

## イミダゾリジル-イミダゾール配位子を用いた多核金属錯体の合成

東理大理

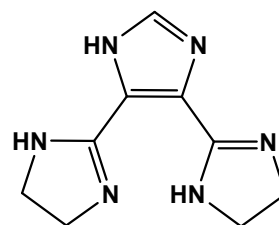
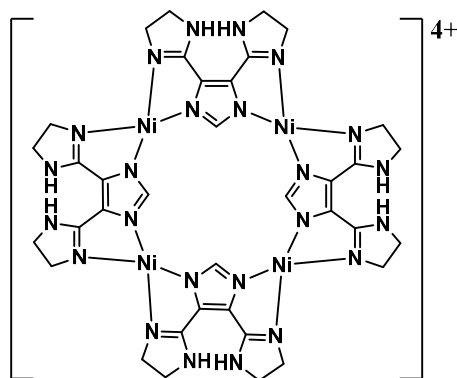
○村上太基, 志賀亮介, 亀渕 萌, 田所 誠

## Synthesis of Multinuclear Metal Complex with Imidazolidyl-Imidazole Ligand

○Hiroki Murakami, Ryosuke Shiga, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro  
Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** In a multi-metallic assembly in a metal complex, the physical properties such as a strong magnetic interaction and multistep-multielectron transfer can be expected. Especially, some cyclic polynuclear complexes show a molecular adsorption behavior and catalytic activity by utilizing their central holes. Here, we have reported on the crystal structure and magnetic behavior for a new cyclic tetra-nuclear copper (II) complex  $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{DMSO})_3(\text{THF})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{DMSO}$  (**1**). Him-H<sub>2</sub>bizn contains the framework of 4,5-diimidazoline-substituted imidazole and is singly deprotonated to work as a bridging ligand with two bidentate chelates. The three  $\text{Cu}^{2+}$  ions in four  $\text{Cu}^{2+}$  ions are coordinated by each DMSO molecule, but another residue  $\text{Cu}^{2+}$  ion is coordinated by a THF molecule. In the crystal structure, two plain complexes of **1** are stacked at each other, and a lot of DMSO molecules exist in the intercalation between the stacking dimers.

**【序】** 大環状多核金属錯体は、分子内で酸化還元活性な遷移金属イオン同士の相互作用が存在することで、多段階多電子移動の反応などが観測され、単核錯体では見られなかった物性が発現する。また、このような多核錯体は中心に細孔構造を有しており、特有な吸着物性や触媒機能を持つことが知られている。我々は、これまで Fig. 1 のような imidazole の 4 位と 5 位を imidazoline 基で置換した配位子である Him-H<sub>2</sub>bizn (4,5-bis(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)imidazole) を用いて、大環状 Ni<sup>II</sup> 4 核錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{Im-H}_2\text{bizn})_4](\text{ClO}_4)_4$  の合成に成功した。(Fig. 2) Him-H<sub>2</sub>bizn は H<sup>+</sup> を 1 つとることで、2 つの 2 座キレートが連結した架橋配位子として働き、さらに末端に水素結合部位を残す遷移金属錯体をつくること

Fig.1. Him-H<sub>2</sub>biznFig.2.  $[\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{Im-H}_2\text{bizn})_4]^{4+}$ 

ことができる。この大環状 Ni<sup>II</sup> 4 核錯体の中心に存在する空孔では、カウンターアニオンである ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を Ni<sup>2+</sup> に配位した MeOH や pyridine の水素結合によって強固に保持することができる。また、Ni<sup>2+</sup> 間には反強磁性的な相互作用を確認した。<sup>[1]</sup> 今回、我々は新たに遷移金属イオンに Cu<sup>2+</sup> を用いて、 $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{DMSO})_3(\text{THF})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{DMSO}$  (**1**) を合成することに成功したので、その報告を行う。

**【方法】** Him-H<sub>2</sub>bizn は 4,5-dicyanoimidazole を ethylenediamine 中で S と共にマイクロ波を照射し、H<sub>2</sub>O を加えることで、収率 94.1% の白色固体として得られた。大環状 Cu<sup>II</sup> 4 核錯体 **1** の合成は、Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と Him-H<sub>2</sub>bizn を 1 : 1 の比で DMF に加え、加熱反応させた後、得られた溶液を濃縮乾固させた。得られた青色沈殿を DMSO/THF から再結晶することで良質な青色単結晶を得た。

**【結果・考察】** 単結晶 X 線構造解析により、大環状 Cu<sup>II</sup> 4 核錯体 **1** の結晶構造を明らかにした。(Fig. 3) 結晶学的データは、 $T=273\text{ K}$ , *Triclinic*, *P*-1 (#2),  $a=17.16(4)\text{ \AA}$ ,

