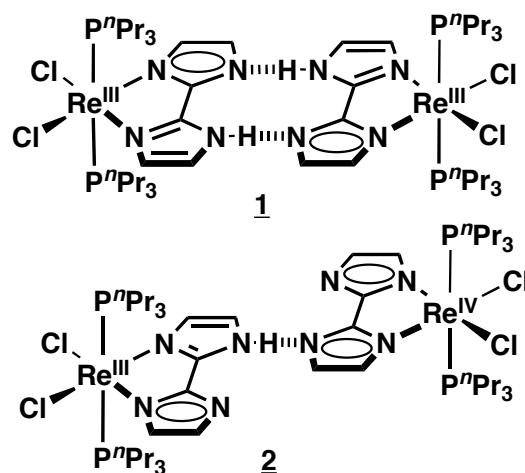


Re^{III}Re^{IV} 混合原子価状態を持つ水素結合型ダイマー錯体

(東理大理¹, 阪市大院理², 福工大工³)

○磯谷和巨¹, 宮里裕二¹, 市村彰男², 中筋一弘³, 田所 誠¹

【序】生体中の電子伝達系タンパクにおいて、電子移動を伴った水素結合部位では強く水素結合したプロトンの移動障壁が非常に低いため、スムーズな電子移動に関与していると考えられている。我々は強く水素結合した混合原子価状態をもつ遷移金属錯体が、外圏型の電子移動反応を通して電子移動した場合に、同時にプロトン移動も連動させたプロトン-電子連動現象 (PCET) を起こすものと考えている。通常の金属錯体では溶液中で外圏型の電子移動は起こすものの、そのプロトン移動障壁が高いためプロトン移動が関与できない。そこで、プロトン移動障壁の低い水素結合をもつビイミダゾレート水素結合型金属錯体[Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)]₂ (**1**) の合成を行った。このビイミダゾレート配位子は2座キレート配位することができ、配位結合と水素結合を同時に作ることができる。電気化学的にプロトンの移動方向を制御できるため分子素子としての機能性を期待できる。本研究では等価な Re^{III}/Re^{III} で構成された **1** と Re^{III}/Re^{IV} の混合原子価状態をもち、1つの水素結合で連結した水素結合型錯体 [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] (**2**) の合成に成功したので、その性質も合わせて報告を行う。



【実験】水素結合型ダイマー錯体 **1** と **2** の合成は、まず、原料である ReOCl₃(PPh₃)₂ を NH₄ReO₄ から合成し、続いて前駆体となる [Re^{III}Cl₂(PPh₃)₂(H₂bim)]Cl のモノマー錯体を合成した。さらに、[Re^{III}Cl₂(PPh₃)₂(H₂bim)]Cl を PⁿPr₃ との配位子置換反応によって、プロトン化された前駆体 [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)]Cl を合成した。これを MeOH に溶解させアンモニアを拡散させることで **1** を得た。**2** の合成は [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)]Cl を濃硝酸に分散させて得られた紫色粉末を MeOH 中で NH₃ を拡散させることで得られた。

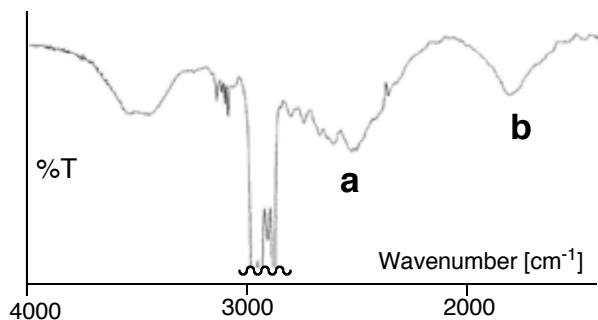


図1 **2**のIRスペクトル (KBr disk法)
a: NH stretching, b: NH overtone bending

【結果と考察】錯体 1 と 2 は両方とも図 1 に示したように結晶では強い水素結合をもつ (2.738(4) Å と 2.763(5) Å) が、2つの水素結合をもつ 1 の a と b のピークとも大きくなっていることが分かった。2 はビイミダゾレートの相補的な水素結合を作らずに、1つの N-H...N 水素結合を通じて分子間水素結合 (2.763(5) Å) している。錯体 1 と 2 の CH₂Cl₂ 中での CV スペクトルを図 2 にのせた。1 は Re^{II}Re^{III}/Re^{III}Re^{III} (E^{1/2}_{1/2} = -1.89 V)、Re^{II}Re^{III}/Re^{III}Re^{III} (E^{3/2}_{1/2} = -1.65 V)、Re^{III}Re^{III}/Re^{III}Re^{IV} (E^{2/2}_{1/2} = -0.22 V)、Re^{III}Re^{IV}/Re^{IV}Re^{IV} (E^{1/2}_{1/2} = 0.06V) の可逆な 4 電子移動反応が見られる。これに対して 2 は 1 と同じ位置に見られる可逆なピークが観測される他、水素結合していない Re^{IV} 価のモノマーに関する Re^{II}/Re^{III} (E^{4/2}_{1/2} = -2.12 V) Re^{III}/Re^{IV} (E^{1/2}_{1/2} = -0.68 V) の 2 つの新しいピークが現れた。すなわち、CH₂Cl₂ 中で 2 は解離して Re^{III}Re^{III} のダイマー型錯体 1 と脱プロトン化された Re^{IV} モノマー錯体がそれぞれ 1 : 2 の割合で存在している溶液になった。これは 1 が 2 点で相補的な強い水素結合を形成しているので CH₂Cl₂

