

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軸配位子交換反応

(東工大物質理工) ○高橋 尚吾・鈴木 智之・戸田 達朗・桑田 繁樹
 Axial Ligand Exchange of Ruthenium Complexes Bearing a Protic Pyrazole–Isoindoline Pincer-type Ligand (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shogo Takahashi, Satoshi Suzuki, Tatsuro Toda, Shigeki Kuwata

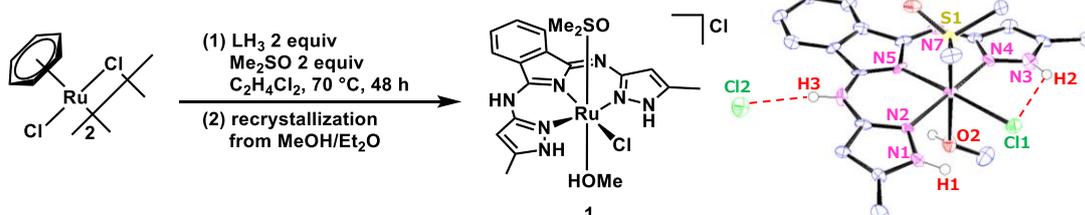
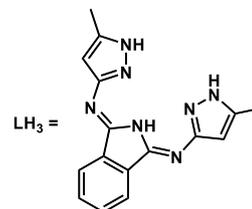
We have synthesized a series of pincer-type complexes featuring two protic pyrazole arms at the wingtip and studied their metal–ligand cooperation. We report here the synthesis of ruthenium complexes bearing an isoindoline-centered pincer-type ligand, LH₃, and solvent ligand at the axial positions.

Treatment of [(C₆H₆)RuCl₂]₂ with two equivalents of LH₃ in the presence of dimethyl sulfoxide in 1,2-dichloroethane at 70 °C and subsequent recrystallization from methanol–diethyl ether afforded the pincer-type complex **1**. The crystal structure is shown in Figure. One of the imine nitrogen atoms as well as the pyrazole arms is protonated, and a methanol and dimethyl sulfoxide molecule bind to the ruthenium atom at the axial positions. The methanol ligand was smoothly replaced by deuterated methanol. Ligand exchange of **1** with phosphines and isocyanides will also be discussed.

Keywords : Ruthenium; Pincer-type Complex; Pyrazole; Isoindoline; Hydrogen bond

当研究室ではプロティックなピラゾール部位を翼端にもつ種々のピンサー型錯体を合成し、その金属-配位子協奏機能を検討している¹⁾。今回、イソインドリンを骨格中心にもつピンサー配位子とともに、アキシアル位に溶媒配位子を有するルテニウム錯体を合成した。

ベンゼンルテニウムジクロリドダイマーに対してジメチルスルホキシドの存在下、ルテニウムあたり 1 当量のビスピラゾールピンサー配位子 (LH₃) を加え、1,2-ジクロロエタン中で 70 °C に加熱したのち、メタノール/エーテルから再結晶すると、ピンサー型錯体 **1** が得られた。錯体 **1** の構造を図に示す。ピンサー配位子の二つのピラゾール環とともに背面のイミノ基の一つがプロトン化されており、また、アキシアル位にメタノール、ジメチルスルホキシドが一つずつ配位している。錯体 **1** のメタノール配位子は重メタノールと速やかに配位子交換することがわかった。発表では、錯体 **1** とホスフィンやイソシアニドなどの反応についても述べる。



1) T. Toda, S. Kuwata, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *917*, 121270.

図. 錯体 **1** の結晶構造