

## 4P032

強い水素結合によって架橋された Ru<sup>III</sup>/Re<sup>IV</sup> 混合原子価錯体の性質

(東理大院・理) ○横井遼太郎, 鶴岡悠貴, 亀渕萌, 田所誠

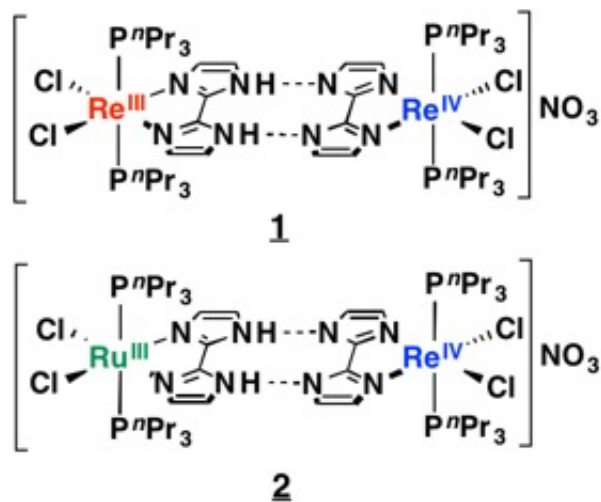
Ru<sup>III</sup>/Re<sup>IV</sup> mixed-valence complexes connected by strong H-bonds

(TUS)○Ryotaro Yokoi, Yuki Tsuruoka, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro

【序】電子移動に伴ってプロトンが移動するプロトン-電子連動系は、生体タンパク質などの電子伝達系において観測されるメカニズムである。先の研究より、私たちは相補的な 2 つの NH…N 型水素結合を有するダイマー錯体 [Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hbim)]<sub>2</sub> (Hbim<sup>-</sup> = 2,2'-biimidazolate monoanion) が、溶液中で電気化学的に安定な Re<sup>II</sup>Re<sup>III</sup>、Re<sup>III</sup>Re<sup>IV</sup> の混合原子価状態を分子間プロトン移動によって安定化できることを見出ししてきた。(1) また、この Re<sup>III</sup>Re<sup>IV</sup> の混合原子価状態を単離した [Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>bim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bim)](NO<sub>3</sub>) (1) の結晶合成にも成功している。この錯体は、結晶固体中で相補的な 2 つの水素結合を有しており、水素結合上のプロトン移動と混合原子価をもつ金属イオン間の電子移動が絶えず揺動しているプロトン-電子連動機能をもった新しいタイプの混合原子価錯体である。本研究では、新たに Re 錯体と同様な骨格を有する Ru 錯体を合成し、酸化還元活性をもつ Ru<sup>III</sup> 錯体と Re<sup>IV</sup> 錯体を水素結合によって連結したヘテロな金属錯体 [Ru<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)](NO<sub>3</sub>) (2) を合成し、そのプロトン電子連動機能について検討した。

【実験】はじめに、Ru<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O を原料とし、2 倍量の PPh<sub>3</sub> を MeOH 溶液中で反応させることで [Ru<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)] を合成した。この錯体に H<sub>2</sub>bim を反応させ、[Ru<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)]Cl を収率 87.2% で得た。さらに P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub> を置換させ、[Ru<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)]Cl を合成し、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を用いてアニオン交換を行った。この Ru<sup>III</sup> 錯体を [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)] と水素結合させると、Ru<sup>III</sup>Re<sup>IV</sup> の混合原子価錯体 2 の単結晶を得ることに成功した。しかし、この 2 は、ICP および XPS 測定から [Ru<sup>III</sup><sub>0.63</sub>/Re<sup>III</sup><sub>0.37</sub>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)](NO<sub>3</sub>) (2) で表されることがわかった。この錯体 2 について、単結晶 X 線構造解析および誘電率測定から、ヘテロ金属錯体 2 におけるプロトン電子連動機能を検討した。

【結果と考察】錯体 2 の 293 K での単結晶 X 線構造解析は、2 つの相補的な水素結合によって架橋されたダイマー構造を有しており、また Ru<sup>III</sup> イオンと Re<sup>IV</sup> イオンを



