

# 金属錯体で水素結合の陽子を操る

東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授 たどころ まこと 田所 誠

## 1. はじめに

金属錯体 (metal complex) は、遷移金属イオン ( $M^{n+}$ ) に“配位子 L (ligand)” (配位結合できる N 原子や O 原子などの官能基をもった有機化合物) を配位させたものである。その  $M^{n+}$  の電子状態を配位子 L によって自在に調節して、触媒・磁性・伝導性・誘電性などの機能性をもつ分子性化合物をつくり出すことができる。そして、 $L: \rightarrow M^{n+}$  の配位結合は、共有結合より弱い結合力であり、この配位結合を使って金属錯体の新しい分子を組み上げていくことが、錯体分野を研究する 1 つの大きなテーマとなっている。私たちのグループでも、金属錯体の合成を中心に研究を行っている。私たちの研究テーマの 1 つは、原子核であるプロトン (陽子) が唯一物質として安定に存在できる“水素結合 (hydrogen bond)”に興味をもち、金属錯体間で、水素結合をつくる陽子の移動を、金属間の混合原子価状態を利用して制御する研究を行ってきた。最近、このような水素結合内にある陽子が左右のダブル井戸型ポテンシャル (double-well potential) を可逆に往き来できるような混合原子価状態をもつ金属錯体の合成に成功したのでその紹介を行う。

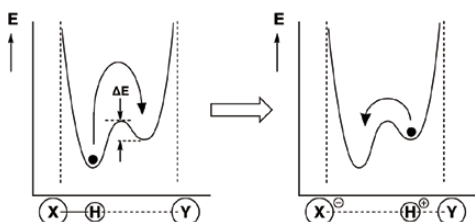
## 2. 水素結合とは？

水素結合というのは、1939 年に L. Pauling の名著「*The Nature of the Chemical Bond*」によって、初めて世に紹介されたものである。それ以前にも他の研究者によって、水素結合が特殊な結合であると認識されていた<sup>1)</sup>。しかし、“水素結合”として命名されたのは、この著書からである。また、実際に分子結晶が構築さ

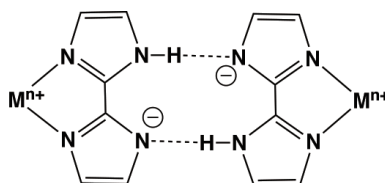
れるときに重要な相互作用である  $-CH \cdots \pi$  の相互作用が知られている。この相互作用が弱い水素結合であると認識されたのもごく最近のことである。<sup>2)</sup> 通常、水素結合は電気陰性度の大きな原子 X と Y に挟まれた陽子 ( $H^+$ ) に発生するものである。この結合の一方は、共有結合  $-X-H$  で作られており、もう一方が水素結合  $H \cdots Y$  である。また、水素結合を【図 1】のようにダブル井戸型ポテンシャルで表すことが多い。通常の水素結合は、水素結合ドナー (H-bonding donor) X と水素結合アクセプター (H-bonding acceptor) Y の原子間のエネルギー差も大きく、 $H^+$  が移動するためのエネルギー障壁 ( $\Delta E$ ) も大きい。また、 $H^+$  を移動したときのクーロン引力も大きく働いたため、水素結合の  $H^+$  移動はおきにくい。 ( $-X-H \cdots Y \rightleftharpoons X^{\ominus} \cdots H^{\oplus}-Y$ )

