

非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) ○加藤 颯真¹・篠崎 和樹²・鈴木 智之²・榎木 啓人²・桑田 繁樹¹

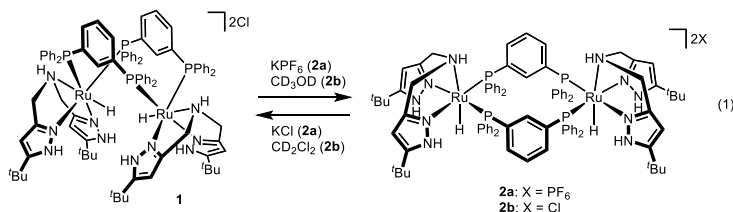
Anion and Solvent-Response of Diruthenium Complexes with Bridging Non-Chelate Diphosphine Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Soma Kato,¹ Kazuki Shinozaki,² Satoshi Suzuki,² Yoshihito Kayaki,² Shigeki Kuwata¹

We have recently synthesized a diruthenium complex **1** bearing a non-chelate diphosphine, 1,3-bis(diphenylphosphino)benzene (DPPBz), as the bridging ligands. Complex **1** has a closed Ru₂(dppbz)₂ skeleton owing to the hydrogen bonds between the protic pyrazole ligands and chloride counteranion. Addition of PF₆⁻ anion to **1** led to conformational change of the Ru₂(dppbz)₂ core to an open structure. We report here a solvent-response of the structure of **1**.

A CD₃OD solution of **1** exhibited two ¹H signals for the *t*Bu groups as well as two ³¹P signals and *t*Bu signals in contrast to the CD₂Cl₂ solution. The spectra indicate that the conformation of **1** changed from the C_{2v}-symmetrical closed structure to an open one, in which one of the two DPPBz ligands flipped (eq 1). Evaporation of the solvent and dissolution in CD₂Cl₂ reproduced the original NMR spectra.

Keywords : Ruthenium; Dinuclear Complex; Hydrido Complex; Proton-responsive Ligand; Hydrogen Bond

当研究室では最近、非キレート型のジホスフィン配位子である 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン (DPPBz) によって連結されたルテニウム二核錯体 **1** を合成した。プロティックなピラゾール配位子とクロリドアニオンとの水素結合によって、Ru₂(dppbz)₂ 骨格が U 字の closed 型となった錯体 **1** に PF₆⁻ アニオンを加えると、U 字が開いた open 型構造をもつ錯体 **2a** へと変化することが明らかになっている(式 1)¹⁾。本研究では、錯体 **1** の溶媒に対する構造応答を調査した。



錯体 **1** のメタノール-*d*₄ 溶液の NMR スペクトルを測定したところ、塩化メチレン-*d*₂ 溶液とは異なり、リン核のシグナルおよび *t*Bu 基の ¹H シグナルがそれぞれ 2 種類ずつ観測された。極性溶媒中では錯体 **1** が、C_{2v} 対称な closed 型から、DPPBz 配位子の片方が反転した open 型の構造へと変化していることを示唆している(式 1)。溶液を乾固し、塩化メチレン-*d*₂ に再溶解したところ、NMR スペクトルはメタノール溶解前のものと一致した。

1) S. Shinozaki, S. Suzuki, Y. Kayaki, S. Ando, S. Kuwata, *The 103rd CSJ Annual Meeting*, **2023**, K504-2pm-14.