

ベンゾキノンジオキシム配位子をもつジメチルスルホキシド-ルテニウム錯体の脱プロトン化反応

(東工大物質理工) ○原田 卓弥・桑田 繁樹

Deprotonation of Dimethylsulfoxide Ruthenium Complexes Bearing Benzoquinone Dioxime Ligand (*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*)
○Takuya Harada, Shigeki Kuwata

We have recently synthesized a ruthenium complex bearing a benzoquinone dioxime and dimethyl sulfoxide (dmsu) ligands and its conversion to a dinitrosobenzene complex. We report here deprotonation of the dioxime complex.

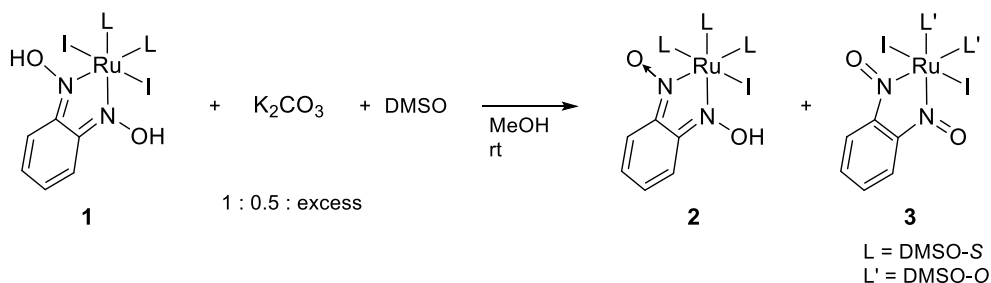
Treatment of the diiodidobis(dmsu) dioxime complex **1** with 0.5 equiv of potassium carbonate and an excess of DMSO led to the formation of the oxime-oximato complex **2** and dinitrosobenzene complex **3**. Complex **2** was also obtained by reduction of the dinitrosobenzene complex $[\text{RuI}_2(\text{dmsu})_2(\text{dinitrosobenzene})]$. The crystal structure of **2** was determined by X-ray analysis. The three dmsu ligands bind to the ruthenium center by the sulfur atom. Ligand exchange reactions of these dmsu complexes will also be discussed.

Keywords : Dioxime; Ruthenium; Oximato; Redox

当研究室ではキレート型ジオキシム錯体に関する研究¹⁾の一環として最近、ベンゾキノンジオキシム配位子をもつジメチルスルホキシド-ルテニウム錯体を合成するとともに、形式的な水素移動反応によるジニトロソベンゼン錯体への変換反応を見いだした²⁾。今回、ジオキシム錯体の脱プロトン化を検討した。

ジヨージドビス(ジメチルスルホキシド)ジオキシム錯体 **1** に対して 0.5 当量の炭酸カリウムと過剰量のジメチルスルホキシドを加えて、メタノール溶媒中、室温で攪拌すると、片方のオキシムが脱プロトン化されたオキシムオキシマト型のヨージドトリス(ジメチルスルホキシド)錯体 **2** とオキシムが酸化されたジヨージドビス(ジメチルスルホキシド)-o-ジニトロソベンゼン錯体 **3** が生成した (Scheme 1)。また、錯体 **2** はジニトロソベンゼン錯体 $[\text{RuI}_2(\text{dmsu})_2(\text{dinitrosobenzene})]$ を亜鉛で還元することによっても得ることができた。錯体 **2** の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した。3 つの DMSO 配位子はともに硫黄原子でルテニウムに配位している。一連の錯体における DMSO 配位子の配位子交換反応についても述べる。

Scheme 1



1) T. Takamura, T. Harada, T. Furuta, T. Ikariya, S. Kuwata, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 72.

2) 原田, 桑田, 錯体化学会第 70 回討論会, 2A-04 (2020).