

バイミダゾール型の水素結合によって連結された Ru錯体の構造制御

東理大理

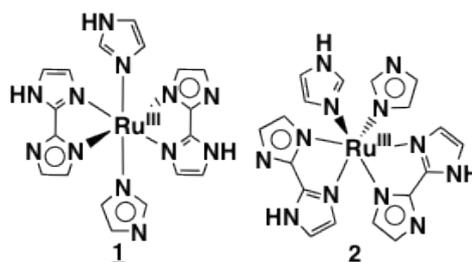
○関口健介, 伊藤雅季, 亀渕 萌, 田所 誠

Controlled Crystal Structures Connected by Hydrogen Bonds with Biimidazolate Ru Complexes

○Kensuke Sekiguchi, Masaki Ito, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro
Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Hbim⁻ (= 2,2'-biimidazolate monoanion) ligand forms a strong complementary intermolecular hydrogen bond (H-bond) as well as a coordination bond and can provide the self-organizing structures in 0 to 3 dimensions. Thus, two neutral metal-complexes with an Hbim⁻ ligand form a 0-D (dimensional) H-bonding dimer. The neutral metal complexes with two Hbim⁻ ligands of *trans*- and *cis*- structural isomers also form 1-D linear chain and zigzag ribbon, respectively. While, the neutral metal complexes with three Hbim⁻ ligands form a 2-D honeycomb sheet structure constructed from the alternative Δ and Λ optical isomers of the metal complex. Previously, we have succeeded in the preparation of $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]\}_n$ crystals, which have 1-D nanoporous crystals with the solid-state proton-coupled electron transfer. Here, we have reported two structural isomers of Ru^{III} complexes of *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})(\text{Im})]$ (1) and *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})(\text{Im})]$ (2) with two Hbim⁻ ligands, which are self-organized to 1-D liner chain and zigzag ribbon formations, respectively. Further, the reductive Ru^{II} complexes, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (3) and *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (4) are also prepared. Detailed X-ray crystal structures and electrochemical properties of 1 to 4 will be presented.

【序】 水素結合と配位結合を同時に利用できる Hbim⁻ (2,2'-biimidazolate monoanion) 配位子を用いた金属錯体は、その水素結合による自己組織化構造を 0 次元 ~ 3 次元にわたって制御することができる。^[1] 例えば、中性の $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Hbim})]$ は、Hbim⁻ を 1 つ有しており、結晶中で 0 次元の分子間水素結合ダイマー構造をとる。また、中性の $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ は Hbim⁻ を 3 つもつため、錯体の光学異性体の Δ 型と Λ 型が交互に水素結合することで、2 次元のハニカムシート構造をとる。^[2] これらはすべて超分子集合体として予測できる構造である。先の報告で、 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ は分子間水素結合ダイマー構造を溶液中で形成し、電気化学的に酸化還元し、 $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$ と $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ の混合原子価状態を PCET (proton-coupled electron transfer) によって安定化することを見出している。^[3] 今回、我々は Hbim⁻ と同様に水素結合をつくることのできる Imidazole (HIm) 基を錯体に導入した新しい中性の Ru^{III} 金属錯体 *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})(\text{Im})]$ (1) と *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})(\text{Im})]$ (2) を合成した。1 や 2 では Hbim⁻ が 2 つ配位しているため、結晶中では一次元直線鎖構造およびジグザグリボン鎖構造にそれぞれ自己組織化される。さらに、HIm も N-H...N 型の相補的な水素結合を形成するため、この錯体 1 と 2 は Hbim⁻ 間の超分子構造に加えて、HIm 間での水素結合をもつ超分子結晶が得られるものと考えられる。また、



このような一次元鎖構造では、 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ の混合原子価状態をつくって固体状態の PCET 挙動を発現する新しい結晶を開発できるため、 Ru^{II} 錯体の *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (**3**) および *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hbim})_2(\text{HIm})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (**4**) の合成も行った。当日は、合成した錯体の X 線結晶構造解析と電気化学的な性質について報告する。

【方法】まず、原料として *trans* 型と *cis* 型の $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ をそれぞれ合成した。*trans* 型の原料錯体と HIm と反応させることで錯体 **1** を収率 60.9 % で得た。*cis* 型の原料錯体の Ru^{3+} に配位した Cl^- を取り除くために AgCF_3SO_3 を使用し、HIm と反応させることで錯体 **2** を収率 70.6 % で得た。*trans* 型の Ru^{III} 原料錯体と $[\text{H}_2\text{Im}](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ に microwave を照射して反応させると錯体 **3** を収率 34.2 % で得た。*cis* 型の原料錯体は錯体 **2** と同様に合成し、 $[\text{H}_2\text{Im}](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ と反応させることで、錯体 **4** を収率 54.9 % で得た。

