

エチルテトラメチルシクロペンジエニル配位子を有するイリジウムジチオナイト錯体の結晶相反応

(近畿大院総理工¹⁾) ○Li Yucheng¹・中井 英隆¹

Crystalline-State Reaction of an Iridium Dithionite Complex with Ethyltetramethylcyclopentadienyl Ligands (¹*Graduate School of Science and Engineering, Kindai university*)
○Yucheng Li,¹ Hidetaka Nakai¹

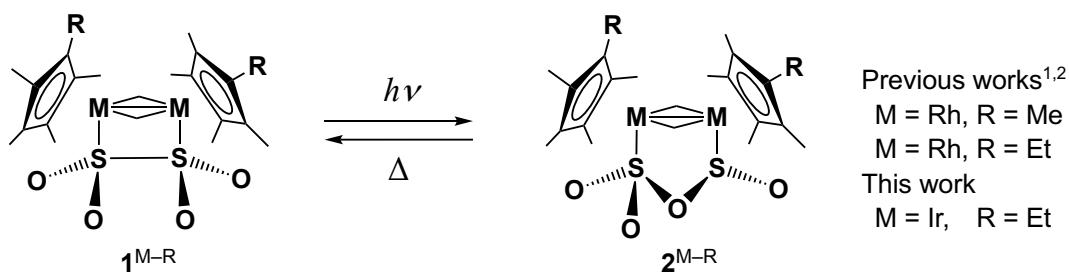
In our contributions to explore functions of metal dinuclear complexes with oxysulfur ligands, we have successfully found that a photo-responsive rhodium dithionite complex $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{M})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (**1**^{M-R}, M = Rh, R = Me) with pentamethylcyclopentadienyl ligands ($\text{Cp}^{\text{Me}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) exhibits 100% reversible isomerization in the crystalline state.¹ The reversible isomerization reactions are based on photoreaction and thermal back reaction of the dithionite ligand ($\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$) (Figure). Clarifying the roles of metal ions and Cp^{Me} ligands in dithionite complexes is our current interest. For instance, crystals of **1**^{Rh-Et} with ethyltetramethylcyclopentadienyl ligands ($\text{Cp}^{\text{Et}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) gradually collapse as the reaction proceeds.²

Herein, we report crystalline-state reaction of an iridium dithionite complex $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Ir})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (**1**^{Ir-Et}) with Cp^{Et} .

Keywords : Crystalline-State Reaction; Iridium Dithionite Complex

我々は、硫黄酸化物配位子を有する金属二核錯体の機能を探査する中で、ペンタメチルシクロペンジエニル配位子($\text{Cp}^{\text{Me}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)を有する光応答性のロジウムジチオナイト錯体 $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{M})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (**1**^{M-R}, M = Rh, R = Me)が、結晶状態で 100% 可逆な異性化反応を示すことを発見した¹⁾。異性化反応は、ジチオナイト配位子($\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$)の光反応および熱戻り反応に基づくものである(図)。最近は、ジチオナイト錯体における金属イオンや Cp^{Me} 配位子の役割の解明に取り組んでいる。例えば、エチルテトラメチルシクロペンジエニル配位子($\text{Cp}^{\text{Et}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)を有するロジウムジチオナイト錯体 **1**^{Rh-Et} の結晶は、反応の進行に伴って徐々に崩壊する²⁾。

本発表では、 Cp^{Et} 配位子を有するイリジウムジチオナイト錯体 $[(\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Ir})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$ (**1**^{Ir-Et})の結晶相反応について報告する。



1) H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 17836.

2) H. Nakai, S. Uemura, Y. Miyano, M. Mizuno, M. Irie, K. Isobe, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2177.