

1,2-二置換フェロセン誘導体を連結配位子とする多核錯体の構造 —物性相関の解明

Synthesis and Structures of Trinuclear Complexes Derived from 1,2-Disubstituted Ferrocene-Based Ligand

堀越 亮（HORIKOSHI Ryo）

本研究では、1,2-二置換フェロセン 1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene を配位子とする三核錯体 $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-}5,8\text{-dioxido-}1,4\text{-naphthoquinonato})(\mu\text{-}1,2\text{-di(4-pyridylthio)ferrocene})](\text{trifluoromethanesulfonate})_2$ (**1**) の結晶構造を明らかにし、**1** の類縁体である $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-}2,3\text{-dichloro-}5,8\text{-dioxido-}1,4\text{-naphthoquinonato})(\mu\text{-}1,2\text{-di(4-pyridylthio)ferrocene})](\text{trifluoromethanesulfonate})_2$ (**2**) を合成した。そして、それらの電気化学的性質を比較した。

錯体 **1** のカチオン部分は、各種分光測定の結果から予想されたように三角形構造をもっており、結晶中ではその三角形部分をはさむように結晶溶媒であるアセトンと対アニオンである trifluoromethanesulfonate が位置していた（図1）。錯体 **2** では、 ^1H NMR 測定の結果から、1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene

のフェロセン部位と 2,3-dichloro-5,8-dioxido-1,4-naphthoquinonato の塩素原子が同じ側に位置する (*syn*-体) と、逆側に位置する (*anti*-体) の存在が示唆された。しかしながら、それらの異性体を分離すること、単結晶を得ることはできなかった。

錯体 **1** と **2** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリーで明らかにした。いずれの錯体でも、Ru(II/I)、naphthoquinonato 部位の酸化と還元、そして、Fe (III/II) に帰属可能な4つの準可逆な酸化還元波が確認された（図2）。錯体 **1** と **2** を比較すると、錯体 **2** が示すいずれの酸化還元波も錯体 **1** の酸化還元波よりもやや高電位側に位置していた。これは、naphthoquinonato 部位に導入された塩素原子の電子求引性に起因する。

（2022年7月4日現在、無機化学系国際誌へ投稿準備中）

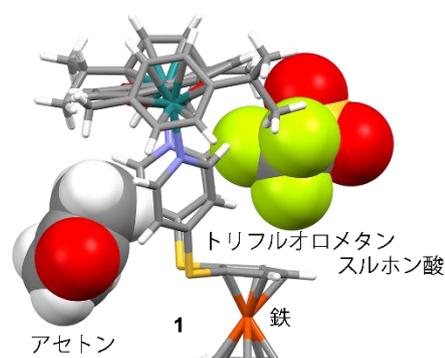


図1 錯体 **1** の結晶構造

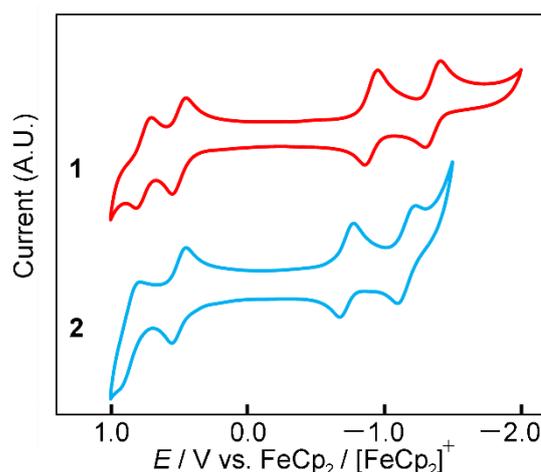


図2 錯体 **1**、**2** のサイクリックボルタモグラム