

金属 5 核錯体に内包されたプロトン動的挙動の開拓

(阪大院工¹・東工大院理²・JST さきがけ³) ○青木 良太¹・小杉 健斗¹・友田 美紗¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧^{1,2,3}・正岡 重行¹

Development of Dynamic Behavior of Proton Confined in Pentanuclear Metal Complexes
(¹Osaka Univ., ²Tokyo Tech., ³JST PRESTO) ○Ryota Aoki,¹ Kento Kosugi,¹ Misa Tomoda,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,^{1,2,3} Shigeyuki Masaoka¹

H⁺ plays an essential role as a positive charge carrier in a range of biological systems and artificial functional materials. Furthermore, H⁺ can drastically alter the physical and chemical properties of materials through relatively small structural changes. Therefore, control of the transfer of H⁺ within materials is of great significance for developing smart functional materials. We previously demonstrated the unique behavior of H⁺ confined in a pentanuclear scaffold which is composed of six 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) ligands and five metal ions. In this work, we aimed to investigate dynamic behaviors of H⁺ confined in pentanuclear complexes containing ruthenium and zinc ions.

Keywords : Proton transfer inside a molecule; Multinuclear complexes

プロトン (H⁺) は、一つの陽子から構成される 1 価の陽イオンであり、「最も小さな」化学物質とみなされている。また H⁺ は、正電荷が小さな体積中に局在しているために、非常に大きな正電荷密度を示す。これらの性質のため、H⁺ は生体系ならびに人工系の機能発現において重要な役割を果たしている。したがって、物質内での H⁺ の動きを制御することは、機能性材料創出の観点から非常に重要な意味を持つ。本研究室では、3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) とルテニウムならびにコバルトイオンからなる 5 核錯体中に立体的に遮蔽された空間が存在し、その内部に H⁺ が内包されることを見出した^[1]。そして、5 核錯体内部に内包された H⁺ が特異な酸塩基挙動を示すことも明らかにした。本研究では、金属 5 核錯体に内包された H⁺ の性質について更なる理解を深めることを目的とした。スピンをもたない Ru(II) イオンと Zn(II) イオンにより構築された金属 5 核錯体 [Ru₂Zn₃(OH)(bpp)₆](ClO₄)₃ (**Ru2Zn3**, Fig. 1a) を合成し、錯体に内包されたプロトンの動的挙動について ¹H NMR 測定を行い調査した。その結果、金属 5 核錯体の内部空間内を利用した H⁺ の反転挙動を実現し、骨格金属により活性化エネルギーを制御できることを見出した (Fig. 1b)。

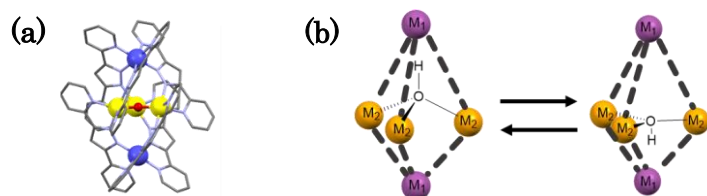


Fig. 1 (a) 金属 5 核錯体の構造. (b) プロトンの反転挙動.

[1] M. Tomoda, M. Kondo, H. Izu, S. Masaoka, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202203253.