

## オルトキノイド型配位子をもつ水素結合型ルテニウム錯体の構造と性質

(東理大・理<sup>1</sup>, 東大院・総文<sup>2</sup>, お茶大<sup>3</sup>, 九大院・総理工<sup>4</sup>) ○飯塚 真令<sup>1</sup>, 宮里 裕二<sup>1</sup>, 榎本 真哉<sup>2</sup>, 小島 憲道<sup>2</sup>, 森 寛敏<sup>3</sup>, 三好永作<sup>4</sup>, 田所 誠<sup>1</sup>

【序】オルトキノイド骨格を配位子とする金属錯体は、キノイド配位子の SOMO 軌道と金属錯体の d 電子軌道が大きな相互作用をもつ。これらは図 1 に示したように、光や熱などの外部刺激によって、容易に d 軌道と  $\pi$  軌道の電子を入れ替えることができる価数互変異性を起こす。一方、我々は Hbim<sup>-</sup> (2,2'-biimidazolate monoanion) を配位子と

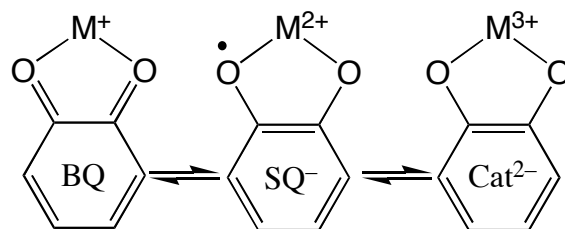


図1 オルトキノイド骨格を有する錯体の価数互変異性

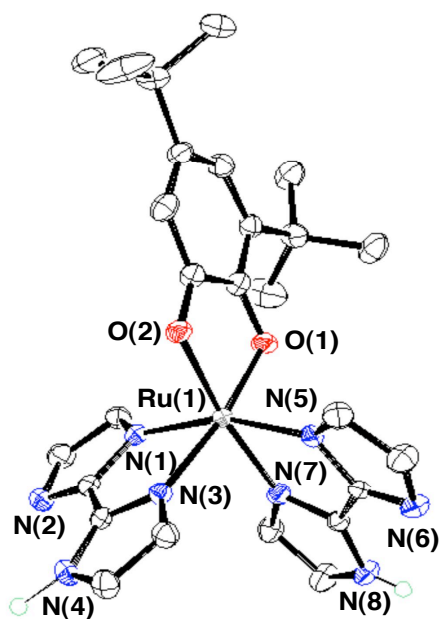


図2 1のORTEP図

する金属錯体の分子間水素結合が、電気化学的な金属イオンの価数変化に伴って、その水素結合状態が変化することを示してきた。<sup>(1)</sup> このオルトキノイドと Hbim<sup>-</sup> を配位子にもつ水素結合型金属錯体が、光などの物理的な相互作用による価数互変異性によって、その水素結合状態に変化を起こすかを調べることを目標にしている。これらは紫外光による「書き込み」操作と赤外光による「読み取り」操作の波長が十分に異なるために、「情報の破壊」を伴わないフォトクロミック型分子スイッチ材料になる可能性をもつ。<sup>(2)</sup> そのようなスイッチング機能をもつ錯体として我々は、図 2 に示す [Ru<sup>III</sup>(Hbim)<sub>2</sub>(3,5-DTBSQ)](1) (3,5-DTBSQ = 3,5-di-*t*-butyl semiquinonate) の合成に成功した。

今回、錯体 1 の構造と性質について報告する。

【実験】原料錯体である *cis*-[Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl の 1 当量に対して、Ar 下でそれぞれ 0.5 当量の 3,5-di-*t*-butyl catechol と 3,5-di-*t*-butyl benzoquinone を強アルカリ性の条件下で、MeOH/H<sub>2</sub>O の混合溶媒中で反応させた。生じた紫色沈殿をカラム精製した後、DMF から再結晶して目的の錯体 1 の単結晶を 6.5% の収率で得ることに成功した。