## 3. ビイミダゾレート配位子

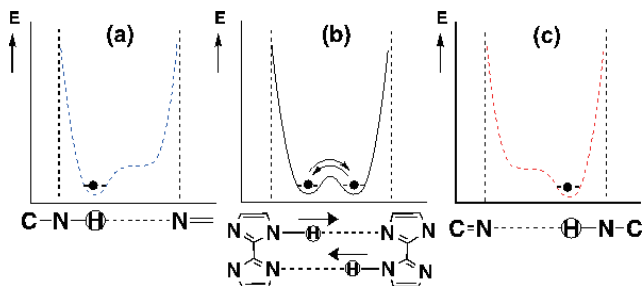
$H^+$  が移動しやすい水素結合をもつ金属錯体をつくるために、私たちが開発したのがビイミダゾレートモノアニオン (2,2'-biimidazolate monoanion ( $Hbim^-$ )) である<sup>3)</sup>。この配位子は  $M^{n+}$  と 2 座キレート型に安定な金属錯体を形成するばかりか、その錯体は分子間で【図 2】に示したように  $N-H \cdots N$  型の相補的な 2 点水素結合をつくる。この水素結合の利点は、①電気陰性度の大きな N 原子を用いた相補的な 2 点結合のため、ある程度強い水素結合が実現し、 $H^+$  の移動障壁  $\Delta E$  が比較的低下している<sup>4)</sup>。②イミダゾール環内の N 原子を使用した水素結合であるため、 $\pi$  電子共役系と連動した水素結合 (resonance-assisted hydrogen bond)<sup>5)</sup> を形成する。③ダブル水素結合が配位子の  $\pi$  共役系に連動して結合交代を起こし、 $H^+$  移動によるクーロン引力を相殺できる。 (【図 3】)<sup>6)</sup> ④ $M^{n+}$  と  $Hbim^-$  の  $\pi$  共役系が連動した強い  $d\pi-p\pi$  相互作用の複合電子系をつくることことができる。このような骨格構造に連動した相補



【図 1】水素結合のダブル井戸型ポテンシャル表示



【図 2】 $[M^{n+}(Hbim)_m]$  錯体



【図3】(a)と(c)の水素結合を(b)電子共役系でつないだダブル水素結合

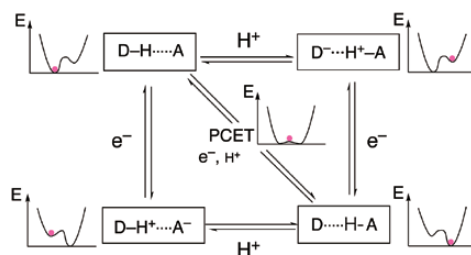
的な水素結合のため、 $\Delta E$ が低くなり、 $H^+$ の移動に伴うクーロン相互作用を相殺し、 $H^+$ が移動しやすい水素結合になるのである。

#### 4. PCET系分子錯体

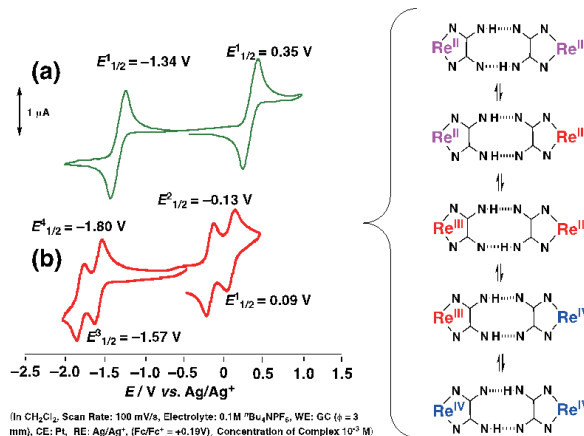
金属錯体の $H^+$ 移動(PT)と $e^-$ 移動(ET)を同時に兼ね備えた反応系はPCET(proton-coupled electron transfer)系の金属錯体が知られている。主に $H_2O$ の分解による $H_2$ や $O_2$ の発生のように、 $H^+$ 移動を伴う酸化還元触媒に用いられてきた<sup>7)</sup>。これらの触媒反応は、溶液中に孤立した単分子錯体として反応し、PTとETは同時に反応しなくても、別々の経路や反応時間でも構わない。しかし、私たちは結晶固体中あるいは溶媒和の影響をなるべく伴わないPCET反応を目指してきた。このような反応系では、【図4】で示した分子間の水素結合の $H^+$ が可逆に動くために、ETによってPTを制御できるように水素結合ドナーD原子が水素結合アクセプターA原子を常に伴っているのが特徴である。通常のPCET反応では、溶液中で孤立した錯体が溶媒分子を介したPTやETを起こすため、反応の前後で、 $H^+$ は元の $H^+$ とは異なるものになる。一方、結晶固体中ではPCET反応が起きると、溶媒和の影響を受けず、非常に $H^+$ は動きやすくなるだろう。私たちは、結晶固体中や閉じた水素結合のような“可逆な水素結合系”をもつ分子系の構築を目指してきた。生体タンパク内ではETするために、水素結合やPTを移動経路として利用している<sup>8)</sup>。これは生体タンパク内では、溶液中の分子とは異なって溶媒和が少なく、ETに伴って水素結合内の電荷分離状態も安定化されず、PTしやすくなっているからである。

