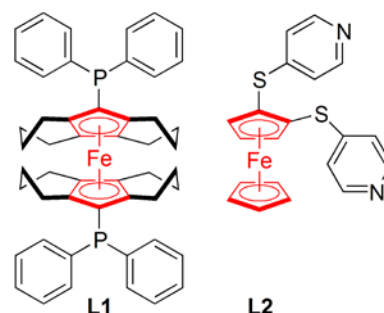


## サンドイッチ化合物を配位子とするパラジウム錯体の合成と触媒能の評価

Synthesis and Catalytic Properties of Palladium Complexes with Sandwich Ligands

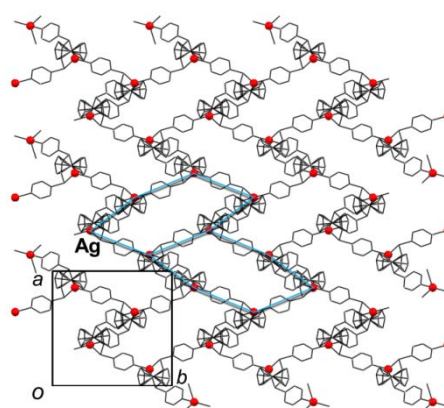
堀越 亮 (HORIKOSHI Ryo)

はじめに、研究課題名と得られた結果がやや異なることを申し添えておかねばならない。当初合成を計画していた化合物 **L1** の前駆体が安定な状態で得られなかったため、急遽 **L2** を用いた各種金属錯体の合成と構造-物性相関の解明に方向転換し研究を進めることとした。**L1** と **L2** はともにサンドイッチ型化合物であり (右図)、研究の方向性は大きく変わっていない。合成化学の分野では、目的物質やその前駆体が予想に反して安定に取り出せないということは多々ある。幸いにも、方向転換後に得られた結果は、アメリカ化学会の雑誌 *Crystal Growth & Design* に掲載されることになった。<sup>1</sup>



化合物 **L2** はフェロセン骨格の 1,2-部位にチオピリジル基を有し、硫黄と窒素を介した金属イオンへの多様な配位を示すことが予想される。多様な配位様式を持つ配位子から構成される集積型錯体は、高い次元性と興味深い物性の発現が期待される。

化合物 **L2** は市販の出発物質から二段階の低温合成操作を経て、収率 12% で得られた。**L2** と各種金属塩を混合することにより、3 種の環状錯体と 4 種の配位高分子錯体を得た。いずれの錯体も **L2** の



特異な形状に起因した複雑な集積構造を有している。一例として、**L2** と  $\text{AgClO}_4$  からなる配位高分子錯体を紹介する。この錯体は  $6^3\text{-hcb}$  型のトポロジーを持つ二次元シート状構造をもつ (上図)。**L2**: $\text{AgClO}_4$  = 1:1 の組成を持ち、**L2** は Ag イオンに対して、硫黄部分でキレート配位し、そして窒素部分でも架橋配位している。複雑な構造に由来した特徴ある電気化学的挙動が期待されたが、この錯体は固体サイクリックボルタンメトリ測定では、分析可能な酸化・還元を示さなかった。

- 1) Horikoshi, R.; Tominaga, T.; Mochida, T. Mixed-Metal Coordination Polymers and Molecular Squares Based on a Ferrocene-Containing Multidentate Ligand 1,2-Di(4-pyridylthio)ferrocene. *Cryst. Growth Des.* in Press. (July 12, 2018)  
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00538