

## ピリダジン部位を含むジベンゾチオフェン誘導体を用いたチオラート鉄錯体の合成

(神奈川大<sup>1</sup>) ○二木 涼太<sup>1</sup>・廣津 昌和<sup>1</sup>

Synthesis of Thiolate Iron Complexes by Using Dibenzothiophene Derivatives Containing a Pyridazine Moiety (<sup>1</sup>Kanagawa Univ.) ○Ryota Futaki,<sup>1</sup> Masakazu Hirotsu,<sup>1</sup>

Multinuclear complexes with sulfur donor atoms are found in catalytic active sites of redox enzymes. Redox active thiolate complexes can be utilized as effective catalysts by introducing another metal center near the redox center. Thiolate iron complexes with N,C,S-tridentate ligands show reversible redox behavior for the Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> couple. In this study, we designed dibenzothiophene derivatives with a pyridazine moiety, which are used as ligand precursors with two different coordination sites.

The photoreaction of ligand precursor **1** containing a pyridyl group with 2 equiv of [Fe(CO)<sub>5</sub>] in THF afforded a blue-purple solution. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the major product suggested the formation of a chelate coordination through the pyridine and pyridazine N atoms. The corresponding reactions with precursors **2** or **3**, containing a 4-dibenzothiényl group or a phenyl group instead of the pyridyl group, respectively, produced diiron carbonyl complexes **4** via the reaction of the dibenzothiophene moiety.

**Keywords :** Thiolate Iron Complex; Dibenzothiophene Derivatives; Pyridazine Derivatives; Carbonyl Complex

酸化還元反応を触媒する金属酵素の活性部位には、硫黄を配位原子とする非対称な多核構造が多く見られることから、電子授受に適したチオラート錯体の近傍に異なる金属中心を置くことで、効果的な触媒機能の発現が期待される。ピリジル部位を持つジベンゾチオフェン誘導体から合成された、N,C,S-三座配位子を持つチオラート鉄錯体は、Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>に対応する可逆な酸化還元過程を示す。本研究では、ピリダジン部位を持つジベンゾチオフェン誘導体を配位子前駆体としてチオラート鉄錯体を合成することで、鉄中心近傍に新たな配位部位の構築を試みた。

末端ピリジル基を持つ配位子前駆体 **1** と 2 当量の[Fe(CO)<sub>5</sub>]を含む THF 溶液を光照射することにより青紫色溶液を得た。<sup>1</sup>H NMR スペクトルより、主生成物においてピリジル基とピリダジン窒素による N,N-キレート形成が示唆された。一方、ピリジル基の代わりに 4-ジベンゾチエニル基あるいはフェニル基をもつ誘導体 **2** および **3** を用いた場合は、ジベンゾチオフェン部位の反応が進行し、二核鉄カルボニル錯体 **4** が生成する。そこで **1** に対して 4 当量の[Fe(CO)<sub>5</sub>]を用いて光反応を行ったところ、ジベンゾチオフェン部位の反応が期待される新たな化学種の生成を確認した。