#### 5. 閉じた水素結合系をもつPCET錯体

ここで、固体中の水素結合ではないが、溶液中で相補的な多点水素結合によって結合された“閉じた水素結合系(closed H-bonding system)”に注目してみる。

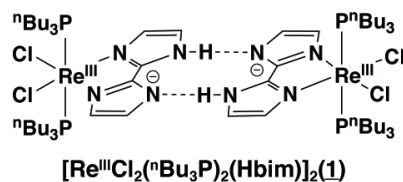


【図4】閉じた水素結合系をもつPCET反応



【図5】(a)錯体2および(b)錯体1のCV

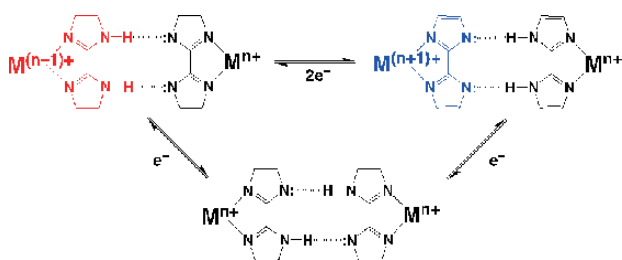
この水素結合は、溶液中でも速度論的に安定な水素結合を形成し、特にHbim<sup>-</sup>配位子間の水素結合が、 $=N:\cdots H-N-$ 型の相補的な2点水素結合を形成するため、溶媒和の影響を受けにくくなる。そのため、閉じた水素結合系で連結した分子間水素結合は、電気化学的ETに伴う $M^{n+}$ の酸化還元状態の変化によってPTしやすくなる。まず、私たちが最初に合成した金属錯体は、Hbim<sup>-</sup>配位子を1つ含み、2座キレート形で $[Re^{III}Cl_2(^nBu_3P)_2]^+$ にHbim<sup>-</sup>が安定に配位した中性の水素結合型ダイマー錯体 $[Re^{III}Cl_2(^nBu_3P)_2(Hbim)]_2$ (1)( $[Re^{III}-H_1][Re^{III}-H_1]$ )である<sup>9)</sup>。この



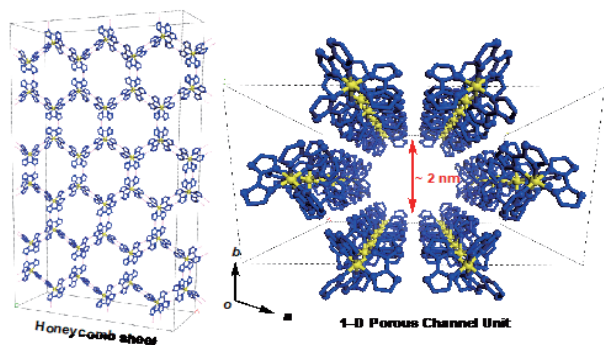
錯体の $CH_2Cl_2$ 中でのサイクリックボルタメトリー(CV)(電気化学的に酸化還元電位を動かして生じた電流量を測定する方法)の結果を【図5】に示す。すると、【図5(b)]のように4段階4電子移動のピークが観測された。このとき、水素結合型ダイマー構造をもたないモノマー錯体 $[Re^{III}Cl_2(^nBu_3P)_2(H_2bim)]Cl$ (2)では、【図5(a)]のように $Re^{II} \rightleftharpoons Re^{III} \rightleftharpoons Re^{IV}$ 錯体の2段階2電子移動が可逆に観測されるのみであった。

