

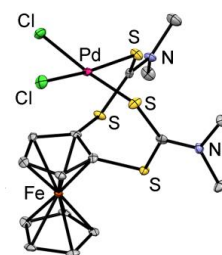
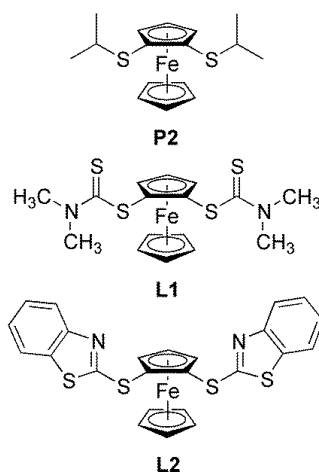
フェロセン-ジチオレン配位子をもつ異種三核錯体の合成と物性評価

Synthesis and Properties of Heteronuclear Complexes with Ferrocene-Dithiolen Ligand

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群は、前駆体 **P2** の収率が非常に低いことから断念した。収率が高く、そして置換基を外しやすい前駆体を探索しているとき、**L1** と **L2** の合成に成功したので、これら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。幸いにも、得られた結果は、有機金属化学の専門誌 *Journal of Organometallic Chemistry* に掲載されることになった。¹

フェロセンの Cp 環の 1,2-部位にジメチルジチオカルバメート基を導入した配位子 **L1** と 1,2-部位にベンゾチアゾリルチオ基を導入した配位子 **L2** は、それぞれ 1,1'-ジブromoフェロセンを出発物質として二段階で合成された。**L1** は極性溶媒中で徐々に分解するのに対して、**L2** は極性溶媒中でも長時間安定であった。また、**L1** は不可逆な二つの酸化波を示したが、**L2** は一つの可逆な酸化還元波を示した。**L1** は PdCl₂(PhCN)₂ と混合すると M:L = 1:1 錯体 PdCl₂(**L1**) を与えたが、**L2** は同様の反応で錯体を形成することはなかった。錯体 PdCl₂(**L1**) において、**L1** のチオエーテル部位ではなくチオケトン部位が Pd(II) にキレート配位した珍しい構造を持っていた(右図)。また、錯体 PdCl₂(**L1**) は二つの酸化波と一つの還元波を示した。**L1** の Fe(II) イオンに由来する酸化還元だと考えられるが、十分な解析には至らなかった。



- 1) Horikoshi, R.; Sumitani, R.; Mochida, T. *Synthesis, Crystal Structures, Electrochemical Properties, and Complexation of Ferrocene-Based Compounds: 1,2-Bis(dimethyldithiocarbamate)ferrocene and 1,2-Bis(benzothiazol-2-ylthio)ferrocene*. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *900*, 120928.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X19303717>