

【序】我々は、光による  $\pi$ -d 相互作用の制御に向けた新規  $\pi$ -d 融合電子系錯体の創出を目指して、*N,N,N*-三座配位子と 1,3-ジチオール誘導体を組み合わせた金属配位能をもつドナー性配位子を設計・合成し、そのドナー性や金属配位能を調べている。今回、置換基によりドナー性を制御できる 1,3-ジチオール部位に、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  の置換、naphthoquinone, thiadiazole 環の縮合を試みたところ、置換基に応じた酸化還元挙動を示した。さらに、 $-\text{SCH}_3$  置換配位子 (**3**) と鉄(II)イオンとの錯体合成を試みて  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{3})_2](\text{PF}_6)_2$  (**10**) と  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{3})_2](\text{BPh}_4)_2$  (**11**) を合成し、その磁気挙動について調べた。

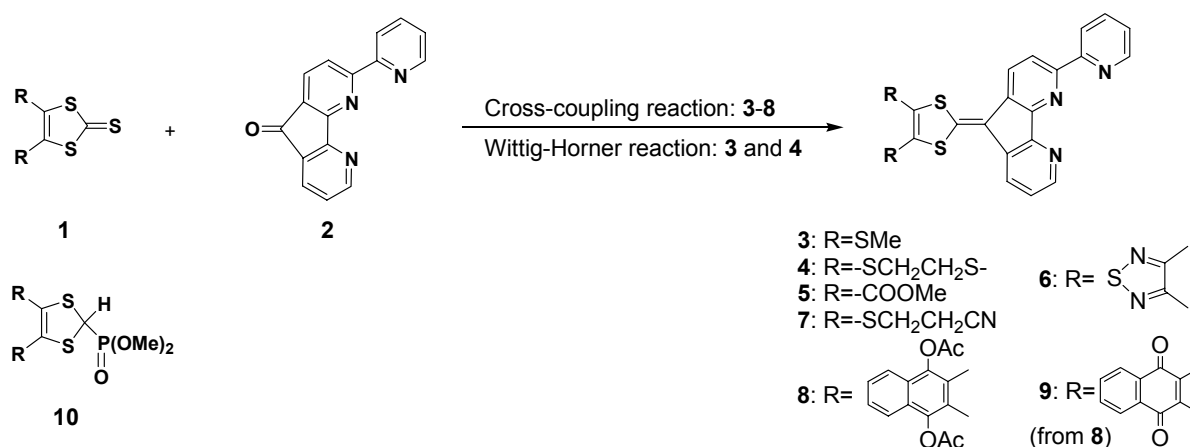


図 1. ドナー型とドナー-アクセプター複合型三座配位子誘導体 (**3-9**) の合成

【結果と考察】三座配位子誘導体 (**3-8**) を、1,3-ジチオールチオン誘導体 (**1**) と (2 段階の反応により収率 38% で調製した) *N,N,N*-三座配位子ケトン体 (**2**) から亜リン酸トリエチルを用いたクロスカップリング反応で合成したところ(図 1)、収率に著しい差を認めた(表 1)。そこで、得られた三座配位子誘導体の半波電位 ( $E_{1/2}$ ) を differential pulse voltammetry (DPV) で見積もり、収率との関係を調べたところ、ドナー性が高い **3** や **4** の収率は低く、ドナー性の低い **8** の収率は高いことがわかった。収率の低い **3**、**4** については、1,3-ジチオールホスホン酸エステル誘導体 (**10**) と **1** との Wittig-Horner 反応から合成した(収率 60%)。 **3** は単結晶 X 線構造解析の結果、head-to-tail で分子平面が積層したカラム構造を形成していることがわかった。また、ナフトキノン誘導体 (**9**) は、**8** のアセチル基をナトリウムメトキシドによる脱保護の後、DDQ で酸化して合成した(収率 57%)。

化合物 **3-8** は黄色ないし橙色を呈したのに対し、**9** は緑色を呈しており、クロロホルム溶液の電子吸収スペクトルは  $\lambda = 500\text{-}800\text{ nm}$  に幅の広い吸収 ( $\lambda_{\text{max}} = 610\text{ nm}$ ) を示した。これは、1,3-ジチオールユニット (ドナー) からナフトキノンユニット (アクセプター) への分子内電荷移動相互作用によるものと考えられる。さらに、分子構造に関する知見を得るため、**9** について DPV 測定を行ったところ、 $E_{\text{ox}} = +1.13\text{ V}$ 、 $E_{\text{red}} = -0.29\text{ V}$  に二つのピークを観測した。これは、酸化過程でイオン化エネルギーの低い 1,3-ジチオール部位が酸化されてモノ