そのため、この錯体1は水素結合で $\pi$ 電子系が切

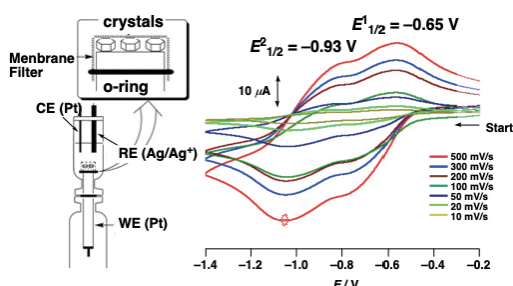
断されているにもかかわらず,  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{-H}_1][\text{Re}^{\text{II}}\text{-H}_1]$  ( $\Delta E_{1/2}^1 = -1.80 \text{ V}$ )  $\rightleftharpoons$   $[\text{Re}^{\text{II}}\text{-H}_2][\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_0]$  ( $\Delta E_{1/2}^3 = -1.57 \text{ V}$ )  $\rightleftharpoons$   $[\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_1][\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_1]$  ( $\Delta E_{1/2}^2 = -0.13 \text{ V}$ )  $\rightleftharpoons$   $[\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_2][\text{Re}^{\text{IV}}\text{-H}_0]$  ( $\Delta E_{1/2}^4 = 0.09 \text{ V}$ )  $\rightleftharpoons$   $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{-H}_1][\text{Re}^{\text{IV}}\text{-H}_1]$  (*vs.*  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) の各酸化還元状態が安定化されていた。これは混合原子価状態の  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{-H}_2][\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_0]$  と  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_2][\text{Re}^{\text{IV}}\text{-H}_0]$  が水素結合内の PT によって安定化されるためである。通常の混合原子価錯体は  $\text{M}^{n+}$  間に  $\pi$  電子共役系が存在し, この  $\pi$  電子雲をとおして電子を伝えられる。しかし, 我々が合成した錯体 **1** では水素結合によって,  $\pi$  共役系が切断されているにもかかわらず, 混合原子価状態が安定化されていた。これは以下のように考えると,  $\pi$  電子系で連結されなくても混合原子価状態を安定化できる。【図 6】に示したように「 $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$  状態も,  $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$  状態も, 水素結合内で価数が小さな錯体の方に  $\text{H}^+$  が移動することで安定化する。」すなわち,  $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$  状態では  $\text{Re}^{\text{III}}$  価錯体から  $\text{Re}^{\text{II}}$  価錯体へ PT して  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{-H}_2]$



【図 6】混合原子価状態での  $\text{H}^+$  移動



【図 7】錯体 **3** のハニカムシートとチャンネル構造

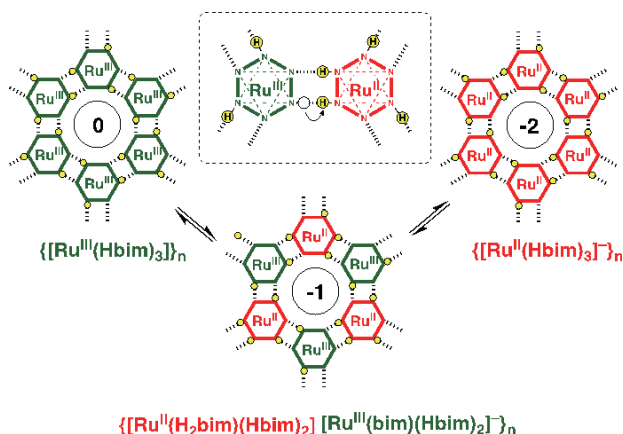


【図 8】錯体 **3** の結晶の測定装置とその CV 結果

$[\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_0]$  錯体が安定化し,  $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$  状態では  $\text{Re}^{\text{IV}}$  価錯体から  $\text{Re}^{\text{III}}$  価錯体に PT して  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{-H}_2][\text{Re}^{\text{IV}}\text{-H}_0]$  錯体が安定化される。このように, 混合原子価状態は  $\pi$  電子系の相互作用がなくても,  $\text{H}^+$  が水素結合内を移動することで安定化できるのである。逆に水素結合の  $\text{H}^+$  を動かすことで, 錯体の酸化還元電位を変化させることができるだろう。これらの PT は可逆であり, 何回行っても電流は減じることはない<sup>10)</sup>。