区別できなかった。(図 1) これは、Ru と Re の金属比が完全に 1:1 ではなく、0.63:1.37 となり、一部  $\text{Re}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{IV}}$  のダイマー錯体が混在しているためである。また、2 の水素結合距離は、2.82(2) Å と錯体 1 の 2.81(1) Å と比べて、ほぼ同程度であった。さらに、室温 293 K での差フーリエ電子密度マップでは、1 は水素結合したプロトンがブロードなほぼ 1 つのシングルミニマムとして観測され、2 はダブルミニマムとして観測された。(図 2) これは 1 の水素結合が、プロトン移動と同時に電子移動も起こすため、移動障壁が低く、そのため、プロトンが動的にディスオーダーしているからである。一方、2 は  $\text{Ru}^{\text{III}}$  イオンと  $\text{Re}^{\text{IV}}$  イオンのヘテロな金属間で水素結合をしているため、電子状態にエネルギー差があり、プロトンは水素結合上を容易に移動できず、価数の低い  $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体側に局在化している。一方、 $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体と  $\text{Re}^{\text{IV}}$  錯体の位置は静的にディスオーダーしている可能性があるため、区別できずダブルミニマムな水素結合として観測されている。

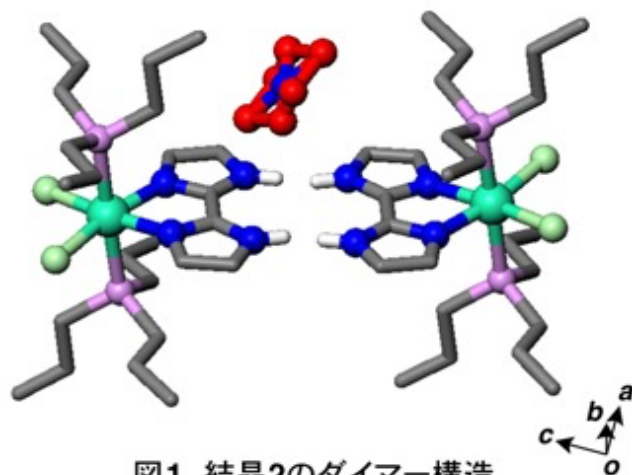


図1 結晶2のダイマー構造

また、この 2 の単結晶を用いて 100 kHz で誘電率を測定したところ、水素結合の配列方向 [001] に  $\text{NO}_3^-$  イオンの運動に基づいた誘電率  $\epsilon_1$  の増大が 200 K から観測された。1 の過去の研究から、この誘電緩和は、水素結合の配列方向への  $\text{NO}_3^-$  イオンの回転を伴った分極移動が原因であると考えられる。また、水素結合方向では 200 K 以下 7 K までの領域で  $\epsilon_1 = 14$  の一定な値を示した。水素結合方向ではない、[1 $\bar{1}$ 0]、[110] 方向ではより小さな値 ( $\epsilon_1 = 5$ ) を示した。100 Hz ~ 1 MHz までにおけるベースラインの増加は、 $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$  の混合原子価錯体に由来するプロトン電子連動によるものであると考えている。

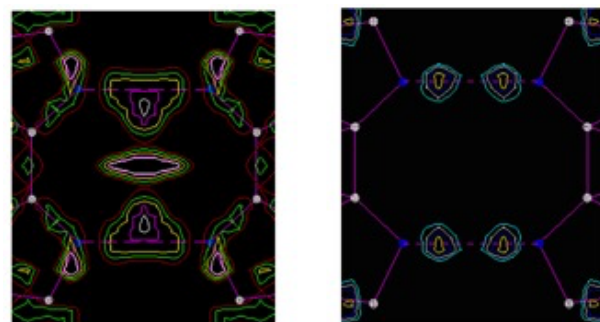


図2 水素結合プロトンの差フーリエ電子密度マップ (左: 1, 右: 2)

(1) M. Tadokoro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5938-5942 (2007).

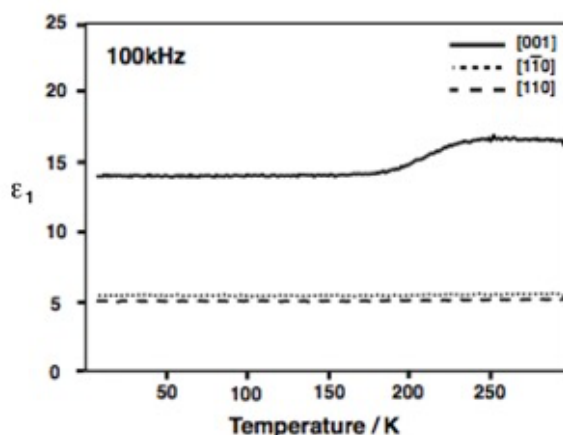


図3 結晶2の誘電率測定