

イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応

(兵庫県立大院理¹) ○野本 康平¹・久保 雅裕¹・森 香織¹・小澤 芳樹¹・田原 圭志朗¹・阿部 正明¹

Nuclearity-conversion equilibrium between tetranuclear and hexanuclear core structures in iminothiolato-copper(I) complexes (¹Univ. of Hyogo) ○Kohei Nomoto,¹ Masahiro Kubo,¹ Kaori Mori,¹ Yoshiki Ozawa,¹ Keishiro Tahara,¹ Masaaki Abe¹

Multinuclear Cu(I) complexes of iminothiolate bidentate ligands crystallized as tetra or hexa-nuclear neutral compounds. Here we show quantitative analyses of thermodynamic parameters for the nuclearity conversion equilibrium reactions between tetra- and hexa-nuclear species in solution using ¹H NMR. The activation entropy varied greatly depending on the ligand. The negative entropy value suggests that the nuclearity conversion reaction proceeds with an associative mechanism, while the large positive value implies a dissociative mechanism. **Keywords:** multinuclear copper(I) complex; solution equilibrium; nuclearity conversion; ¹H NMR

チオール基を持つ *N*-ヘテロ 6員環あるいは 5員環から成る二座キレート配位子 (L) で架橋された銅(I)多核錯体 [Cu_nL_n] では、4核 (*n* = 4) または 6核 (*n* = 6) の骨格構造が知られる (Fig. 1)^[1]。本研究では、これらの錯体が溶液中 4核–6核間の骨格変換反応を起こすことを見出したので報告する。既知法により単離した 4核錯体^[1]を CDCl₃に溶かすと、より安定な 6核錯体が時間経過とともに生成する。4核–6核間の平衡に達する時間はキレート配位子 L (Fig. 2) によって大きく異なり、エチルピリジンチオレート (L1) とブトキシキノリンチオレート (L2) の錯体では室温で数日かかるのに対し、メチルベンズイミダゾールチオレート (L3) の錯体では格段に速く、溶解直後に両種が平均化した ¹H NMR スペクトルが観測された。変換反応がより遅い L1 および L2 錯体について、4核錯体の時間減衰と 6核錯体の時間増大を追跡し、その温度依存性をもとに活性化パラメータを算出した^[2]。その結果、 ΔH^\ddagger は両錯体でほぼ等しいが ΔS^\ddagger は大きく異なる値となり、L1 錯体では associative な機構が、L2 錯体では dissociative な機構がそれぞれ示唆された。本発表では配位子の種類と反応機構の相関について議論する。

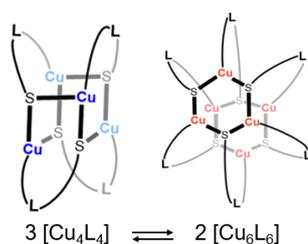


Fig.1 4核と6核錯体の構造と平衡反応の模式図

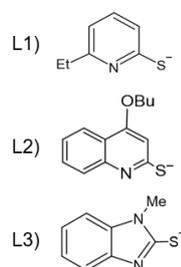


Fig.2 配位子の構造

[1] Y. Ozawa, M. Mori, H. Kiyooka, Y. Sugata, T. Ono, and M. Abe, *Chem. Paper*, **2020**, *74*, 3717.

[2] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, **1982**, 6-17.