

ビスピラジンジチオラート金属錯体の合成とプロトン・電子連動性

(九大院理¹, JST-CREST², 兵庫県立大物質工³) ○高橋佑季¹, 柴原壮太¹, 北川宏^{1,2}, 小澤芳樹³, 鳥海幸四郎³

【序論】 プロトンと電子の協奏的な移動現象はシトクロム c オキシダーゼや PSII/OEC などのように生体内で光合成に代表されるエネルギー変換において非常に重要な役割を果たしている。その現象は無機化学、有機化学、生化学などの基礎科学の分野にとどまらず、応用科学からも注目を集めている。例えば、応用としてスイッチング機能と結びつけた研究が行われており、外場に柔軟に応答する機能性物質の創成に大きく貢献するものと予想される。

我々はプロトンと電子の連動現象の機構解明と固体中で発現する系を構築することを目的としている。生体系は非常に複雑で解明が難しい機構を形成している。そこでより明確な構造をもつプロトン・電子連動機構を構築するため、水素結合ネットワークを持つ電荷移動錯体に着目した。この系ではプロトンと電子の遍歴に伴い、電気伝導相や磁性相、誘電相の出現が期待される。その中でもキンヒドロンは単一分子でプロトンと電子が連動する系として有名である。圧力依存 IR および UV-vis スペクトルにより 25kbar でプロトン移動の兆候を示すが、プロトンと電子が移動した PET(Proton and Electron Transfer)状態に完全にはなっておらず、25kbar よりもさらに高圧が必要であり、そのため諸物性の評価を行うには困難な状況にある。

そこで、より穏やかな条件で PET 相を発現し単一分子で構成された新規な系を構築するために、プロトン・電子共役ドナー分子としてビス(2,3-ピラジンジチオラート)金属錯体 $[M^{II}(\text{Hpdt})_2]$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) (Fig.1) を設計した。

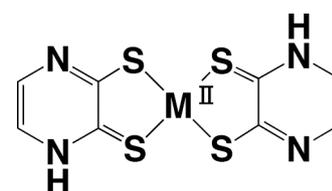
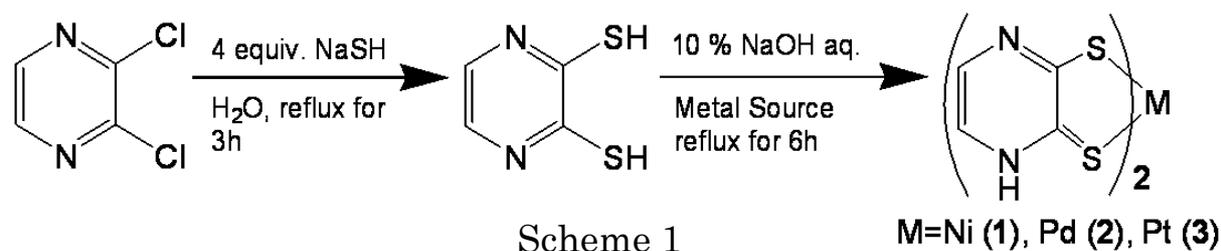


Fig.1 $M^{II}(\text{Hpdt})_2$
($M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)の構造

【実験】

$M^{II}(\text{Hpdt})_2$ を Scheme 1 に示す反応により錯体 1, 2 および 3 を合成した。



1 は DMF、2 および 3 はピリジンから再結晶を行い単結晶が得られ、各種錯体の X 線結晶構造解析を行った。次に各種錯体の溶液中でのプロトン・電子運動性および PET 状態に相当する III 価錯体の安定性を見積もるために pH 依存 CV 測定を行った。

【結果と考察】

Fig.2 に 1・DMF の構造を示す。2 つの pdt 配位子が Ni(II) イオンを平面四配位型で cis 位に結合した平面状分子に、別の錯体分子と結晶溶媒である DMF が水素結合を形成していた。2 と 3 の構造は 1 と本質的に同形の平面四配位であるが、配位子が trans 位に結合して

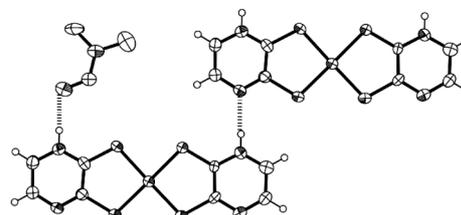


Fig.2) 1・DMF の構造

おり、結晶溶媒であるピリジンを取り込み水素結合を形成していた。また、M-S 間距離の値からこれら錯体は形式 II 価であることが示唆された。

また、各種錯体の pH 依存 CV 測定を行った。Fig.3 に Ni 錯体の pH 依存 CV 図および対応する化学種を示す。Ni、Pd および Pt 錯体は、pH や電位を変化させることにより、様々な化学種を与えた。その中でも、PET 状態に対応する III 価の中性錯体が溶液中でそれぞれ確認することができた。また、得られた結果より Ni および Pt 錯体の均化平衡定数 K_{com} が非常に大きな値を示し、PET 相の発現に期待が持てる。さらに現在 Ni および Pt 錯体の III 価錯体を固体で得るために定電位電解での合成が進行中である。

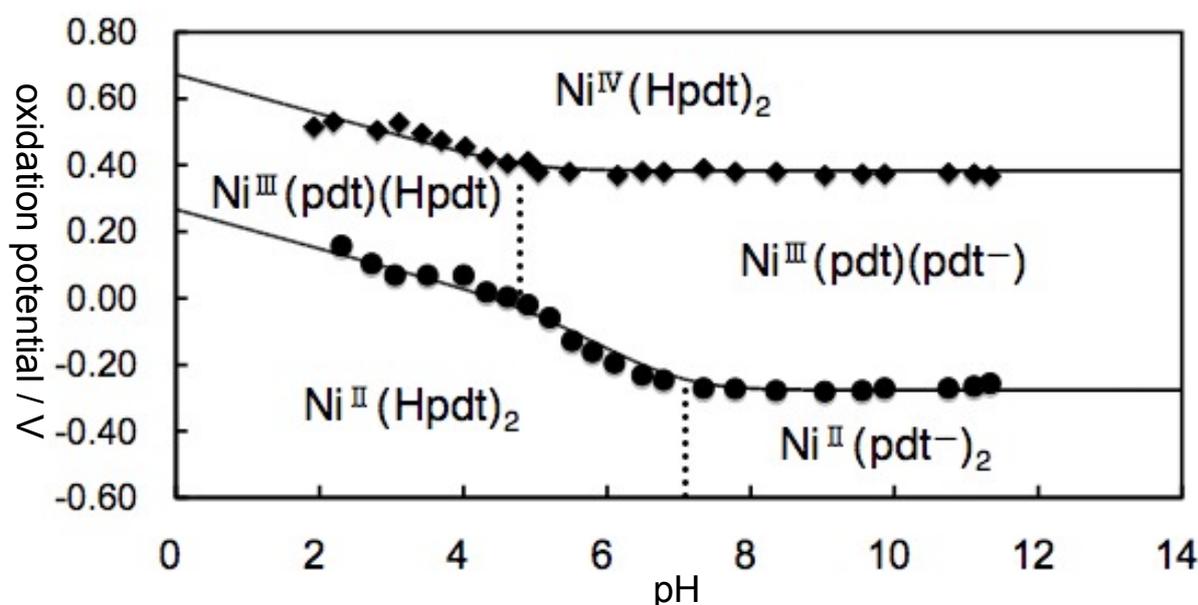


Fig.3 Ni 錯体の pH 依存 CV 図と対応する化学種