【結果・考察】得られた錯体 **1** と **2** の単結晶の X 線構造解析から、Fig. 1 に示した Hbim⁻ 間の水素結合による (a) 一次元直線鎖構造と (b) ジグザグリボン鎖構造を形成していることが分かった。(N \cdots N 間の水素結合距離 1: N(2) \cdots N(10) = 2.73(2) Å, N(4) \cdots N(8) = 2.74(2) Å, 2: N(2) \cdots N(4) = 2.73(2) Å, N(6) \cdots N(8) = 2.78(1) Å) 一方、錯体 **1** の結晶では、 Ru^{3+} に配位した HIm が N-H \cdots N 間の相補的な分子間水素結合 (N(6) \cdots N(12) = 2.74(2) Å) を形成しており、*ab* 面方向に二次元シート構造をとっていることが分かった。錯体 **2** の結晶では、HIm に N-H \cdots N 水素結合に結晶溶媒の MeOH を挟んだ分子間水素結合を形成していることが分かった。(N(10) \cdots O(1) = 2.67(2) Å, N(12) \cdots O(1) = 2.73(2) Å) また、**3** および **4** について、溶液に溶解させた CV 測定を MeCN 中で酸化側に掃引して行った結果、**3** では $E_{1/2} = -0.05$ V (vs. Ag/Ag^+)、**4** では $E_{1/2} = -0.02$ V (vs. Ag/Ag^+) で可逆な酸化還元ピークが観測された。(Fig. 2) さらに、錯体 **1** ~ **4** の XPS 測定を行なったところ、**1** と **2** ではそれぞれ 280.3 eV と 281.1 eV に Ru^{III} のピークが観測され、**3** と **4** ではそれぞれ 279.5 eV と 280.1 eV に Ru^{II} のピークが観測された。*trans* 型と *cis* 型の Ru^{II} 錯体と Ru^{III} 錯体は合成できており、作り分けが可能であることがわかった。

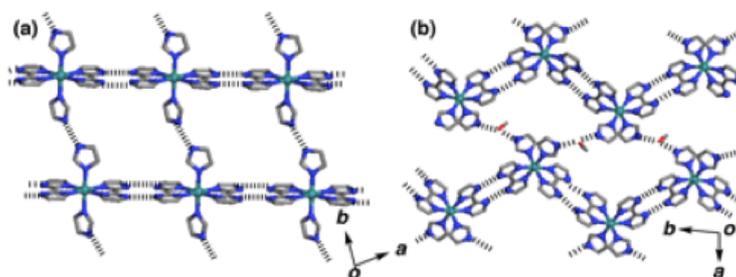


Fig. 1 (a) 2-D Grid structure formed from linear chains
(b) 2-D net structure formed from zigzag ribbons

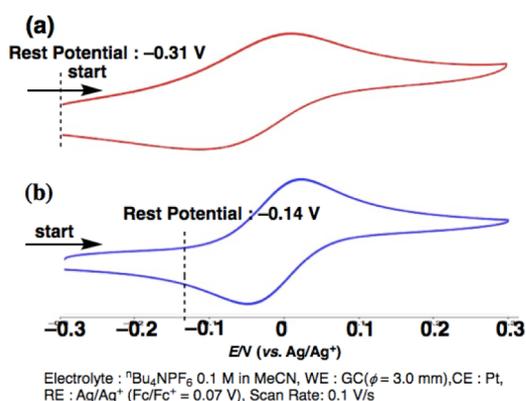


Fig. 2 Cyclic Voltammograms of **3**(a) and **4**(b)

eV と 281.1 eV に Ru^{III} のピークが観測され、**3** と **4** ではそれぞれ 279.5 eV と 280.1 eV に Ru^{II} のピークが観測された。*trans* 型と *cis* 型の Ru^{II} 錯体と Ru^{III} 錯体は合成できており、作り分けが可能であることがわかった。

【参考文献】 [1] *PNAS. USA.* **90**, 4950-4955 (2002). [2] *Inorg. Chem.* **56**, 8513-8526 (2017), [3] *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5938-5942 (2007)