

## CpRu 錯体が示す可逆な配位子置換を利用した配位高分子の合成

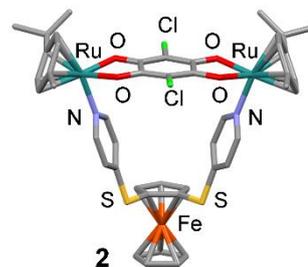
### Synthesis of CpRu-Containing Coordination Polymer Complexes

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 CpRu ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Ru) 部位を有する化合物群は、非常に不安定なことがわかり、それらを単離することを断念した。そこで、安定な化合物を与えると予想される CyRu ( $\eta^6$ -*p*-cymene-Ru) ユニットを持つ錯体の合成に切り替えた。この方向転換により幸いにも、5種類の新規化合物が得られ、それらの結晶構造と電気化学的性質を明らかにすることができた。これらの研究成果を阪市大・阪府大で共同開催される錯体化学会第 71 回討論会のポスターセッションにて発表する予定である (2021年9月16日開催予定)。<sup>1)</sup>

二核ルテニウムクリップ  $[\text{Cy}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OO}\cap\text{OO})](\text{OTf})_2$  ないしは二核ルテニウム  $[\text{CyRuCl}_2]_2$  と含フェロセン配位子 1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene (**L**) のメタノール溶液を数時間攪拌することにより、それぞれ  $[\text{Cy}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OO}\cap\text{OO})(\mu\text{-L})](\text{OTf})_2$  (OO $\cap$ OO = 5,8-dioxido-1,4-naphtoquinonato (**1**), 2,5-dichloro-3,6-dioxido-1,4-benzoquinonato (**2**), 2,5-dioxido-1,4-benzoquinonato (**3**), and oxalate (**4**); OTf = trifluoromethanesulfonate) と  $[\text{Cy}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-L})]$  (**5**) という三核 (Ru<sub>2</sub>Fe) 錯体を高収率で得た。

各種分析結果 (核磁気共鳴スペクトル、質量分析、紫外可視分光、赤外分光、元素分析) から、錯体 **1**~**4** は三角形構造、**5** は V 字形構造を持つことが示唆された。錯体 **2**~**4** は単結晶として得られたので、それらを構造解析したところ、予想されたように三角形構造を有していた。一例として、錯体 **2** の構造を右に示した。また、錯体 **5** の単結晶構造解析結果は精度が低く (*R* > 10%)、結合長他について細かい論議はできなかった。しか



しながら、予備的な解析結果から予想されたような V 字型構造を持つことがわかった。

錯体 **1**~**5** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリ測定から明らかにした。いくつかの錯体は Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup> に帰属される可逆な酸化還元波と OO $\cap$ OO 部位の電子の出し入れに起因する酸化波ないしは還元波を示した。また、全ての錯体が **L** のフェロセン部位の Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> に起因する可逆な酸化還元波を示した。Ru イオンと Fe イオンとの距離が遠いので、これらに顕著な電気化学的相互作用は見られなかった。

1) (タイトル未定) 堀越亮 (阪産大デ工)、角谷凌 (神大院理)、持田智行 (神大院理)、  
錯体化学会第 71 回討論会 <http://www.sakutai.jp/news/info/2021/03/30104231>