

## 置換ベンゾキノンジオキシム配位子をもつ錯体の合成と反応性

(東工大物質理工) ○原田 卓弥・桑田 繁樹

Synthesis and Reactivities of Ruthenium Complexes Bearing Substituted Benzoquinone Dioxime Ligand (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)

○Takuya Harada, Shigeki Kuwata

We have recently synthesized a ruthenium complex **2a** bearing an *o*-benzoquinone dioxime and dinitrosobenzene ligands and uncovered formal hydrogen atom transfer between the two chelate ligands (Scheme 1). Here we investigated substituent effect of the chelate ligands.

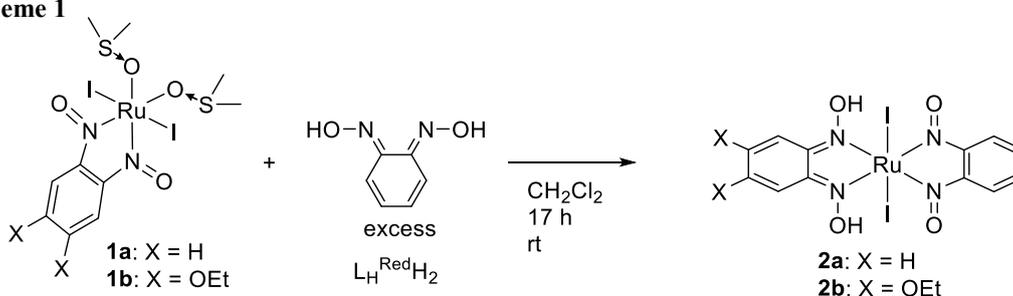
Treatment of the (*p*-cymene)diiodidoruthenium dimer with 2 equiv of 4,5-diethoxybenzofuroxan and an excess of DMSO led to the formation of the 4,5-diethoxy-1,2-dinitrosobenzene ( $L_{OEt}^{Ox}$ ) complex **1b**. The reaction of **1b** with benzoquinonedioxime ( $L_H^{RedH_2}$ ) resulted in formal hydrogen atom transfer between the two chelate ligands to give complex **2b** containing 4,5-diethoxybenzoquinone dioxime ( $L_{OEt}^{RedH_2}$ ) and dinitrosobenzene ( $L_H^{Ox}$ ) ligands (Scheme 1). Complex **2b** was also synthesized from diiodido bis(dms) dinitrosobenzene ( $L_H^{Ox}$ ) complex **1a** and  $L_{OEt}^{RedH_2}$ . The structures and solution behavior will also be discussed.

**Keywords** : Oxime; Nitroso Compound; Ruthenium; Redox

我々はキレート型ジオキシム錯体に関する研究<sup>1)</sup>の一環として最近、*o*-ベンゾキノンジオキシムとジニトロソベンゼンを配位子にもつジヨージドルテニウム錯体 **2a** を合成した (Scheme 1)<sup>2)</sup>。錯体 **2a** の2つのキレート配位子は <sup>1</sup>H NMR スペクトルで等価に観測される。今回、異なる置換基により非対称化された錯体 **2b** を合成し、配位子の酸化状態や配位子間での形式的な水素原子移動に置換基が及ぼす影響を調べた。

DMSO の存在下、*p*-シメンルテニウムジヨージドダイマーに 4,5-ジエトキシベンゾフロキサンを加えると、4,5-ジエトキシ-1,2-ジニトロソベンゼン ( $L_{OEt}^{Ox}$ ) をもつ錯体 **1b** が得られた。錯体 **1b** に対して無置換のベンゾキノンジオキシム ( $L_H^{RedH_2}$ ) を加えると、キレート配位子間での形式的な水素原子移動を伴って、4,5-ジエトキシベンゾキノンジオキシム ( $L_{OEt}^{RedH_2}$ ) とジニトロソベンゼン ( $L_H^{Ox}$ ) をもつ錯体 **2b** が生成した (Scheme 1)。また、錯体 **2b** はジヨージドビス(ジメチルスルホキシド)ジニトロソベンゼン錯体 **1a** と  $L_{OEt}^{RedH_2}$  から得ることができた。錯体 **2** の構造や溶液挙動について議論する。

Scheme 1



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

2) 原田, 桑田, 第 67 回有機金属化学討論会, PA-42 (2021).