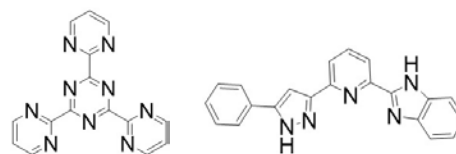


## メリディオナルな配位様式をもつトリシアノ錯体の合成と集積化 Syntheses and Complexation Behavior of Tricyanide Complexes with Meridional Coordination Style

宮本 晴佳

筑波大学大学院数理物質科学研究科

【緒言】シアン化物イオンをもつ金属錯体は、様々な機能性補助配位子の導入が可能であり、それを用いた集積体の構造や電子状態を制御することで



多彩な電子状態・機能の発現が期待される。特に酸化還元活性な錯体でと組み合わせることで、電子移動を伴う物性変換を示す集積型錯体の構築が期待される。本研究では、図1に示す平面三座配位である配位子  $L^1$  および  $H_2L^2$  を有するトリシアノ錯体  $K[Fe^{II}(CN)_3(L^1)]$  (**1**) および  $(PPh_4)_2[Fe^{III}(CN)_3(L^2)]$  (**2**) を合成し、それらの構造・電気化学的性質および錯形成能を調べた。

【結果と考察】錯体 **1** は既知法[1]を改良し合成した。錯体 **2** は配位子  $H_2L^2$  と  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  を MeOH 中で混合し、NaCN を加え還流した後、 $PPh_4Cl$  を加えて得られる青色沈殿を MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで青色板状結晶として得た。単結晶構造解析の結果、錯体 **2** は配位子が脱プロトン化し、3つのシアン化物イオンが Fe(III)イオンに配位した単核錯体であることがわかった(図2)。電気化学測定の結果、錯体 **1** は +0.70V (vs. SCE) に Fe(II)/Fe(III) に由来する可逆な酸化波と -0.81V に配位子由来の還元波が観測された。錯体 **2** は

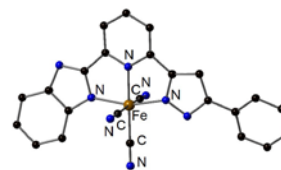


図2 錯体 **2** の構造

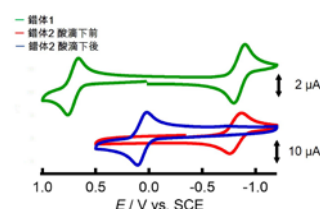


図3 電気化学的性質

Fe(II)/Fe(III)由来の可逆な酸化波を -0.81V に示し、酸滴下に伴い +0.11V までシフトした(図3)。錯体 **1** を構築分子とし、各種金属イオンとの反応を検討した結果、3核錯体  $\{[Mn(H_2O)_4][Fe(CN)_3(L^1)]_2\}$  及び 1次元鎖錯体  $[Gd(NO_3)_2][Fe(CN)_3(L^1)]$  が得られた。錯体 **2** と Co イオン、 $H_3ntb$  の反応によって三核錯体  $(PPh_4)[\{Co(Hntb)_2\}Fe(HL^2)(CN)_3]$  を得た。これらの結果から、錯体 **1** 及び **2** は可逆な酸化還元を示し、集積型錯体構築に有用であることが明らかになった。

[1] 志賀拓也・大塩寛紀、日本化学会第92春季年会 2G2-16