

2,2'-ビピリジンとアセチルアセトナートを1つずつ持つルテニウム(II)錯体の合成と結晶構造

(甲南大理工¹・明治大理工²) ○藤本 大地¹・岩月 聡史¹・外山 真理¹・長尾 憲治²
Synthesis and Crystal Structure of Ruthenium(II) Complex with a 2,2'-Bipyridine and an Acetylacetonato (Department of Chemistry of Functional Molecules, Konan University¹; School of Science and Technology, Meiji University²) ○FUJIMOTO, Daichi;¹ IWATSUKI, Satoshi;¹ TOYAMA, Mari;¹ NAGAO, Noriharu²

The reaction of *trans*(O,S)-[Ru(bpy)(dmsO-O)₂(dmsO-S)₂](OTf)₂ (bpy = 2,2'-bipyridine), of which we had reported on the synthesis and crystal structure, with Li(acac) in acetone at room temperature for 20 hours afforded the acac⁻ complex *cis*-[Ru(acac)(bpy)(dmsO-S)₂](OTf) (**1**·(OTf)). The complex **1**⁺ was characterized by ¹H NMR spectrum and X-ray analysis. The crystal structure revealed that **1**⁺ had an acac⁻ *cis* to the bpy ligand and two dmsO-S ligands in each *cis* position, as predicted by ¹H NMR spectrum of **1**⁺ and a structure of precursor **0**²⁺.
Keywords : polypyridyl ligand; acetylacetonato; crystal structure; ¹H NMR spectroscopy

我々は以前に *trans*(O,S)-[Ru(bpy)(dmsO-O)₂(dmsO-S)₂](OTf)₂ (**0**·(OTf)₂)の合成と結晶構造、溶液中での置換反応について報告した。^[1] この**0**·(OTf)₂は2つのlabileなdmsO-Oをbpyに対して*cis*位に持つため、*cis*型のビスヘテロレプティック錯体の前駆体に適していると考えられる。しかし、MeOH中で**0**²⁺は3つのdmsOを解離し、容易に*fac*-[Ru(bpy)(dmsO-S)(MeOH)₃]²⁺を生成した。そこで今回は、アセトン中で**0**·(OTf)₂に二座配位子を反応させ、*cis*型のビスヘテロレプティック錯体の合成を試みた。

アセトン溶液中で**0**·(OTf)₂とLi(acac)を室温で20時間反応させ、*cis*-[Ru(acac)(bpy)-(dmsO-S)₂](OTf) (**1**·(OTf))を得た(収率67%)。この**1**·(OTf)は¹H NMRと単結晶構造解析により同定した。**Fig. 1**に**1**·(OTf)·0.5H₂Oの陽イオン部分のORTEP図を示す。

錯体**1**⁺は、予想通り**0**²⁺の2つのdmsO-Oをacac⁻で置換した構造であった。2つのRu-N結合はRu1-N1 = 2.066(3) ÅとRu1-N2 = 2.087(3) Åで、**0**²⁺の対応する2.054(2) Åと2.103(2) Åに比べ、bpyの2つのRu-N結合の差が小さくなっていた。一方、**1**⁺のbpyの*mer*位にあるRu1-S2結合距離は2.2812(8) Åで、**0**²⁺の対応するRu-S結合(2.2814(6) Å)と同程度であった。以上の事は、2つのdmsO-Oからacac⁻への置換がbpyとの間の立体的相互作用を緩和する事を示している。

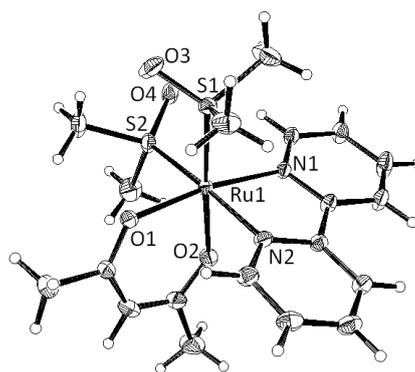


Fig. 1. ORTEP view of **1**⁺ in **1**·(OTf)·0.5H₂O.

[1]外山、羽賀、佐藤、長尾、第21回配位化合物の光化学討論会、2008年、C17.