

プロトン応答部位をもつジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体の骨格異性化挙動

(東工大物質理工¹・立命館大生命科学²) ○篠崎 和樹¹・鈴木 智之¹・榎木 啓人¹・
安藤 慎治¹・桑田 繁樹²

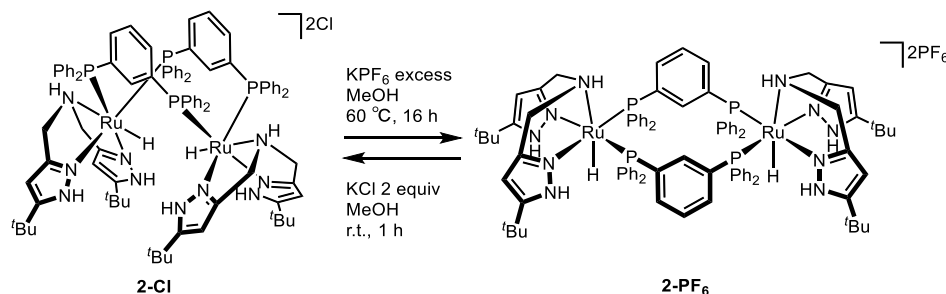
Core Isomerism of Diphosphine-Bridged Dinuclear Ruthenium Complexes Bearing Proton-Responsive Ligand (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kazuki Shinozaki,¹ Satoshi Suzuki,¹ Yoshihito Kayaki,¹ Shinji Ando,¹ Shigeki Kuwata²

The diphosphine-bridged dinuclear hydridoruthenium complex **1** reacted with two equiv of bis(pyrazolylmethyl)amine to afford **2-Cl**, in which the two hydrido ligands face each other. Anion exchange of **2-Cl** with hexafluorophosphate resulted in a significant conformational change to form **2-PF₆** with an open core framework. The relative stabilities of the core structures were evaluated by DFT calculations.

Keywords : Ruthenium; Hydrogen Bond; Dinuclear Complexes; Protic Ligands; Supramolecule

当研究室では最近、非キレート型ジホスフィン配位子である 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン(DPPBz)が、金属間が適度に隔てられた二核構造の構築に有用であることを明らかにしている^{1,2)}。今回、プロティックなキレート配位子をもつルテニウムフラグメントが DPPBz によって連結された構造をもつ二核錯体が、対アニオンに応じて大きく異なる骨格コンフォメーションをとることを見いだした。

三つの架橋 DPPBz 配位子をもつルテニウム二核錯体 $[(\text{RuHCl})_2(\mu\text{-dppbz})_3]$ (**1**) とビス(ピラゾリルメチル)アミン(L)の配位子交換反応によって、ヒドリド配位子同士が向かい合った **closed** 型の骨格構造をもつ $[(\text{RuHL})_2(\mu\text{-dppbz})_2]\text{Cl}_2$ (**2-Cl**)が得られた³⁾。ここに過剰量のヘキサフルオロリン酸カリウムを加えると DPPBz 配位子のコンフォメーションが変化し、二つの Ru-H ベクトルがほぼ平行となった **open** 型構造をもつ $[(\text{RuHL})_2(\mu\text{-dppbz})_2](\text{PF}_6)_2$ (**2-PF₆**)が生じることを見いだした。二つの骨格構造の相対安定性を DFT 計算によって評価し、単結晶 X 線構造解析の結果と合わせて構造変化の要因について考察した。



1) T. Toda, S. Suzuki, S. Kuwata, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 1028. 2) S. Suzuki, T. Toda, S. Kuwata, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 4789. 3) K. Shinozaki, S. Suzuki, S. Kuwata, *The 71st Conference of Japan Society of Coordination Chemistry*, PA2-38 (2021).