)。現在、この手法を用いて高次多量体の合成が可能かどうか研究を継続中である。

また、上記のような stepwise な多量化法とは異なる手法で高次多量体の合成も試みた。すなわち、三核ユニットが無限に結合すると仮定し $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ とピラジンを2:3のモル比で結合させたところ、紫色の難溶性固体を得た。この固体高分解能 ^{13}C NMR を測定したところピラジン炭素の環境がさまざまであり重合度の異なるオリゴマーの混合物である

ことがわかった。この固体をグラッシーカーボン電極上に膜状に析出させ、電気化学的挙動を調べたところ正側の電位で電気化学的応答が観測された。しかしこの固体生成物はどの溶媒にも不溶であり精製が難しいことがわかり、それ以上の characterization を行っていない。

ピラジン架橋 Ru 三核クラスター二量体の電気化学的挙動の研究において、二つの三核ユニット間の混合原子価状態の構築に最近成功した。すなわち、図2の二量体において左右の三核ユニットの型式電荷が $[0, +1]$ および $[-1, 0]$ の状態を作りだし、これらの電子吸収スペクトルの測定などに成功した。この成果は本研究の主たる目的とは異なるので、これ以上触れないが、基礎錯体化学的には興味ある新しい問題であり、今後研究を継続する予定である。

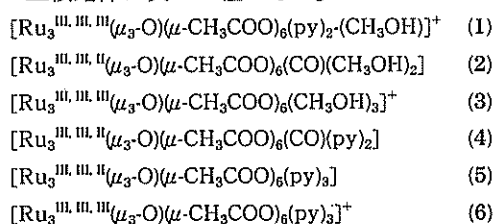
研究目的③については、当初の計画どおり研究が進み、成果を次項に記載した。

研究成果

研究目的①に向けた「多彩な酸化還元挙動を示し、かつ、ターミナル配位座が置換不活性な三核クラスター錯体の探索」の研究過程において、さまざまな新しい知見が得られた。その多くは、研究目的②や③には繋がらなかったため、次項の発表論文の項に記載するにとどめるが、基礎錯体化学的には重要な研究成果である。この項では、研究目的②、③に直接関係する成果のみを記載する。

A. オキソアセト架橋ルテニウム三核クラスタが配位したポリ(4-ビニルピリジン)高分子錯体フィルム合成とその電気化学応答

ポリ(4-ビニルピリジン) (PVP) のピリジン残基を多彩な redox 挙動を示す Ru 三核錯体のターミナル位に配位させた高分子錯体を合成し、その高分子膜の電気化学特性を調べた。使用した Ru 三核錯体は次の 6 種である。



1~6 は、Ru の型式酸化数やターミナル配位子の種類が異なっている。このため PVP との反応条件が同一ではないが、1~6 のターミナル配位子置換反応性の予備的研究結果を参考にし種々の検討した結果、1~6 いずれの場合にも PVP 高分子錯体を合成することができた。1 と PVP との反応は、式 (1) のように表される。

1 の PVP 錯体は、 CHCl_3 などの溶媒に可溶であるが、2~6 の PVP 錯体は、ほとんどの有機溶媒に不溶である。これは、2~6 のターミナル配位子の種類の違いおよび PVP との反応条件から考えると、ポリマー鎖間に cross-linking が起こったためと思われる。

1 の PVP 錯体を CHCl_3 に溶解し、キャスト法によりグラッシーカーボンまたはネサガラス上にフィルム状に装着し電気化学的挙動を調べた。(膜厚約 $1\ \mu\text{m}$ 、表面被覆率約 $2 \times 10^{-8}\ \text{mol cm}^{-2}$)。図 3 にサイクリックボルタモグラムを示す (0.1 M NaCF_3COO 水溶液、pH 3、参照電極 SCE、対極 Pt wire、スキャン速度 $20\ \text{mV s}^{-1}$)。ほぼ可逆な二つの酸化還元波が -0.05 および $+0.95\ \text{V}$ に観測された (いずれも $E_{\text{ap}} - E_{\text{cp}} = \text{ca. } 80\ \text{mV}$)。これらの波の電位は、1 が CH_3CN 中で示す CV 波の電位とほぼ同じであり、正側からそれぞれ $\text{Ru}_3(\text{III, III, IV})/(\text{III, III, III})$ および $\text{Ru}_3(\text{III, III, III})/(\text{III, III, II})$ の過程と帰属される。

