

光照射によるルテニウム錯体の位置選択的配位子交換と多核錯体への展開

(名大工¹・名大院工²) ○上田 隼也¹・齋藤 卓穂²・酒田 陽子²

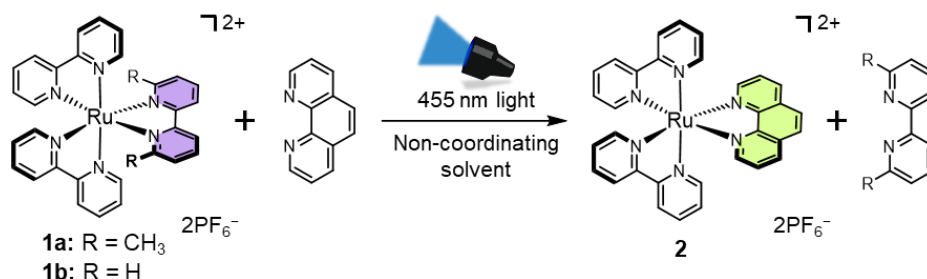
Photoinduced Site-selective Ligand Exchange of a Ruthenium Complex and Application to the Formation of Multinuclear Complexes (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Shunya Ueda,¹ Takuho Saito,² Yoko Sakata²

In this study, we investigated the photoinduced ligand exchange of a ruthenium complex **1** possessing a sterically demanding ligand with phenanthroline. Upon irradiating with visible light ($\lambda = 455$ nm) of an equimolar mixture of **1** and phenanthroline dissolving in a non-coordinating solvent, the sterically demanding ligand of **1** was site-selectively substituted with the phenanthroline unit, affording a ruthenium complex **2**.

Keywords : ruthenium complex; photoirradiation; site-selective ligand exchange; multinuclear complex

金属配位結合を駆動力とした自己集合により、一義的かつ秩序だった自己集合型金属錯体を得ることができる。しかしこの手法は、結合の組み換えが起こりやすい置換活性な錯体ユニットにのみ適用可能である。ここで、通常は置換不活性であるが、外部刺激に応答して置換活性となる錯体ユニットを用いることで、未踏自己集合性金属錯体の創製が可能になると考えられる。そこで本研究では、外部刺激により自己集合を可能とする金属錯体モジュールの開発を目的とし、光照射によりかさ高い配位子が位置選択的に溶媒分子と置き換わることが知られている Ru(II)錯体 **1a**¹⁾ を前駆錯体として、化学修飾が比較的容易なフェナントロリンとの配位子交換を調査した。

Ru(II)錯体 **1a** とフェナントロリンの等モル混合物を各種溶媒に溶解させ、可視光 ($\lambda = 455$ nm) を照射した。その結果、非配位性の溶媒を用いた際、かさ高い配位子が位置選択的にフェナントロリンに置換された Ru(II)錯体 **2** が定量的に得られることが判明した。一方、可視光を照射しない場合、配位子交換は一切進行しなかった。さらに、かさ高い配位子を持たない Ru(II)錯体 **1b** を用いた場合、可視光照射下においても置換反応の進行は見られなかった。したがって、Ru(II)錯体 **1a** は、光により位置選択的な配位子交換を可能とする金属錯体モジュールとなることが明らかとなった。この知見を踏まえ、光照射による多核錯体の合成についても検討した。



1) E. C. Glazer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8324.