

水車型ルテニウム (II,II) 二核錯体の後置的な分子修飾による電荷制御と多次元格子への展開

(東北大院理¹・東北大金研²) ○伊藤 千紗^{1,2}・芳野 遼^{1,2}・高坂 亘^{1,2}・大谷 優介²・久保 百司²・今野 豊彦²・宮坂 等^{1,2}

Charge control and construction of multi-dimensional structure of paddlewheel-type diruthenium (II, II) complexes by post-synthetic molecular modifications

(¹Tohoku University, ²IMR, Tohoku University) ○Chisa Itoh,¹ Haruka Yoshino,^{1,2} Wataru Kosaka,^{1,2} Yusuke Ootani,² Momoji Kubo,² Toyohiko Konno,² Hitoshi Miyasaka^{1,2}

A novel paddlewheel-type diruthenium complex $[\text{Ru}_2\{p\text{-(CHO)PhCO}_2\}_4(\text{THF})_2]$ with a formyl group was synthesized, and a post-synthetic molecular modification method via imine formation was employed to construct two types of equatorial-expanded materials such as: a) pendant-group-linked discrete complexes and b) covalent metal-organic frameworks (CMOF). Both species were synthesized by simply mixing two raw materials of pristine $[\text{Ru}_2]$ unit and corresponding amine molecules. DFT calculations of the imine-linked complexes revealed that the electronic state of $[\text{Ru}_2]$ complexes can well be manipulated by the attached pendant. Characterization of CMOF was conducted by IR, PXRD, TEM, and structural simulations, suggesting the formation of a regular two-dimensional layered structure.

Keywords : Paddlewheel-type complex; Post-synthesis; Imine bond

水車型ルテニウム二核錯体 ($[\text{Ru}_2]$) は、二つの電子状態 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}] \leftrightarrow [\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$) を有する優れた電子供与性ユニットであり、equatorial 位の配位子交換によって酸化還元特性を自在に制御できる。しかし、従来の配位子交換反応で該当する $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体を得るには、嫌気下における還元・単離・精製などの数過程が必要であり、温和な条件下かつワンポットで置換基の異なる $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体を合成することは、これまで未達成である。そこで本研究では、ホルミル基を有した水車型 Ru 二核錯体 $[\text{Ru}_2\{p\text{-(CHO)PhCO}_2\}_4(\text{THF})_2]$ を雛形錯体とし、各種アミノ基との室温下における脱水縮合反応 (図 a) を介して、equatorial 位へのワンポット分子修飾を試みた。まず、モノアミン分子と反応させることで、様々な機能性ペンダント基を有する $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体の合成に成功し (図 b), 合成コンセプトの有用性を確認した。さらに、同様の雛形錯体に対してジアミン分子を用いることで、多次元錯体格子 (CMOF) の合成も行った (図 c)。CMOF の同定は IR, PXRD, TEM, 構造シミュレーション, CO_2 吸着測定から行い、二次元層状構造の構築および多孔性が確認された。

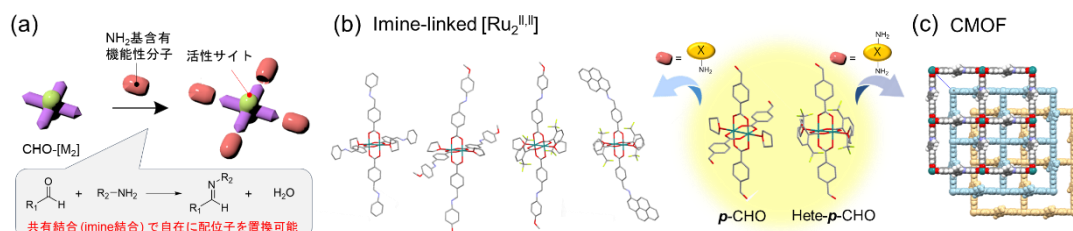


図 (a) イミン形成反応を介した水車型二核錯体への後置的な分子修飾法の概念図。

図 (b) (c) 水車型二核錯体の後置修飾法を駆使した化合物展開