

一つの相補的な水素結合で繋がれた  
混合原子価 Re(III)Re(IV) 錯体の固体 PCET 挙動

東理大理,

○ 原田翔平, 松野 匠, 磯谷和巨, 山根健史, 亀淵 萌, 田所 誠

**Solid-State PCET Behaviors of Mixed-Valence Re(III)Re(IV) Complex  
Connected with One Complementary Hydrogen Bond**

○ Shohei Harada, Takumi Matsuno, Kazuo Isogai, Takeshi Yamane,  
Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro

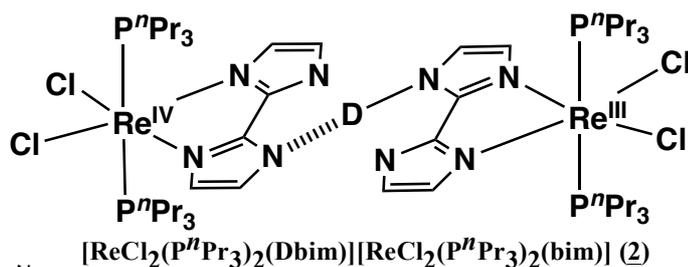
*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*

**【Abstract】**

Proton coupled electron transfer (PCET) plays an important part of biological reactions in proteins. In the previous study, we have succeeded in synthesizing a dimer complex with a Re<sup>III</sup>/Re<sup>IV</sup> mixed valence state linked by NH...N type hydrogen bonding of 2,2'-biimidazolate monoanion (Hbim<sup>-</sup>), [Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hbim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)] (**1**). The temperature dependence of ESR spectra for **1** suggested intervalence charge transfer. From the analysis of single crystal neutron diffraction, the proton on the NH...N hydrogen bonding is considered to fluctuate along a wide single-minimum-like potential curve. These showed the existence of moving electron and proton on the hydrogen bonding, and hence **1** exhibits PCET phenomenon. In order to investigate the PCET behavior of **1** from a kinetic aspect, we replaced proton on the hydrogen bonding with deuterium, and compared the results of isotope shift in IR spectrum and single crystal X-ray structure analysis.

**【序論】**

電子とプロトンが同時に移動するプロトン-電子連動(PCET)系は生体内タンパク中でよく見られる反応機構である。先の研究で、1つのNH...N型水素結合で連結されたRe<sup>III</sup>/Re<sup>IV</sup>混合原子価状態をもつダイマー錯体



[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hbim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)] (**1**) (Hbim<sup>-</sup> = 2,2'-biimidazolate monoanion) の合成に成功した。ESR スペクトルから、この錯体 **1** は水素結合したプロトン移動に伴って Re<sup>III</sup>-Re<sup>IV</sup> 間の電子移動を同時に起こすと考えられている。また、中性子結晶構造解析と X 線結晶構造解析の差 Fourier マップの結果から、水素結合した N...N 間の proton は移動障壁のほとんどない広幅なシングルミニマムのポテンシャルを描くように揺動していた。これは移動している電子と proton の存在確率を示しており、明らかに PCET 現象によって移動している証拠になっている。そこで、N-H...N 型の水素結合の proton を deuterium (D<sup>+</sup>)へと重水素化することで、同位体効果によってプロトン移動の挙動に変化がないかどうか、赤外吸収分光と X 線結晶構造

解析から検討した。

### 【方法 (実験・理論)】

重水素化された  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Dbim})][\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{bim})]$  (**2**) の合成は、グローブボックス内でモノマー錯体を重水素化することで行った。始めに原料である  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{H}_2\text{bim})]\text{Cl}$  を MeOD に溶解させ、乾固させた。この操作を3回繰り返すことで重水素化された  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{D}_2\text{bim})]\text{Cl}$  を得た。さらにこの錯体を MeOD に溶解させ、 $\text{ND}_3$  を拡散させることで  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Dbim})]_2$  を得た。最後に、 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Dbim})]_2$  と  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{bim})]$  を MeOD に溶解させ、この溶液に  $\text{ND}_3$  を拡散させると深紫色の単結晶として得られた。

### 【結果・考察】

合成した  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{D}_2\text{bim})]\text{Cl}$  について  $^1\text{H-NMR}$  を測定し、目的の NH 部位のピーク強度が減少したことから重水素化を確認し、その積分値から重水素化率を 90.5% と算出した(Fig.1)。さらに **2** の赤外分光測定では **1** の測定時に見られた NH の伸縮振動が  $2495\text{ cm}^{-1}$  から  $2038\text{ cm}^{-1}$  まで大きくシフトしていることがわかった。これは proton を deuteron に置換したことで

質量が約 2 倍となり、同位体効果を示したものと考えられる。

また、単結晶 X 線構造解析で錯体 **2** の結晶構造を明らかにした。その結晶学的なデータは *triclinic*,  $P\bar{1}(\#2)$ ,  $M_w = 1420.44$ ,  $a = 9.6913(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 10.206(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 16.854(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.837(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.568(1)^\circ$ ,  $\gamma = 75.307(2)^\circ$ ,  $V = 1556.3(3)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 298\text{ K}$ ,  $R_1 = 2.98\%$ ,  $wR_2 = 6.98\%$ ,  $GOF = 1.028$  であった。この錯体 **2** も錯体 **1** と同様に、 $\text{Re}^{\text{III}}$  と  $\text{Re}^{\text{IV}}$  の錯体部位が 1 つの  $\text{ND}\cdots\text{N}$  型水素結合で連結されていた。X 線結晶構造解析では、水素結合した deuteron がダブルミニマムのポテンシャルとして観測された(Fig.2)。これは、水素結合した deuteron が proton より重いたため、移動障壁を感じているものと考えられる。当日は、錯体 **1** と錯体 **2** について赤外吸収分光や差 Fourier マップの結果から、その違いを述べていく。

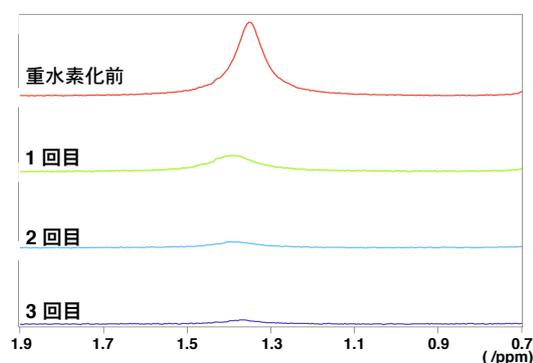


Fig.1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of  $[\text{ReCl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{D}_2\text{bim})]\text{Cl}$  complex

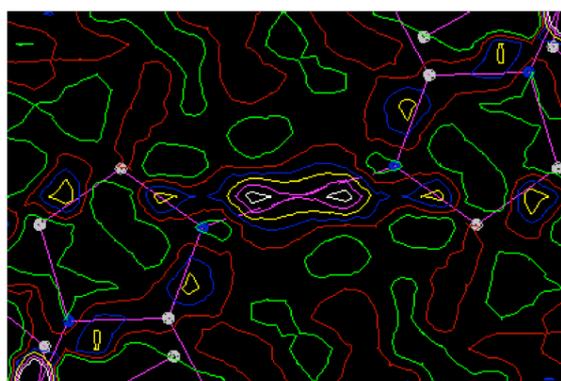


Fig.2 Differential Fourier Maps of **2**

### 【参考文献】

[1] M. Tadokoro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5938 (2007)