

カテコール縮環型金属ジチオレン錯体：
水素結合による多様な集積構造と中心金属置換効果

¹東大物性研, ²KEK PF/CMRC

○横森 創¹, 上田 顕¹, 熊井 玲児², 村上 洋一², 森 初果¹

**Catechol-fused metal-dithiolene complexes: various assembled structures
based on hydrogen bonds and metal substitution effects**

○So Yokomori¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

¹ *The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan*

² *KEK PF/CMRC, Japan*

【Abstract】 Molecular materials can provide various unique assembled structures, functionalities, and physical properties, which are fundamentally based on a variety of the structures and properties of the component molecules. Under this background, our group has focused on hydrogen-bonded (H-bonded) molecular materials, to explore further aspects of the molecular materials. Recently, we have successfully constructed a three-dimensional (3D) H-bonded framework structure based on a metal-dithiolene complex for the first time. This framework structure is composed of the monoanionic species of the metal-dithiolene complex with catechol moieties and crystal water molecules; thus, the framework is negatively charged, in contrast to most of the previous examples. In this presentation, we report the details of this unique H-bonded framework structure and discuss the effects of the included solvents or water, counter cations, and central metal ion in the formation of the framework.

【序】 分子性物質は分子・集合構造や組成などの多くの自由度を有しており、多様な機能・物性を発現することから、化学、物理を始めとする幅広い物質科学分野で注目を集めている。近年では、金属有機構造体 (MOFs) [1] や共有結合性有機構造体 (COFs) [2]、そして水素結合性有機構造体 (HOFs) [3] などのフレームワーク構造を有する物質群も多数見いだされており、基礎・応用の観点から盛んに研究が行われている。中でも HOFs は、MOFs や COFs に比べて、溶液状態での取り扱いが容易で、結晶性や柔軟性にも優れていることから最近ますます注目を集めている。しかし、その報告例は MOFs や COFs に比べると多くなく、さらなる物質開発が求められている。

このような背景のもと、最近我々は、カテコール部位を有する金属ジチオレン錯体 $\text{Au}(\text{catdt})_2$ (Fig. 1, top; $\text{M} = \text{Au}$) を基に3次元水素結合型フレームワークの合成に成功した (Fig.1, bottom) [5]。このフレームワークは、アニオン種 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と H_2O (結晶水) から構成されており、内部には対カチオン Ph_4P^+ が包接されている。このようなアニオン性のフレームワーク構造は珍しく [6]、本発表では、この構造の詳細ならびに構造形成の起源について、いくつかの類縁結晶と比較しながら、結晶溶媒や対イオン、中心金属の観点から報告・考察する。

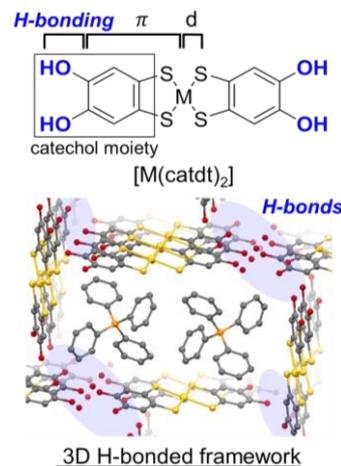


Fig. 1. Chemical structure of $\text{M}(\text{catdt})_2$ [4] and 3D H-bonded framework in a $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ anion salt.

