

## 6つのイミダゾールが配位したRu(III)錯体の 水素結合型結晶の構造と誘電性

<sup>1</sup>東理大理, <sup>2</sup>東北大多元研

○伊藤雅季<sup>1</sup>, 西村僚太<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>2</sup>, 亀渕 萌<sup>1</sup>, 芥川智行<sup>2</sup>, 田所 誠<sup>1</sup>

### Structure and Dielectricity for Hydrogen-Bonding Crystals Constructed from Ru(III) Complexes with Six Imidazole Ligands

○Masaki Ito<sup>1</sup>, Ryota Nishimura<sup>1</sup>, Norihisa Hoshino<sup>2</sup>, Hajime Kamebuchi<sup>1</sup>,  
Tomoyuki Akutagawa<sup>2</sup>, Makoto Tadokoro<sup>1</sup>

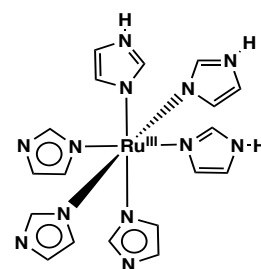
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Imidazoles in amino acid residues of histidine give protein an important role in living body because the hydrogen bonding (H-bonding) protons can take a cooperative transfer with electrons. We have focused on the imidazole's proton and synthesized a new ruthenium(III) complex,  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HIm})_3(\text{Im})_3]$ , coordinated by three imidazole (HIm) and three imidazolate ( $\text{Im}^-$ ) with a high yield by a microwave-assisted method.  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HIm})_3(\text{Im})_3]$  was crystallized in a *Cubic Pa-3* space group with a two-fold interpenetration of chiral H-bonded networks belonging to a topological **lcy** net. By the analysis of AC impedance method, the single crystal has some dielectric relaxation processes in the temperature range from 4 to 450 K. Here, we will discuss the unique structural topology and the dielectric properties from the viewpoints of single crystal X-ray structure analysis, and thermal analysis.

**【序】** タンパク質内に存在する水素結合性アミノ酸残基の1つであるヒスチジンに含まれる Imidazole (HIm)骨格は、水素結合したプロトンが電子移動と連動して動くため、生体中では重要な役割を担っている。HIm は分子内に水素結合性ドナーとアクセプターを兼ね備えており、プロトン化あるいは脱プロトン化されても対称性が高く芳香族性が常に維持される特徴を持っている。<sup>(1)</sup>さらにこの HIm のプロトンの解離・会合挙動が注目されており、HIm を用いた高伝導性分子プロトン材料の研究も行われている。

例えば、2-methyl benzimidazole は結晶構造中に N-H...N 型の HIm- $\text{Im}^-$  の相補的な水素結合を有しており、この水素結合したプロトンにより強誘電性を示すことが報告されている。<sup>(2)</sup> 私たちは microwave を使った新しい合成手法で6つの HIm が配位した Ru 金属錯体  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HIm})_6]\text{X}_2$  (X = AcO (1), Cl (2), PF<sub>6</sub> (3))と、その錯体間を水素結合で連結させた  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HIm})_3(\text{Im})_3]_n$  (4)を高収率で合成することに成功した。本研究では、水素結合で連結された錯体 4 について単結晶 X 線構造解析を行い、その誘電性についても調べたので報告する。



$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HIm})_3(\text{Im})_3]_n$  (4)

**【方法】** RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O と HIm を溶媒の存在下、microwave の照射によって茶色の溶液とし、Me<sub>2</sub>CO を加えることで収率 78% で錯体 1 を合成した。また、この茶色の溶液に NH<sub>3</sub> 水溶液を加えることで、収率 86% で錯体 4 の粗結晶を得た。錯体 4 の単結晶は、粗結晶を強塩基性条件下で MeOH に溶解させ、エステル系溶媒をゆっくり拡散させることで星型の単結晶として得た。この錯体 4 の単結晶について X 線構造解析を行った。また、錯体 4 の単結晶では、錯体同士が N-H···N 型の水素結合で連結されているため、プロトンによる誘電応答が観測されるものと期待し、交流インピーダンスの測定を行った。測定は、Au ペーストで φ25 μm の金線を錯体 4 の単結晶に固定し、2 端子法を用いて 4 ~ 450 K の温度範囲において、1 kHz ~ 1MHz の交流周波数範囲で測定を行った。この結晶の誘電メカニズムを解明するために、X 線結晶構造解析において水素結合部分の差フーリエマップを作成し、錯体間の水素結合したプロトンの温度変化に伴う状態変化を可視化した。また、熱的な構造相転移の有無を確認するために、DSC 測定や TG-DTA 測定などの熱分析も行った。