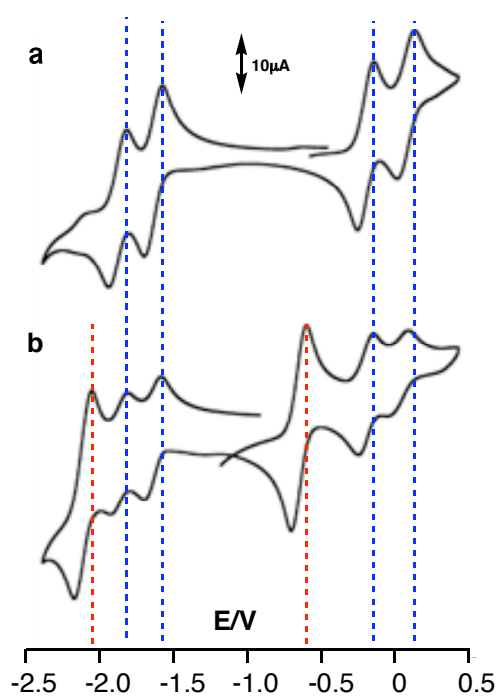


図 2 1 (a)および2 (b)のCVスペクトル
(In CH₂Cl₂, 100 mV/s, 0.1 M ⁿBu₄NPF₆, WE: GC, CE: Pt, RE: Ag/ Ag⁺)

中で安定な分子間水素結合を保つのに対して、2 は 1 つの水素結合のため解離するのであろう。

2 の結晶学的なデータは *triclinic*, *P*-1 (No.2), *Mw* = 710.72, *a* = 9.5527(2) Å, *b* = 10.2251(1) Å, *c* = 16.7224(5) Å, α = 75.039(6)°, β = 86.077(7)°, γ = 75.153(5)°, *V* = 1525.34(8) Å³, *Z* = 2, *T* = -120 °C, *R*₁ = 2.20 %, *wR*₂ = 5.80 %, *GOF* = 0.81 である。この錯体 2 のもつ 1 つの分子間水素結合のプロトンはディスオーダーをしていた。そのため、プロトン移動を媒体とした Re^{III} ⇌ Re^{IV} の電子移動が起こるかどうかが交流インピーダンス測定 (バイアスを架けた電場変調) を 2 の単結晶について行ってみた。図 3 に伝導による Cole-Cole プロットおよび図 4 に誘電率による表示を示した。このデータについては現在検討中である。誘電率測定では東京理科大学理学部化学科古川研究室にお世話になったので感謝いたします。

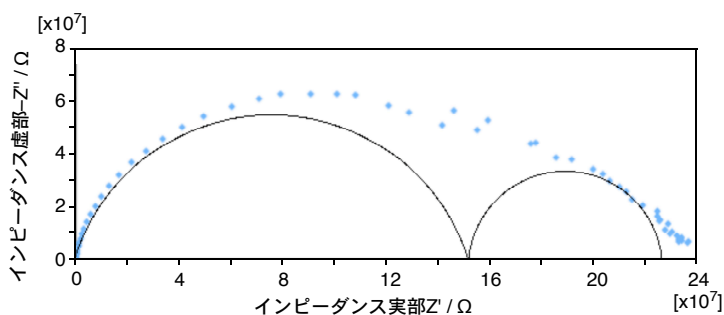


図 3 2 の交流インピーダンス測定

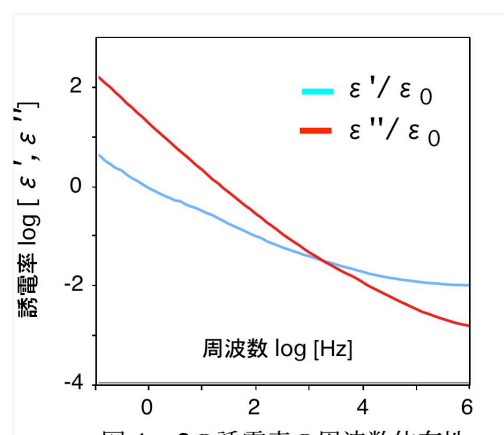


図 4 2 の誘電率の周波数依存性