【実験方法】 アニオン塩 $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Au}(\text{catdt})_2]2\text{Br}$ (**1A**)を Ar 雰囲気下、 H_2O - MeOH 中で攪拌した。得られた黄土色粉末を THF/Hex、Acetone/Hex、 $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$ を用いて液液拡散法によって再結晶したところ、結晶 **1B**, **1C**, **1D** がそれぞれ得られた。これらの結晶について単結晶 X 線構造解析を行い、組成ならびに結晶構造を明らかにした。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析の結果、これらの結晶 **1B**, **1C**, **1D** はいずれも $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と対カチオン Ph_4P^+ を 1:1 で含んでいることが分かった。これらに加えて、**1B**, **1C**, **1D** はそれぞれ THF (2 分子)、水 (0.5 分子)、 Et_2O (1 分子) を結晶溶媒として含んでおり、組成式は $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Au}(\text{catdt})_2] \cdot \text{X}$ (X = 結晶溶媒) となる。Fig. 2a, c に示すように、結晶 **1C**, **1D** はともに、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子を基盤としたアニオン性の 3 次元フレームワーク構造を有しており、その内部には Ph_4P^+ が包摂されていた。さらに、フレームワーク中にはカテコール部位を介した多数の $[\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]$ 水素結合が形成されていた。このように両者のフレームワーク構造は一見すると同様に見えるが、以下に示すように、含まれる溶媒分子の違いによる顕著な違いを有していることが分かった。

水を含む **1C** では、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子のカテコール部位間に加えて、カテコール部位-水分子間にも水素結合が存在し、水分子がフレームワーク骨格内に含まれていた。これは水分子の立体的に小さく、水素結合ドナーかつアクセプターとして働く特性を反映した結果であると考えられる。これにより、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子は隣接することが可能となり、さらに $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子横方向の $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用も加わることで、フレームワーク構造をより安定化していた (Fig. 2a, b)。一方、 Et_2O を含む **1D** では、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ は分子横方向で隣接しておらず、 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用は観測されなかった (Fig. 2c, d)。これは、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と水素結合した Et_2O 分子の比較的大きな立体障害に起因すると考えられる。

さらに他の類縁結晶との比較から、水素結合に加えて、 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用やカチオン-アニオン相互作用などが共同的に働くことで 3 次元型フレームワーク構造が形成されていることが分かった。以上の結果は、この錯体分子が、これまで報告例の少ないアニオン性水素結合型フレームワークの構成要素として有望であることを示している。さらにこの 3 次元フレームワーク構造は、金属ジチオレン錯体系において初めての例であり、ジチオレン錯体に対する水素結合性置換基導入効果としても興味深い。

【参考文献】

[1] Q-L. Zhu et al. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5468 (2014) [2] S-Y. Ding et al. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 548 (2013) [3] Y-F. Han et al. *Molecules*, **22**, 266 (2017) [4] D. Coucouvanis et al. *Inorg. Chem.* **48**, 8830 (2009). [5] 横森ら, 日本化学会第 98 回春季年会, 1E3-01 (2018) [6] A. Karmakar et al. *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 313 (2016)

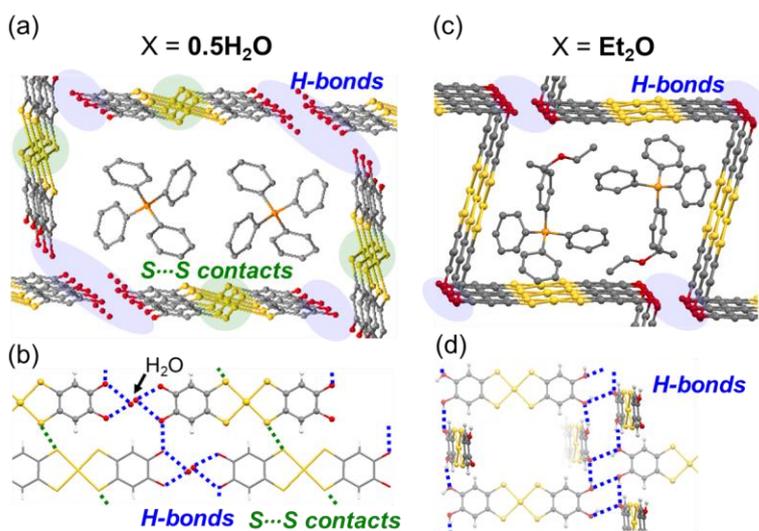


Fig. 2. 3D H-bonded framework in (a) **1C** and (c) **1D** and intermolecular interactions around $\text{Au}(\text{catdt})_2$ in (b) **1C** and (d) **1D**.