

プロティックなピラゾール-イソインドリン型ピンサー配位子をもつルテニウム錯体の配位子交換反応

(立命館大生命¹・科学大物質理工²) ○五十嵐 重史¹・叢 英豪¹・戸田 達朗²・桑田 繁樹¹

Ligand Exchange of Ruthenium Complex Bearing a Protic Pyrazole-Isoindoline Pincer-type Ligand (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ, ²School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo) ○Shigefumi Igarashi,¹ Ying Hao Cong,¹ Tatsuro Toda,² Shigeki Kuwata¹

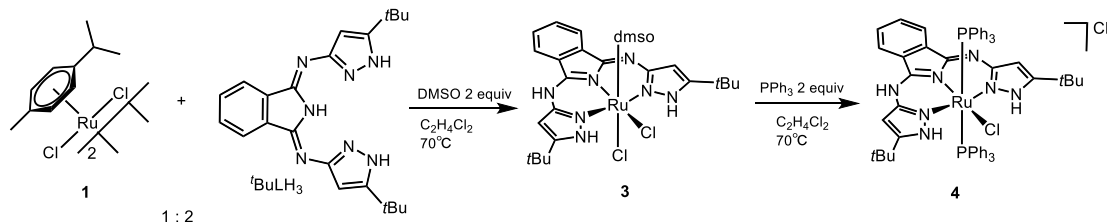
We have synthesized metal complexes with multiple proton-responsive sites in the second coordination sphere to drive the reductive conversion of inert molecules such as dinitrogen and carbon dioxide. For example, the ruthenium complex $[(\text{cym})\text{RuCl}_2]_2$ (**1**; cym = *p*-cymene) is converted to the solvated complex $[\text{RuCl}(\text{dmsO})(\text{MeOH})(^{\text{Me}}\text{LH}_3)]\text{Cl}$ (**2**) upon heating with the protic pincer type ligand $^{\text{Me}}\text{LH}_3$ and DMSO followed by recrystallization from methanol. We report here the synthesis of a *t*Bu analogue of **2** and its ligand substitution reactions.

When **1** and $^{\text{tBu}}\text{LH}_3$ were heated in 1,2-dichloromethane in the presence of DMSO, a soluble product was obtained in contrast to the synthesis of **2**. Subsequent recrystallization afforded the dichlorido complex $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(^{\text{tBu}}\text{LH}_3)]$ (**3**). Heating of **3** with two equiv of triphenylphosphine led to the formation of the bis(phosphine) complex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(^{\text{tBu}}\text{LH}_3)]\text{Cl}$ (**4**). The detailed structures of these complexes will also be reported.

Keywords : Ruthenium; Pincer Complex; Pyrazole; Isoindoline

当研究室では、窒素ガスや二酸化炭素などの反応性に乏しい分子の還元的変換を目的として、金属近傍に複数のプロトン応答部位をもつ金属錯体を系統的に合成している。例えば、 $[(\text{cym})\text{RuCl}_2]_2$ (**1**; cym = *p*-cymene) を DMSO の存在下、多プロトン応答型配位子 $^{\text{Me}}\text{LH}_3$ と加熱し、生成物をメタノールから再結晶すると、アキシアル位に溶媒分子が配位した $[\text{RuCl}(\text{dmsO})(\text{MeOH})(^{\text{Me}}\text{LH}_3)]\text{Cl}$ (**2**) が得られる¹⁾。今回、ピラゾール上に *t*Bu 基をもつ類縁体を合成し、その配位子交換反応を検討したので報告する。

錯体 **1** に対して $^{\text{tBu}}\text{LH}_3$ 配位子を加えて同条件で加熱すると、 $^{\text{Me}}\text{LH}_3$ 類縁体と異なり 1,2-ジクロロエタンに可溶性錯体が生じた。これをジクロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶すると、ジクロリド錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(^{\text{tBu}}\text{LH}_3)]$ (**3**) が得られた。さらに錯体 **3** に対して 2 当量のトリフェニルホスフィンを加えて加熱すると、アキシアル位が置換されたビスホスフィン錯体 **4** へと導かれた。一連の錯体の構造について報告する。



1) S. Takahashi, S. Suzuki, T. Toda, S. Kuwata, *The 101st Annual Meeting of CSJ*, A14-4pm-04 (2021).