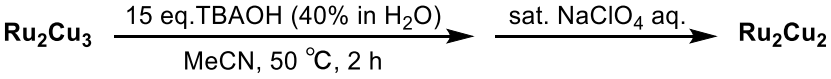
異種金属多核錯体の段階的合成と酸化還元特性

（阪大院工[1]・東京科学大院理[2]）○長谷川 暉[1]・坂本 雅也[1]・嵯峨 裕[1]・神戸 徹也[1]・近藤 美欧[2]・正岡 重行[1]
Stepwise syntheses and redox properties of heterometallic multinuclear complexes ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*; [2]*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Akira Hasegawa[1]・Masaya Sakamoto[1]・Yutaka Saga[1]・Tetsuya Kambe[1]・Mio Kondo[2]・Shigeyuki Masaoka[1]

Heterometallic multinuclear complexes can exhibit specific functions including reactivities, magnetic properties, and luminescence properties. Such properties can be tuned by the kind of metal ions with the arranged positions. In this work, using a method for replacement of metal ions with tetrabutylammonium hydroxide as a base, we have synthesized heterometallic pentanuclear complexes with copper ions, including Ru_2Cu_3, Ru_2Cu_2Co, Ru_2Cu_2Zn with bpp ligands (Hbpp = 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole). In this presentation, we will report on the syntheses and redox properties of prepared complexes.
Keywords : Heterometallic Multinuclear Complex; Pentanuclear Complex; Replacement of Metal Ions

異種金属多核錯体は多電子の移動に起因した特異な反応性・磁気特性および光物性等が発現できる物質であり、構成する金属イオンの種類・配置を制御することで電子移動の精密な制御が期待できる。今回、Tetrabutylammonium Hydroxide (TBAOH)を用いた金属イオン置換の手法を駆使することで、Cu^{II}を含む異種金属多核錯体 : **Ru_2Cu_3**, **Ru_2Cu_2Co**, **Ru_2Cu_2Zn**, **Ru_2CuCo** を架橋配位子の 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)により構築した。

まず、先行研究[1]に従い合成した *fac*-$[Ru(Hbpp)_3](ClO_4)_2$ を Cu^{II} と反応させ、二種混合五核錯体$[Ru_2Cu_3OH(bpp)_6](ClO_4)_3$ (**Ru_2Cu_3**)を合成した。次に、TBAOH の処理により欠損四核錯体$[Ru_2Cu_2O(Hbpp)_2(bpp)_4](ClO_4)_2$ (**Ru_2Cu_2**)を合成した (Scheme. 1, Fig. 1)。



Scheme. 1　**Ru_2Cu_2** の合成スキーム

次いで、**Ru_2Cu_2** を Co^{II}、Zn^{II} と反応させ、三種混合五核錯体 **Ru_2Cu_2Co**、**Ru_2Cu_2Zn** を合成した。さらに、**Ru_2Cu_2Co** の塩基処理により、三種混合欠損四核錯体 **Ru_2CuCo** が得られることを ESI-TOF-MS により確認した。

また、合成した異種金属多核錯体の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べたところ、**Ru_2Cu_3** の Cu^{II} を Zn^{II} と交換することにより、$Cu^{I/II}$ 由来の酸化還元波の可逆性が向上することが明らかになった。

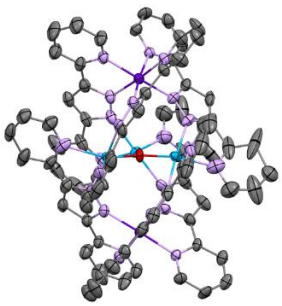


Fig. 1　**Ru_2Cu_2** の結晶構造（Cu の占有率 : 2/3）

1)　H. Izu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202408514.

© The Chemical Society of Japan