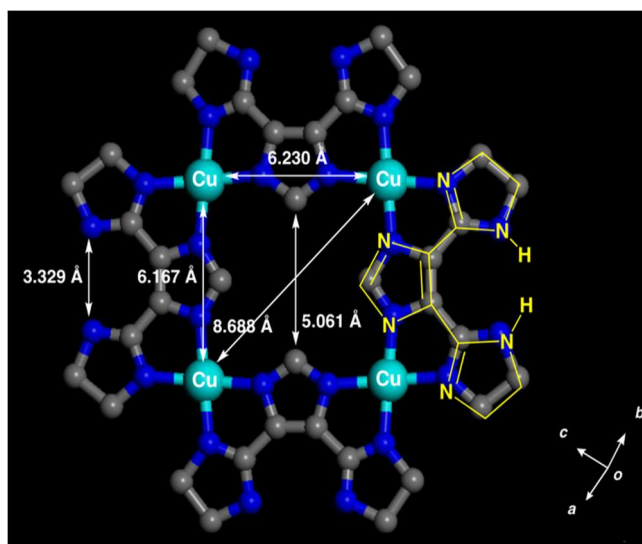


Fig. 3. Crystal structure of **1**

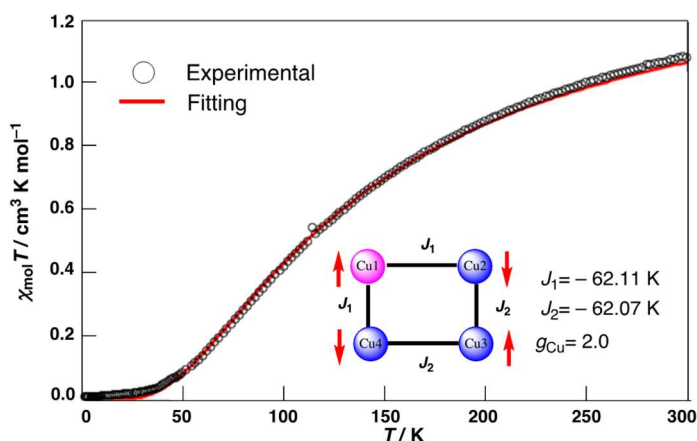
$b=17.73(4)\text{ \AA}$ ,  $c=18.91(5)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=77.58(4)^\circ$ ,  $\beta=68.41(5)^\circ$ ,  $\gamma=66.89(5)^\circ$ ,  $V=4904(21)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $R_1=6.66\%$ ,  $wR_2=18.77\%$ ,  $GOF=1.142$ であった。錯体 **1** は 4 つの im-H<sub>2</sub>bizn<sup>-</sup> と 4 つの Cu<sup>2+</sup> が互いに配位することで大環状型平面構造をとっていた。最近接 Cu···Cu 間距離は 6.1 Å ~ 6.2 Å の範囲内であった。この大環状錯体の中心には、H 原子を考えないと、5.0 Å × 5.0 Å 程度の空孔を有していた。中心部の空孔には DMSO の O 原子が 4 点の C-H···O 型の弱い水素結合により保持され、回転運動していることが温度因子の揺らぎなどから推測できる。結晶中ではこの錯体 **1** の平面錯体が  $\pi$  積層して 2 量化しており、Cu<sup>2+</sup> は DMSO や THF の配位を片側から受けた四角錐の 5 配位構造をと

っていた。4 つの Cu<sup>2+</sup> のうち 3 つの Cu<sup>2+</sup> には、軸方向に DMSO が 1 つずつ配位しており、残りの 1 つの Cu<sup>2+</sup> には THF が 1 つ配位していた。配位している溶媒分子とは別に、結晶の層間には 1 つの錯体につき 7 分子の DMSO が結晶溶媒として存在していた。

UV-vis スペクトルを測定したところ 286 nm ( $\pi$ - $\pi$ ), 657 nm (d-d) にピークが見られた。CV 測定をしたところ、不可逆な還元ピークが観測された。(E<sub>c</sub><sup>1</sup> = -0.9 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 錯体 **1** の単結晶の磁化率測定をしたところ、Cu<sup>2+</sup> 間には反強磁性的な相互作用 ( $J_1 = -62.11\text{ K}$ ,  $J_2 = -62.07\text{ K}$ ) が現れていた。(Fig. 4)

### 【参考文献】

[1] 荒本, 西村, 亀淵, 田所, 錯体化学会第65回討論会, 奈良, 2PA-034 (2015).



$$H = -J_1(S_{Cu1}S_{Cu2} + S_{Cu1}S_{Cu4}) - J_2(S_{Cu2}S_{Cu3} + S_{Cu3}S_{Cu4}) + D_{Cu}[S_{Z,Cu}^2 - 1/3 S_{Cu}(S_{Cu} + 1)] + g_{Cu}\mu_B S_{Cu}B$$

Fig. 4. Temperature depending magnetic susceptibility of **1**