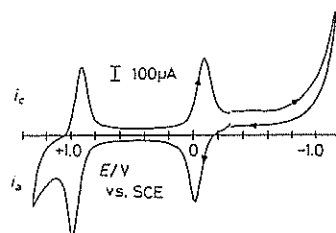
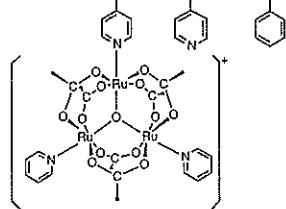
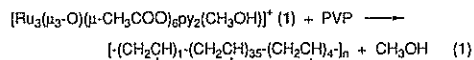
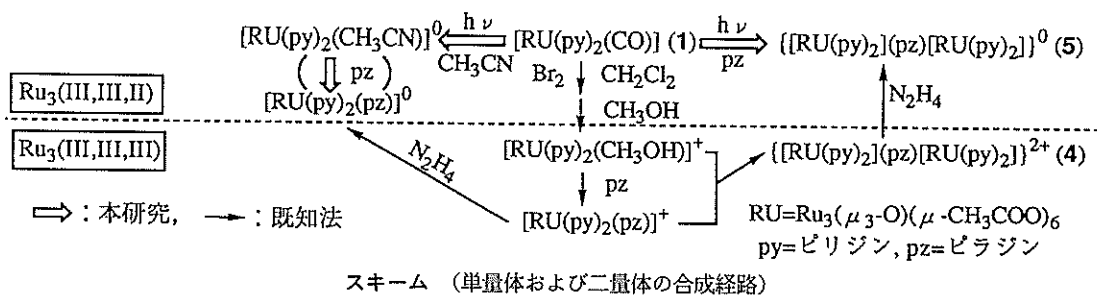


図 3. 1 の PVP 錯体膜被覆電極の電気化学応答。

この結果は、この高分子錯体膜が固体電極の電極電位に応じ電極と錯体間で可逆的に電子授受を行っていることを示している。すなわちこの膜は電気化学的に活性である。おそらく多段階の酸化還元を受ける錯体を含む高分子膜被覆電極としてはじめてのものであろう。この系は、電解触媒機能を持つことが期待される。また、この高分子膜の特性を、ポルフィン錯体を含むポリマーと組み合わせ redox mediator として光電荷分離系の構築に応用することも可能であろう。

B. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{py}_2]$ のカルボニル配位子の光置換およびピラジンによる光二量化
オキソ、アセト架橋 Ru 三核錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{py}_2]$ (1) は、臭素酸化に伴う CO 脱離を利用して、一つの三核ユニット (単量体) 内のターミナル配位子が異なる種々の単量体、および、ピラジンにより架橋された二量体の合成原料として用いられてきた (スキーム→印)。この方法は、置換配位座を巧みにコントロールし、次々と目的錯体へ誘導するという整然としたものではあるが、ピラジン架橋二量体の合成には、ステップ数が多すぎ、効率ではない。本研究において、1 のカルボニル基が光置換反応を行うことを見だし、これをピラジン架橋二量体の合成に応用し



た。

CO 光脱離反応の照射波長依存性を詳しく調べたところ、錯体 1 の可視部吸収帯 ($\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})=585(4910), 337(6600)$) は、光反応不活性であり、より短波長の光が反応活性であることがわかった。

100 mg の錯体 1 (1.16×10^{-4} mol) と 4.65 mg (5.80×10^{-5} mol) のピラジン (錯体の 0.5 当量) のベンゼン溶液 (100 mL) を内部照射型ドーナツ状セル (パイレックス製) に入れ、 N_2 を通気しながら高圧水銀灯で約 2 時間照射すると、溶液の色が青色から褐色に変化し、ピラジン架橋二量体が生成する (スキーム⇒印)。生成物の主成分は還元型二量体 5 であるが、他に酸化型二量体 4 も副生する。4 は N_2H_4 還元により容易に 5 へ誘導できる。

この光二量化反応により、one-step で二量体の合成が可能となった。従来の方と比べて極めて容易でありかつ能率が高い。また、まだ試みてはいないが、この方法を次のようにして多量体合成へ応用することが可能ではないかと予想している。二量体 5 をカルボニル化し、これと 1 をピラジン共存化光反応させ三量体を得る。同様な手法を繰り返し、stepwise に四量体、五量体……多量体へ誘導する。高次多量体の合成過程において研究経過に述べたターミナル位の lability の問題が同様に生ずる。しかし、この光多量化反応は、ステップ数が少なくまた各ステップにおいて固体として単離するまでの時間をかなり短くすることが可能であり、“解離”の問題を克服できるのではないかと期待している。

今後の課題と発展

本研究では、三核金属錯体を基本ユニットとする多量体、高分子錯体を研究対象にとりあげた。三核錯体に限らず多核金属錯体には、直接間接的な金属間相互作用があり、その結果、磁性、多電子触媒、また多中心協同効果に基づく新しい反応性など興味深い特性が期待できる。このような多核錯体を何らかの方法で多量化、高分子化させ、ユニット間に相互作用を持たせることができれば、基礎化学的にも、また材料化学的にも興味深い新しい領域が開けるであろう。