**【結果・考察】** 単結晶 X 線構造解析の結果、錯体同士は HIm-Im<sup>-</sup> による N-H···N 型の水素結合によって互いに連結されていることが分かった。結晶構造中の水素結合ネットワークが複雑であるため、このネットワークを簡略化するために水素結合した錯体の Ru···Ru 間を連結した直線で描くと、トポロジ的にキラルな 2 つの **ley net** と呼ばれる水素結合ネットワークが互

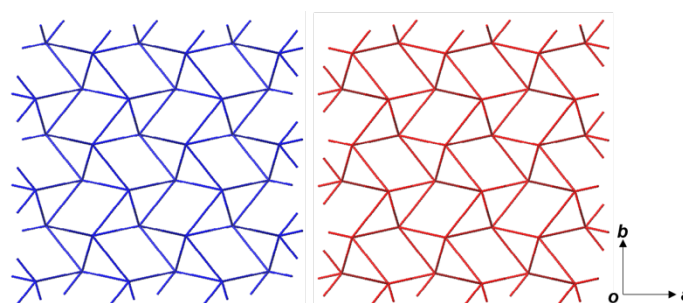


Fig. 1. Schematic illustration of the two chiral ley net in 4.

いに相互貫入していることが分かった。(Fig. 1) 空間群は Cubic の Pa-3 (#205) で非常に対称性が高く、3 次的にどの軸方向から見ても同一の平面構造となっていた。また、交流インピーダンス測定の結果、昇温過程において 70 ~ 120 K にかけて誘電率のわずかな上昇があり、さらに 300 K 以上の温度範囲には、2 段階の大きな誘電応答が観測された。(Fig. 2) この結晶の誘電応答には、錯体間の水素結合したプロトンが密接に関わっているものと考えられる。当日はこの結晶が持つユニークな構造のトポロジーと誘電性について発表する予定である。

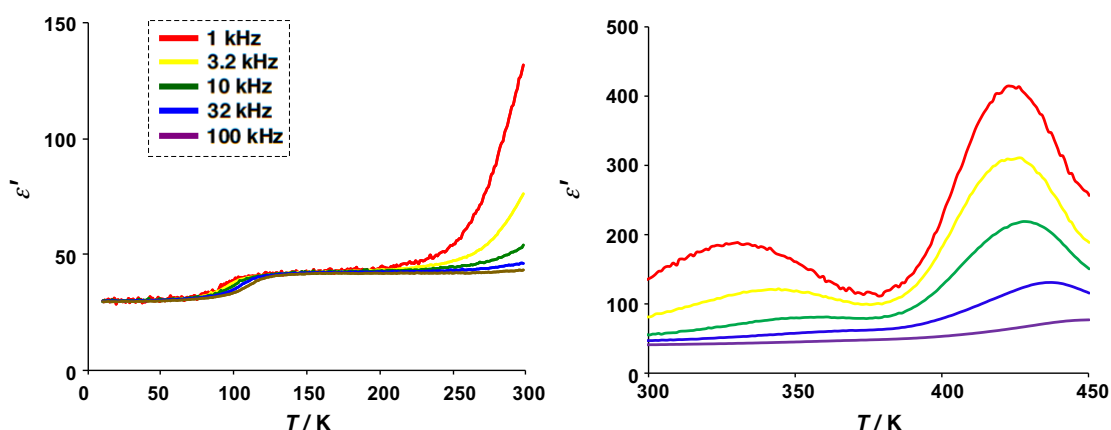


Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant of 4.

### 【参考文献】

- [1] R. J. Sundberg and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, **74**, 741–516 (1974).  
 [2] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura, *Nat. Commun.*, **463**, 1–6 (2012)