

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¹・明治大理工²) ○三島 太地¹・岩月 聡史¹・外山 真理¹・長尾 憲治²
Synthesis and Characterization of Ruthenium(II) Complex with two
Di-2-pyridylamine and a Picolinato (Department of Chemistry of Functional
Molecules, Konan University¹; School of Science and Technology, Meiji University²)
○MISHIMA, Daichi;¹ IWATSUKI, Satoshi;¹ TOYAMA, Mari;¹ NAGAO Noriharu²

The reaction of *cis*-[RuCl(Hdpa)₂(dmsO-S)]Cl (Hdpa = di-2-pyridylamine), which had been reported, with a picolinic acid (Hpic) in H₂O-EtOH by refluxing for 4 hours afforded [Ru(pic)(Hdpa)₂]X (**1**X; X = Cl, NO₃, or OTf, and Cl salt, 80%; NO₃ salt, 85%; OTf salt, 85%). The structure of **1**⁺ was characterized by the stoichiometry of Cl⁻ ion in **1**·Cl, ¹H NMR spectra, and single crystal X-ray analysis. When **1**·(OTf) in CD₃CN was irradiated by Xe-lamp for 1 hour, an Hdpa was released from **1**⁺ to form *trans*(O,N_{Hdpa}),*cis*(CD₃CN)-[Ru(pic)(CD₃CN)₂(Hdpa)]⁺ 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)₂(dmsO-S)]Cl^[1]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)₂]X (**1**X; X = Cl, NO₃, or OTf)を得た (Cl 塩 80%, NO₃ 塩 85%, OTf 塩 85%)。これら **1**X の ¹H NMR スペクトル、そして **1**Cl と Ag(OTf)の反応から、**1**⁺はモノカチオン性錯体[Ru(pic)(Hdpa)₂]⁺であると同定した。更に、**1**Cl·MeOH と **1**NO₃·3H₂O 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**NO₃·3H₂O の ORTEP 図を示す。

結晶中で **1**·NO₃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**⁺の pic⁻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⁻が O⁻で Ru²⁺に配位している事を示している。この O⁻ (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⁻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。

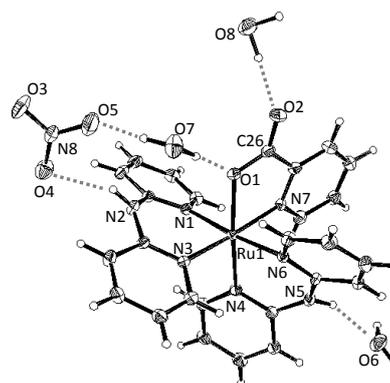


Fig. 1. ORTEP view of **1**·NO₃·3H₂O.

この **1**·(OTf)の CD₃CN 中での光反応を ¹H 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**⁺の Ru-N 結合距離の長い Hdpa(N1,N3)が解離し、*trans*(O,N_{Hdpa}),*cis*(CD₃CN)-[Ru(pic)(CD₃CN)₂(Hdpa)]⁺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.