## 6. 水素結合型多孔質結晶の PCET 伝導性

Hbim<sup>-</sup> 配位子を用いた水素結合型金属錯体は, 構造制御された分子間水素結合をつくることで, 結晶構造を制御できる<sup>11)</sup>。  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$  (**3**) は, Hbim<sup>-</sup> 配位子を 3 つ配位しているため,  $\Delta$ - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$  と  $\Lambda$ - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$  の光学異性体が交互に水素結合して【図 7】のようにハニカムシート構造をつくる。錯体 **3** の結晶構造  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]\}_n$  はこのハニカムシート同士が積層し, 大きさ  $\sim 2 \text{ nm}$  の 1 次元チャンネル空洞をもつ多孔質結晶を形成する。この **3** の結晶の固体 CV を測定すると, 面白い性質が明らかになった<sup>12)</sup>。いくつかの **3** の単結晶を Pt 電極上に載せて Membrane Filter ( $\phi = 3 \mu\text{m}$ ) で固定化し, CV を測定すると【図 8】に示したように 2 段階多電子移動が観測された。 ( $E_{1/2}^1 = -0.65 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}^2 = -0.93 \text{ V}$ , *vs.*  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) しかし, 単分子錯体である  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})_3]$  ( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> を MeCN 溶液中に溶かした溶液では,  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}$  の可逆な 1 電子移動 ( $E_{1/2} = +0.22 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ ) のみ観測された。錯体 **3** が結晶になることで異なった CV 挙動を示す。これは【図 9】に示したように錯体 **3** の  $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体のハニカムシート構造の内, ちょうど半分の **3** が 1 つおきに  $\text{Ru}^{\text{II}}$  錯体に還元された混合原子価が中間状態として存在することを意味す



【図 9】錯体 **3** の結晶の酸化還元メカニズム

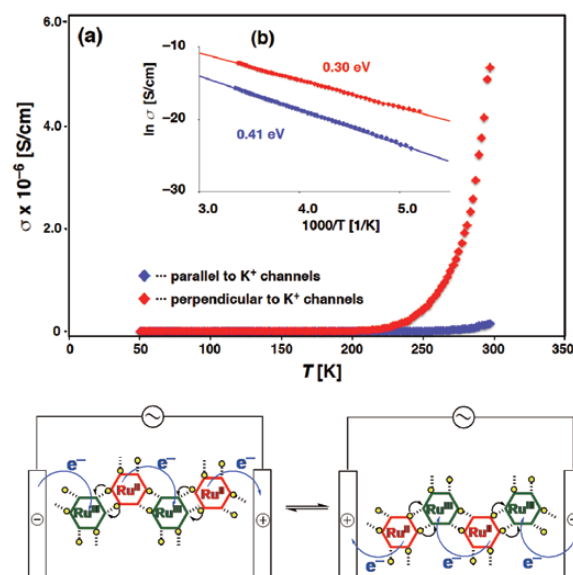


る。このとき、 $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体から  $\text{Ru}^{\text{II}}$  錯体へと還元されるとともに、1分子に対して1つの  $\text{H}^+$  が移動して、混合原子価状態  $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bim})(\text{Hbim})_2\}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{Hbim})_2]_n(\{[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{H}_2][\text{Ru}^{\text{II}}-\text{H}_4]\}_n)$  が安定化することを示している。そして、次に錯体 3 から1つ  $\text{H}^+$  が少なくなった  $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体を還元するため、電位差  $\Delta E_{1/2}=0.28\text{ V}$  が生じることになる。 $([\text{Ru}^{\text{III}}-\text{H}_2][\text{Ru}^{\text{II}}-\text{H}_4]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{Ru}^{\text{II}}-\text{H}_3]^{2-})$

