

Ag⁺イオンで架橋されたビイミダゾール型 遷移金属 2 核錯体の合成と性質

東理大理

○ 鶴岡悠貴, 原田翔平, 松野 匠, 磯谷和巨, 亀渕 萌, 田所 誠

Synthesis and physical properties on biimidazolate dinucleating metal complexes bridged by two Ag⁺ ions.

○ Yuki Tsuruoka, Shohei Harada, Takumi Matsuno, Kazuo Isogai, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro
Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 The osmium (Os) dimer complex, [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)]₂ (**1**), connected two biimidazolate (Hbim⁻) ligands by two hydrogen bonds (H-bonds) of N–H···N type has been newly prepared. Complex **1** has four reversible redox waves containing two mixed-valence states of Os^{III}/Os^{IV} and Os^{II}/Os^{III} investigated by CV (Cyclic Voltammetry) in CH₂Cl₂. The H-bonding proton moves to the lower valent Os complex at one electron redox reaction. In addition, we have successfully synthesized and crystallized [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Agbim)]₂ (**2**) whose H-bonding two protons are replaced by two Ag^I ions. In order to ascertain whether the movement of H⁺ is caused of the stabilization of the mixed-valence states of **1**, we have planned to compare electrochemical behaviors between the two complexes of **1** and **2**. The cyclic voltammogram of **2** indicated that the mixed-valence states are not electrochemically stable in solution. This result strongly supports that the stability of the mixed-valence state of **1** comes from an intermolecular proton transfer.

【序】 生体タンパク内部のアミノ酸残基や水分子クラスターなどでは、しばしば水素結合したプロトンが移動障壁の極めて小さい LBHB (Low-Barrier Hydrogen Bond) 状態をとり、容易に動けることで、生体内の電子移動反応や生体触媒の化学反応を活性化している。この水素結合では、プロトンを放出する水素結合ドナー側とプロトンを受け取る水素結合アクセプター側の *pKa* がほとんど同じになる。そのため、LBHB 状態にあるプロトンは弱い物理的な相互作用によっても自在に動かすことが可能である。先に、LBHB 状態をもつ水素結合型の Re^{III} 錯体ダイマー [Re^{III}Cl₂(PⁿBu₃)₂(Hbim)]₂ (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazolate monoanion) (**1**) を合成し、その電気化学的な挙動について報告した。^[1] この錯体 **1** は溶液中で CV (Cyclic Voltammetry) 測定を実施すると、電極電子による酸化還元反応に伴って、プロトン電子共役移動 (PCET: Proton-Coupled Electron Transfer) が起こり、Re^{II}Re^{III} と Re^{III}Re^{IV} の 2 つの安定な混合原子価状態を含む 4 段階 4 電子移動の可逆な酸化還元ピークを示した。Fig. 1 のように水素結合したプロトンが酸化数の低い Re 金属錯体側に移動することによって、これらの混合原子価状態を安定化できることが分かった。今回、この PCET 現象が一般的なものかどうか、中心金属イオンを Os³⁺イオンとした新しい錯体 [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)]₂ (**2**) を合成し、電気化学的に、Os^{II}Os^{III} と

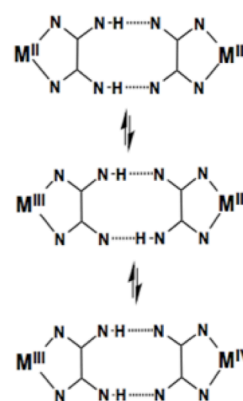


Fig.1. Electrochemical PCET Behavior of Hydrogen Bonding Dimer Complex

Os^{III}Os^{IV} の安定な混合原子価状態を表す同じような挙動を示すことを明らかにした。さらに、混合原子価状態の安定化にプロトンの移動が関わっているか調べるために、水素結合した H⁺ イオンをもたないで Ag⁺ イオンに置き換えた錯体 [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Agbim)]₂(**3**) を新たに合成し、その電気化学的な挙動について **2** と比較検討した。