カチオンが生成し、還元過程でナフトキノン部位が一電子還元されてラジカルアニオンが生成することに対応していると考えられる。この結果は **9** がドナー-アクセプター複合型分子であることを示唆している。

表 1. クロスカップリング生成物 (3-8) の反応収率とドナー性の関係

compounds	Yield (%)	$E_{1/2}/V^c$
<b>3</b>	1 <sup>a</sup>	1.1
<b>4</b>	6 <sup>a</sup>	1.1
<b>5</b>	20 <sup>b</sup>	1.2
<b>6</b>	24 <sup>b</sup>	1.2 <sup>d</sup>
<b>7</b>	43 <sup>b</sup>	1.3
<b>8</b>	39 <sup>a</sup> /65 <sup>b</sup>	1.3

Condition: (a) P(OEt)<sub>3</sub>, 60 °C, 4 h; (b) i) dry toluene, 80 °C; ii) P(OEt)<sub>3</sub>, 90 °C, 2 h; (c) Pt electrode vs. SCE, *t*BuNBF<sub>4</sub> 0.1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 × 10<sup>-4</sup> M,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (d)  $E_{\text{red}} = -1.45 \text{ V}$ .

さらに我々は、-SCH<sub>3</sub> 置換配位子 (**3**)と鉄二価イオンとの錯体合成を試み、2当量の **3** に対して1当量の FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O を加え、NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>、NaBPh<sub>4</sub> を用いたアニオン交換によってFe(II)錯体 (**10**)、(**11**) をそれぞれ合成した。粉末試料 (約 5 mg) を用いて SQUID による静磁化率を 2-350Kの範囲で測定した結果、**10** は  $S = 0$  の低スピン状態であったのに対し、**11** は室温付近の  $\chi_m T$  の値が 3.0 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> 程度であることから  $S = 2$  の高スピン状態にあり、正八面体型六配位の構造をとっていると判断した。ゼロ磁場分裂項を考慮したスピン

ハミルトニアンを用いて解析を行ったところ、ゼロ磁場分裂定数  $|D| = 4.66 \text{ cm}^{-1}$ 、 $g = 2.02$  となり、実測値をほぼ再現することができた (図 2)。今後、単結晶を作製するとともに、カウンターアニオンのサイズ効果等を考慮し、錯体の磁気挙動について詳細に調べる予定である。

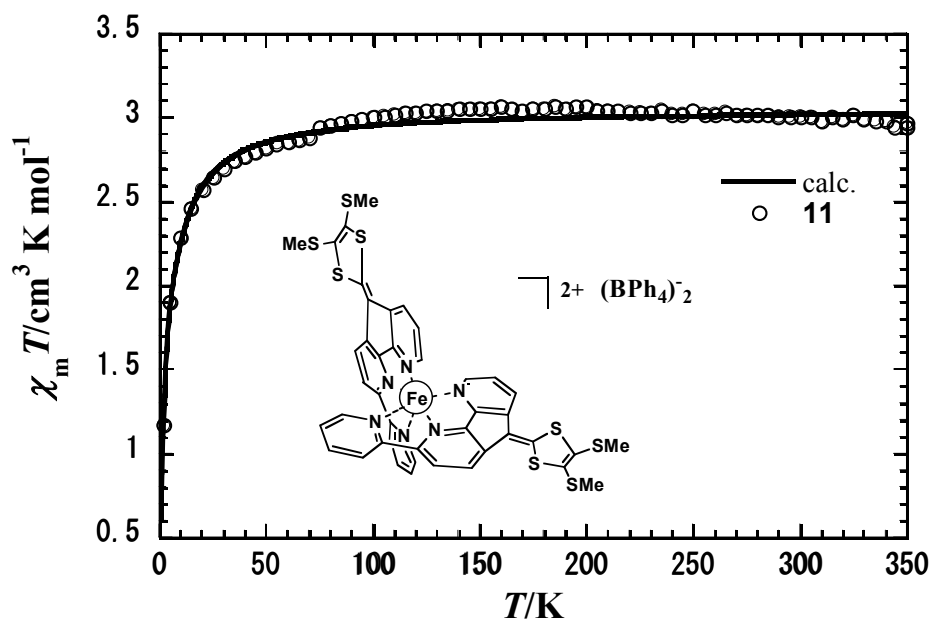


図 2. Fe(II) 錯体(11)の磁気挙動