

## ジ-2-ピリジルアミンとピコリネートを持つ ルテニウム(II)錯体の合成とキャラクターゼー ション

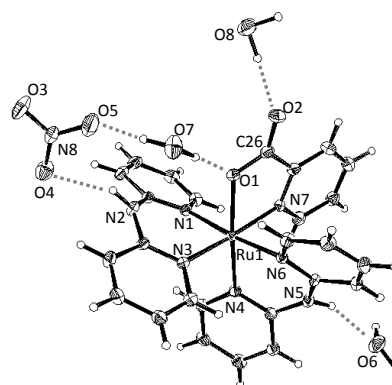
(甲南大理工<sup>1</sup>・明治大理工<sup>2</sup>) ○三島 太地<sup>1</sup>・岩月 聡史<sup>1</sup>・外山 真理<sup>1</sup>・長尾 憲治<sup>2</sup>  
Synthesis and Characterization of Ruthenium(II) Complex with two  
Di-2-pyridylamine and a Picolinato (Department of Chemistry of Functional  
Molecules, Konan University<sup>1</sup>; School of Science and Technology, Meiji University<sup>2</sup>)  
○MISHIMA, Daichi;<sup>1</sup> IWATSUKI, Satoshi;<sup>1</sup> TOYAMA, Mari;<sup>1</sup> NAGAO Noriharu<sup>2</sup>

The reaction of *cis*-[RuCl(Hdpa)<sub>2</sub>(dmsO-S)]Cl (Hdpa = di-2-pyridylamine), which had been reported, with a picolinic acid (Hpic) in H<sub>2</sub>O-EtOH by refluxing for 4 hours afforded [Ru(pic)(Hdpa)<sub>2</sub>]X (**1**X; X = Cl, NO<sub>3</sub>, or OTf, and Cl salt, 80%; NO<sub>3</sub> salt, 85%; OTf salt, 85%). The structure of **1**<sup>+</sup> was characterized by the stoichiometry of Cl<sup>-</sup> ion in **1**·Cl, <sup>1</sup>H NMR spectra, and single crystal X-ray analysis. When **1**·(OTf) in CD<sub>3</sub>CN was irradiated by Xe-lamp for 1 hour, an Hdpa was released from **1**<sup>+</sup> to form *trans*(O,N<sub>Hdpa</sub>),*cis*(CD<sub>3</sub>CN)-[Ru(pic)(CD<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(Hdpa)]<sup>+</sup> and then an isomerization reaction was also observed.

*Keywords* : polypyridyl ligand; picolinato; photochemical reaction; isomerization reaction

以前に報告した *cis*-[RuCl(Hdpa)<sub>2</sub>(dmsO-S)]Cl<sup>[1]</sup>に Hpic を水-EtOH 中で4時間加熱還流し、その反応溶液にHX溶液を添加して赤橙色の[Ru(pic)(Hdpa)<sub>2</sub>]X (**1**X; X = Cl, NO<sub>3</sub>, or OTf)を得た (Cl 塩 80%, NO<sub>3</sub> 塩 85%, OTf 塩 85%)。これら **1**X の <sup>1</sup>H NMR スペクトル、そして **1**Cl と Ag(OTf)の反応から、**1**<sup>+</sup>はモノカチオン性錯体[Ru(pic)(Hdpa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>であると同定した。更に、**1**Cl·MeOH と **1**NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O の結晶構造もモノカチオン性錯体である事を示した。**Fig. 1** に **1**NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O の ORTEP 図を示す。

結晶中で **1**·NO<sub>3</sub>は3つの結晶水を持ち、それらと Ru 錯体部分と硝酸イオンが **Fig. 1** に示した様な水素結合で繋がっていた。錯体 **1**<sup>+</sup>の pic<sup>-</sup>のカルボン酸部位の結合距離 (O1-C26 = 1.286(5) Å, O2-C26 = 1.247(5) Å) は、pic<sup>-</sup>が O<sup>-</sup>で Ru<sup>2+</sup>に配位している事を示している。この O<sup>-</sup> (O1) の *trans*位の Ru1-N4 (2.043(3) Å) は、他の4本の Ru-N (2.071(3)~2.080(3) Å) に比べて明らかに短くなっていた。これは、O<sup>-</sup>の *trans* 影響が大きい事を示している。同様の傾向が Cl 塩でも観測された。



**Fig. 1.** ORTEP view of **1**·NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

この **1**·(OTf)の CD<sub>3</sub>CN 中での光反応を <sup>1</sup>H NMR スペクトルで追跡した。光照射1時間後のスペクトルには free の Hdpa と複数の光生成物のシグナルが観測された。光照射により **1**<sup>+</sup>の Ru-N 結合距離の長い Hdpa(N1,N3)が解離し、*trans*(O,N<sub>Hdpa</sub>),*cis*(CD<sub>3</sub>CN)-[Ru(pic)(CD<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(Hdpa)]<sup>+</sup>が生成し、更に異性化が起きると考えている。

[1] 菅之屋・外山・北村・斎藤・長尾、第51回錯体化学討論会、2001年、2P-A17.