この錯体 3 の単結晶は CV では大きな電流が流れる。ここでは、結晶が還元された混合原子価状態  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{H}_2][\text{Ru}^{\text{II}}-\text{H}_4]\}_n$  が電気を流すものと考えerことで理解することができる。また、ハニカムシート内だけではなくシート間にも電子が移動すると、これらの結晶の酸化還元反応に対する大きな電流値を説明できる。そのため、 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$  価の混合原子価状態の単結晶の単離を試みた。幸い  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bim})(\text{Hbim})_2][\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{Hbim})_2](\text{K}(\text{L}))_6$  (4) (L: methylbenzoate) ( $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{H}_2][\text{Ru}^{\text{II}}-\text{H}_4]\text{K}$ ) の緑色の単結晶を得ることに成功した。この錯体 4 の単結晶は、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{NO}_3)_2$  と  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bim})_3]\text{K}_3$  の錯体を強塩基性条件下、 $\text{MeOH}/\text{EtOAc}$  からの再結晶で得られる。4 の結晶の交流インピーダンスを測定したのが【図 10(a)】である。赤点がチャンネル空孔に対して垂直な方向の伝導度、青点がチャンネル空孔方向の伝導度をそれぞれ表している。もし、 $\text{K}^+$  イオンの運動を観測しているなら青点方向の伝導度 (298 K で  $1.59 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$ ) が大きくなるはずである。しかし、赤点方向の伝導度が 30 倍以上大きくなり (298 K で  $5.0 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ )、【図 10(b)】の活性化エネルギーが  $E_a=0.30\text{ eV}$  の電子伝導媒体であると結論づけた。チャンネルに垂直方向で直流伝導度の測定を行うと 277 K で  $8.01 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$  と半導体レベルで電気が流れることが分かった。

## 7. おわりに

物質科学において、水素結合のダブル井戸型ポテンシャルをもつ陽子を動かすことで、電子輸送を操ることは研究者の夢であった。このテーマを始めたときは、分子結晶中の水素結合の陽子は固体中では動けないのではないかといわれていた。水素結合の陽子を動かすと、エネルギーが高い電荷分離状態 ( $-\text{X}^\ominus \cdots \text{H}^\oplus - \text{Y}-$ ) をとるため、この状態を解消する“仕掛け”が必要になる。私たちは混合原子価状態といわれる酸化数の異なる  $\text{M}^{\text{n}+}$  をもつ金属錯体をもちいることで陽子を自在に動かすことに成功した。陽子は原子核の中に



【図 10】錯体 4 の結晶の (a) 交流インピーダンス (b) 活性化エネルギーの測定結果

あるものであり、電子と同じく素粒子に属する。そして、この2つの粒子は量子トンネル効果を示し、陽子雲と電子雲を用いた新しい量子素子を作ることが可能ではないか。我々分子化学者にとっても、原子核を扱える時代が来ようとしているのではないだろうか？

## 【参考文献】

- 1) L. Pauling, *J. Chem. Educ.* **69**, 519 (1992).
- 2) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, OUP, Chichester, (1999).
- 3) M. Tadokoro, K. Nakasuji, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 205–218 (2000).
- 4) H. Mori, E. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 687–690 (2004).
- 5) G. Gill, P. Gill, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, OSP, New York, (2009).
- 6) G. Feng, L. B. Favero, A. Maris, A. Vigorito, W. Caminati, R. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19281–19286 (2012).
- 7) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **112**, 4016–4093 (2012).
- 8) R. Tyburski, T. Liu, S. D. Glover, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 560–576 (2021).
- 9) M. Tadokoro, T. Inoue, S. Tamaki, K. Fuji, K. Isogai, H. Nakazawa, S. Takeda, K. Isobe, N. Koga, A. Ichimura, K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 5938–5942 (2007).
- 10) M. Tadokoro, K. Isogai, S. Harada, T. Kouchi, T. Yamane, T. Sugaya, H. Kamebuchia, *Dalton Trans.*, **48**, 535–546 (2019).
- 11) M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. S. Umamoto, N. Nakanishi, K. Isobe, K. Nakasuji, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **99**, 4950–4955 (2002).
- 12) M. Tadokoro, H. Hosoda, T. Inoue, A. Murayama, K. Noguchi, A. Iioka, R. Nishimura, M. Itoh, T. Sugaya, H. Kamebuchi M. Haga, *Inorg. Chem.* **56**, 8513–8526 (2017).