【構造と結果】得られた結晶 1 の X 線構造を解析した結果、（主な結晶学的データは  $Z=2$ ,  $T=100$  K, *Triclinic*,  $P-1(\#2)$ ,  $a=11.7110(17)$  Å,  $b=12.2012(18)$  Å,  $c=16.231(2)$  Å,  $\alpha=72.795(2)^\circ$ ,  $\beta=79.773(3)^\circ$ ,  $\gamma=62.716(2)^\circ$ ,  $V=1966.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $R_1=6.58\%$ ,  $wR_2=18.15\%$ ,  $GOF=1.059$ ) この結晶構造は 1 が図3のように、2つの Hbim<sup>-</sup>の配位子間で相補的な水素結合を形成し、1の光学異性体である  $\Delta$ 体と  $\Lambda$ 体が交互に  $c$ 軸方向に連結した一次元のジグザグ鎖構造をとっていることがわ

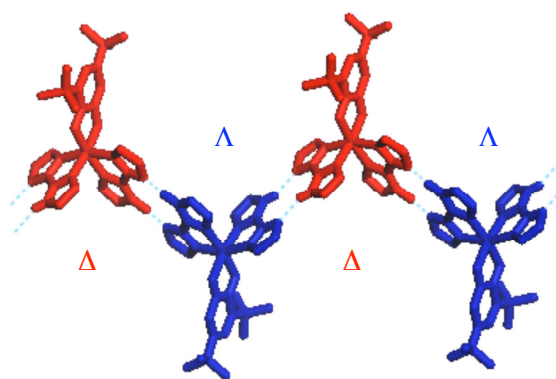


図3 1の一次元ジグザグ鎖構造

かった( $N\cdots H\cdots N=2.776(5)$  Å,  $2.762(5)$  Å)。この鎖間の間隙には結晶溶媒である DMF 分子が包接されてより結晶が安定化していた。この錯体 1 の DMF 中の CV スペクトルを測定したところ (Scan Rate: 100 mV/sec, Electrolyte: 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , WE: GC ( $\phi=3$  mm), CE: Pt, RE: Ag/Ag<sup>+</sup>)、図4に示したように、負電荷側から Cat/SQ (-1.99 V), Ru(II)/Ru(III) (-0.66 V), SQ/BQ (0.28 V)

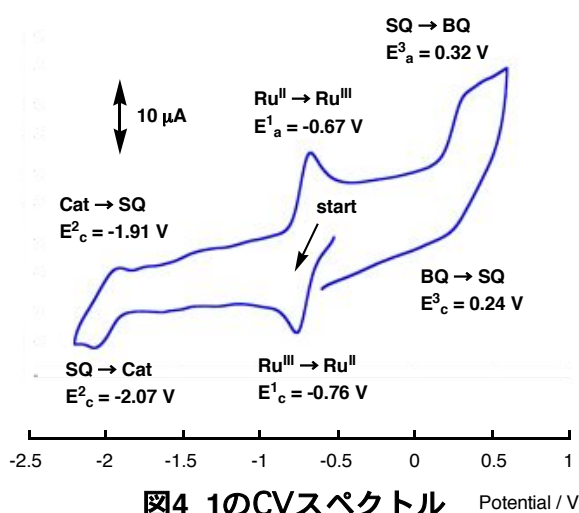


図4 1のCVスペクトル

の三つの酸化還元波が観測された。また、図5に示した UV-vis スペクトルの測定では、515 nm ( $\epsilon=10150$ ) に SQ から Ru<sup>III</sup>への LMCT バンドに由来するピークが観測された。一方、還元剤である Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>水溶液によって還元された錯体 1は、新たに Ru<sup>II</sup>から SQ への MLCT バンドに由来するピークが 850 nm ( $\epsilon=5890$ ) に観測されることがわかった。

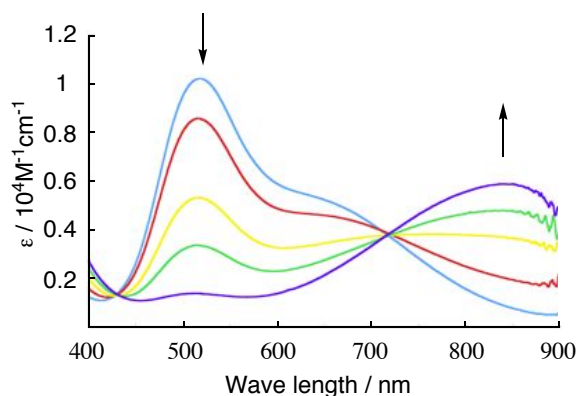


図5 1を還元したときのスペクトルの変化

- (1) M. Tadokoro, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5938-5942 (2007).
- (2) H. Mori, E. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **80**, 1335-1340 (2007).