本研究と直接かかわる今後の課題、発展については次のように考える。酸化還元挙動の多彩さという観点に立つと三核錯体に関する限り Ru 系が最も興味深い系であり、本研究において多くの知見が蓄積された。しかし、架橋配位子による高次多量体化の過程では、現状の配位子系、現状の合成手法では、架橋部位の lability が若干高すぎるようであり、当初計画していたような究極的高分子系の構築には至っていない。配位子系の選択、多量体合成のための新しい手法開発が必要である。研究成果の項で述べた光反応を利用する方法は、有望であろうと思われ、現在研究を継続している。また、光化学的に高い特性を持つポルフィリン錯体と本研究で取り扱った Ru 三核錯体を組み合わせた複合系は光駆動酸化還元系を構築できる可能性があり、最近その研究を開始した。本研究の成果が今後の研究に役立つであろう。

Ru 三核錯体を取り込ませた PVP 高分子錯体については、当初の計画とおりに研究を終えた。今後、電解触媒としての機能開発、あるいは、Zn-ポルフィリンを含む PVP 高分子錯体と組み合わせ

せ、光電荷分離、光電解触媒などの機能を持った高分子膜の開発が可能と思われるその方向に研究を展開する予定である。

発表論文

(A) 学会誌

- 1) 明石大助, 木戸寛明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: Preparation and electrochemical response of poly(4-vinylpyridine)-coordinated oxoacetato triruthenium cluster film, *Chem. Lett.*, (1992) in press.
- 2) 中田 耕, 永澤 明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: Redox properties of a series of iron(III) trinuclear carboxylates, $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)_6(\text{L})_3]^{n+}$. *Chem. Lett.*, 753 (1989).
- 3) 中田 耕, 永澤 明, 曾山信幸, 佐々木陽一, 伊藤 翼: Kinetic studies on the terminal ligand substitution reactions of acetate-bridged trinuclear molybdenum and tungsten cluster complexes, $[\text{M}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^+$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ or pyridine) and $[\text{W}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. *Inorg. Chem.*, 30, 1575 (1991).
- 4) 加藤 尚, 中田 耕, 永澤 明, 山口 正, 佐々木陽一, 伊藤 翼: Preparation and properties of oxo-centered trinuclear chromium(III) complex with bridging optically active amino acids, $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O},\text{O}'\text{-aminoacid})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{7+}$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, (1991) in press.

(B) 口頭発表

- 1) 佐々木陽一: Discrete reversible multi-step redox system based on oxo-acetato-bridged triruthenium complexes. Japan-China Semi-

nar on Metal Cluster Complexes (July 1991, IMS), Abstr., p. 41.

- 2) 菱川昌彦, 阿部正明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: 異種ピリジン誘導体が配位したルテニウム三核錯体のピラジン架橋二量体の合成と電気化学的性質. 第41回錯体化学討論会, 平成3年10月(岡山)講演要旨, 3AP08.
- 3) 明石大助, 木戸寛明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\text{L}_2]$ [$\text{L}=\text{メタノール}$, ピリジン, 4-シアノピリジン]の光置換およびカルボニルのピラジンによる光二量化. 第41回錯体化学討論会, 平成3年10月(岡山)講演要旨, 3CP04.
- 4) 阿部正明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: *N*-メチル-4'-4'-ビピリジウムイオン(L^+)が配位したルテニウム(III)ロジウム(III)の同種および混合金属三核錯体, $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{L}^+)_3]^{4+}$ ($\text{M}_3=\text{Ru}_3, \text{Rh}_3, \text{Ru}_2\text{Rh}$), の合成とその電気化学的性質. 第41回錯体化学討論会, 平成3年10月(岡山)講演要旨, 1B05.
- 5) 佐々木陽一, 橋本真幸, 阿部正明, 伊藤 翼: オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体のピラジン架橋二量体の電気化学的挙動に及ぼすターミナル配位子の影響. 第40回錯体化学討論会, 平成2年10月(金沢)講演要旨, 1CP04.
- 6) 阿部正明, 佐々木陽一, 伊藤 翼: 安息香酸イオン架橋を持つルテニウム三核錯体の合成および反応. 日本化学会第58春季年会, 平成2年4月(横浜)講演要旨, 1C326.
- 7) 阿部正明, 佐々木陽一, 永澤 明, 伊藤 翼: オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体——配位子置換反応とこれを利用したピラジン架橋によるその多量体化. 第39回錯体化学討論会, 平成元年9月(水戸)講演要旨, 3E08.