【方法】 [Os^VOCl₃(PPh₃)₂] に H₂bim を反応させ、[Os^{III}Cl₂(PPh₃)₂(H₂bim)]Cl を得た。これに toluene 中で PⁿPr₃ を反応させ、原料である [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)]Cl (**4**) を合成した。水素結合によって架橋された **2** は **4** を塩基性 MeOH 中で処理することで良質な単結晶を収率 89% で得た。Ag⁺ イオンによって H⁺ イオンを置換した **3** は、**4** を CHCl₃ 中で Ag₂O と反応させることで、収率 83% で得た。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析の結果、**2** は Fig. 2 に示すとおり、2 つの相補的な N–H⋯N 型水素結合によって連結されたダイマー錯体であることを確認した。一方、**3** は N⋯N 間が Ag⁺ イオンによって配位されており、2 つの Ag⁺ イオンが **2** の H⁺ イオンの代わりに連結された遷移金属架橋ダイマー錯体であることが分かった。また、N⋯N 間の結合距離はそれぞれ **2** は 2.82(3) Å、**3** は 4.13(1) Å となり、N⋯N 間の結合距離の違いが特徴的である。CH₂Cl₂ 溶液中で **2** と **3** の CV 測定を行った結果を Fig. 3 に示した。錯体 **2** は酸化還元ピークが Os^{II}Os^{II} ⇌ Os^{II}Os^{III}、Os^{II}Os^{III} ⇌ Os^{III}Os^{III}、Os^{III}Os^{III} ⇌ Os^{III}Os^{IV}、Os^{III}Os^{IV} ⇌ Os^{IV}Os^{IV} の 4 段階 4 電子移動として観測され、Os^{II}Os^{III} と Os^{III}Os^{IV} の混合原子価状態が安定していることが分かった。一方、**3** では 2 段階 4 電子移動の Os^{II} ⇌ Os^{III} と Os^{III} ⇌ Os^{IV} のピークを示し、混合原子価状態をもたない。**2** と **3** とともに配位子系の π 結合は、N⋯N 間で切断されており、**2** は Os^{II}Os^{III} と Os^{III}Os^{IV} の混合原子価状態を安定化しているのに対し、**3** は安定化されていないことから、N⋯N 間を架橋しているプロトンの移動が混合原子価状態の安定化に寄与すると結論した。また、**3** の E¹_{1/2}(+0.40 V) は **2** の E²_{1/2}(+0.36 V) とほぼ一致する電位の値を示していた。これは **2** の Os^{III}Os^{IV} の混合原子価状態では、2 つプロトンが Os^{III} 錯体に移動して偏っている状態が、**3** の Os^{III} ⇌ Os^{IV} の電位に似た状態を与えているためであると考えられる。

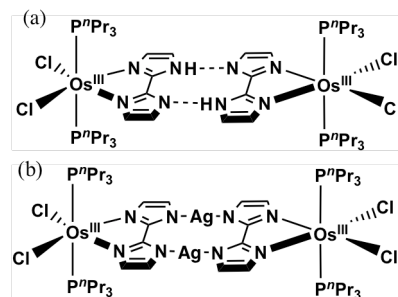


Fig. 2. a: [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)]₂ (**2**) and b: [Os^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Agbim)]₂ (**3**)

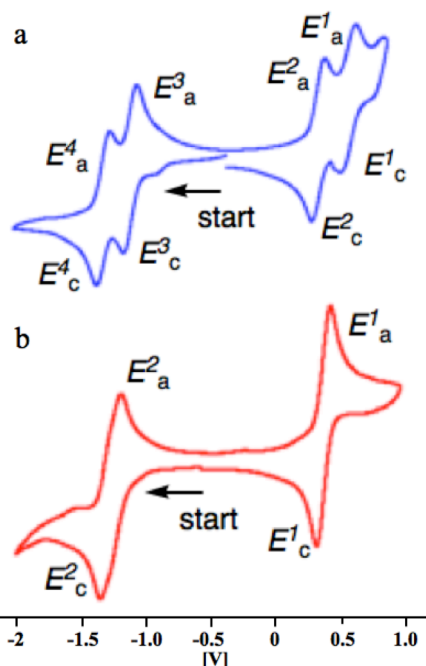


Fig. 3. Cyclic Voltammograms of **2**(a) and **3**(b)

Table 1. Redox potentials for **2** and **3** in CH₂Cl₂

	E ¹ _{1/2}	ΔE	E ² _{1/2}	E ³ _{1/2}	ΔE	E ⁴ _{1/2}
2	+0.60	0.24	+0.36	-1.10	0.20	-1.30
3			E ¹ _{1/2}			E ² _{1/2}
			+0.40			-1.26

Scan rate of 100 mV/s with 0.1 M NⁿBu₄(PF₆) vs. Ag/Ag⁺.

[V]

【参考文献】 [1] M. Tadokoro, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5938-5942 (2007).