

1,8-ナフチリジン-2-カルボン酸が配位したパドルホイール及びハーフパドルホイール型ルテニウム二核錯体の開発

(島根大院自然科学¹) ○多田 希¹、矢野 なつみ¹、半田 真¹、片岡 祐介¹

Development of paddlewheel-type and half-paddlewheel-type diruthenium complexes with 1,8-naphthyridine-2-carboxylate. (¹ *Shimane University*) ○Nozomi Tada¹, Natsumi Yano¹, Makoto Handa¹, Yusuke Kataoka¹

Paddlewheel-type diruthenium (II, II) complexes are highly air-sensitive compounds in general. In this study, we developed an air-stable paddlewheel type diruthenium(II,II) complex with two electron-withdrawing 1,8-naphthyridine-2-carboxylate (npc) ligands, $[\text{Ru}_2(\text{npc})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]$ (**1**). The two acetate ligands in **1** can be replaced by other carboxylate ligands; the solvothermal reactions of **1** with benzoic acid (HO_2CPh) yields the heteroleptic $[\text{Ru}_2(\text{npc})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (**2**), whereas its reaction with Hnpc produces the homoleptic $[\text{Ru}_2(\mu\text{-npc})_2(\eta^2\text{-npc})_2]$ (**3**). The molecular structures of **1-3** were characterized using single-crystal X-ray diffraction, which revealed that **1** and **2** form conventional paddlewheel-type structures, where two npc and two carboxylate ligands coordinate to the Ru_2 core in a *cis*-2:2 arrangement, whereas **3** forms a half-paddlewheel-type structure, with the Ru_2 core coordinated by two bridging $\mu\text{-npc}$ and two chelating npc ligands.

Keywords : Paddlewheel-type, Half-paddlewheel-type, Diruthenium complex

パドルホイール型ルテニウム(II, II)二核錯体は、酸素に不安定な常磁性化合物である。本研究では、電子吸引性の三座配位子である 1,8-ナフチリジン-2-カルボン酸(npc)が配位した空気中でも安定なパドルホイール型ルテニウム(II,II)二核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{npc})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2]$ (**1**)の開発に成功した。**1** の 2 つの酢酸配位子は、他の酢酸配位子に置換する事ができ、安息香酸(HO_2CPh)とソルボサーマル条件下で反応させることで $[\text{Ru}_2(\text{npc})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (**2**)を得る事が出来た。一方、**1** を Hnpc 配位子と同条件下で反応させると、ホモレプティックな $[\text{Ru}_2(\mu\text{-npc})_2(\eta^2\text{-npc})_2]$ (**3**)が生成した。単結晶 X 線構造解析により **1-3** の分子構造を決定したところ、**1** と **2** は 2 つの npc と 2 つのカルボキシレート配位子がルテニウム二核骨格に *cis*-2:2 の配置で配位するパドルホイール型構造を形成していたのに対し、**3** はルテニウム二核骨格に 2 つの npc が架橋配位し、もう 2 つの npc はキレート配位したハーフパドルホイール型の構造を形成していることが明らかとなった。

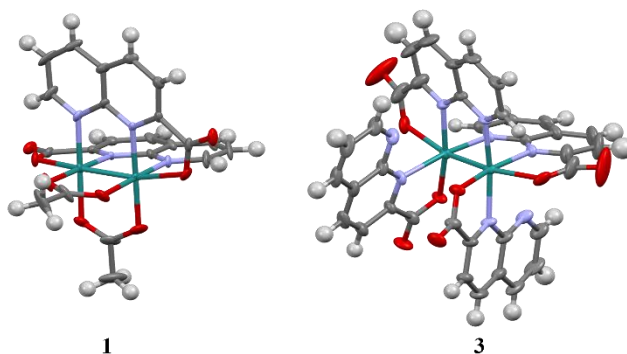


図1: 錯体**1**と**3**の結晶構造