

フェニレンジアミド誘導体を有するゲルマニウム錯体の合成と酸化還元挙動

(阪大院工) ○米田 暁・矢野まゆか・杉本秀樹・伊東 忍

Synthesis of a Germanium Complex using a Phenylenediamido Ligand and Its Redox Behavior
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Akira Yoneda, Mayuka Yano, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

It has been demonstrated that a combination of typical metal ions and redox-active ligands enables development of new oxidation systems without using transition metal ions. We have already reported that the reaction of tin(II) complexes having redox-active phenylenediamido ligands with organic azides gives three-coordinate nitrene-bound tin(II) complexes having one-electron oxidized diiminobenzosemiquinone ligands.

In this study, germanium(II) complexes, **1^H** and **1^{OMe}**, have been synthesized using bulky ligands with phenylenediamido backbone (Figure 1) and characterized by ¹H NMR and UV-vis spectroscopies, X-ray crystallographic analysis, and cyclic voltammetry. The crystal structure analysis showed that the complexes have mononuclear two-coordinate germanium(II) core structure. The cyclic voltammograms showed an irreversible oxidation wave at $E_{pa} = 0.3$ (**1^H**) and 0.1 (**1^{OMe}**) V vs. Fc/Fc⁺. Addition of a coordinating anion such as AcO⁻ improved the electrochemical redox reversibility and caused a negative shift of the oxidation potential. The reaction of **1^{OMe}** with silver ion (Ag⁺) gave an oxidized complex exhibiting absorption bands in the near infrared region ($\lambda_{max} = 830$ nm) which could be assigned to a diiminobenzosemiquinone radical complex. These results indicate that the germanium(II) complexes also exhibit a ligand-based redox reactivity. Reactions of **1^H** and **1^{OMe}** with organic azides will be also reported.

Keywords : Germanium Complex, Phenylenediamido Ligand, Organic Azide

近年、典型金属イオンと酸化還元活性配位子を組み合わせた酸化還元触媒の開発が注目を集めている。我々は、フェニレンジアミド配位子を有するスズ(II)錯体と有機アジドとの反応により、配位子が一電子酸化されたジイミノベンゾセミキノン構造を持つ三配位ナイトレン-スズ(II)錯体が生成することを報告した¹⁾。

本研究では、同様のフェニレンジアミド骨格を持つ嵩高い配位子を用いてゲルマニウム(II)錯体 **1^H** と **1^{OMe}** (Figure 1) を合成し、それらを ¹H NMR、単結晶 X 線構造解析、サイクリックボルタメトリー、紫外可視分光法を用いて構造や物理化学的特性を明らかにした。その結果、**1^H** と **1^{OMe}** はスズ(II)錯体の場合と同様、二配位の単核構造をとることが分かった。サイクリックボルタモグラムでは、非可逆的な酸化還元波が観測され、AcO⁻などの配位性アニオンの添加により可逆性の向上と酸化電位の負側へのシフトが確認された。また、銀イオンを用いて酸化すると近赤外領域に特徴的な吸収を有するジイミノベンゾセミキノンラジカル錯体の生成が示唆された。このことから、本ゲルマニウム(II)錯体も配位子中心で酸化還元反応を行うことが分かった。有機アジドとの反応について検討した結果についても報告する。

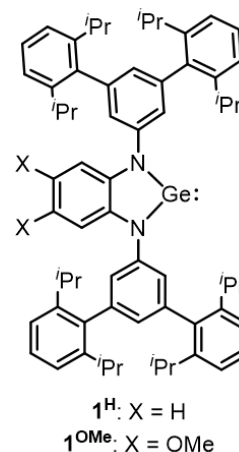


Figure 1. Structure of Ge(II) complexes.

1) H. Sugimoto et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 18603.