

リチウムイオン内包フラーレンが配位したルテニウム錯体の合成と性質

(東北大院理¹・東北大理²) ○小室 貴士¹・高岸 直生²・北野 健夫¹・橋本 久子¹・飛田 博実¹

Synthesis and Properties of a Ruthenium Complex Coordinated by Lithium-Ion Endhedral Fullerene (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*; ²*Faculty of Science, Tohoku University*) ○Takashi Komuro,¹ Naoki Takagishi,² Takeo Kitano,¹ Hisako Hashimoto,¹ Hiromi Tobita¹

Lithium-ion endhedral fullerene $\text{Li}^+@C_{60}$ has an electron-accepting ability, owing to its positive charge, higher than that of usual C_{60} and can strongly bind to electron-rich transition metals. Moreover, the positive charge could suppress aggregation of $\text{Li}^+@C_{60}$ -metal complexes, giving high solubility in comparison with neutral C_{60} analogues. Our group previously succeeded in isolating and characterizing $\text{Li}^+@C_{60}$ -metal complexes of platinum and iridium.¹⁾ In this work, we synthesized the first $\text{Li}^+@C_{60}$ -ruthenium complex **1** (Chart 1) in high yield (87%) by the reaction of $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ with $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{NTf}_2^-)$ at room temperature. Crystallographic and spectroscopic analyses of **1** showed that the π -back donation from metal to the C_{60} skeleton is stronger than that for the C_{60} analogue.²⁾ Variable-temperature ^{13}C NMR spectroscopy indicates that dynamic behavior of **1** occurs in dichloromethane- d_2 solution via move of the metal fragment on the C_{60} skeleton.

Keywords : Fullerene complex; Endhedral fullerene; Ruthenium complex; Lithium ion

リチウムイオン内包フラーレン $\text{Li}^+@C_{60}$ は、その正電荷に起因して通常の C_{60} よりも高い電子受容性を持ち、電子豊富な遷移金属と強く結合する。また、その正電荷は、 $\text{Li}^+@C_{60}$ 金属錯体を凝集しにくくさせ、 C_{60} 類縁錯体に比べて高い溶解性を付与する。当研究室ではこれまでに白金およびイリジウムの $\text{Li}^+@C_{60}$ 錯体を単離することに成功し、それらの構造を明らかにした¹⁾。本研究では、 $\text{Li}^+@C_{60}$ がルテニウムに結合した初めての錯体 **1** (Chart 1)を、 $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ と $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{NTf}_2^-)$ との室温での反応により、高収率(87%)で合成した。結晶構造解析および分光学的測定より、錯体 **1** での金属から C_{60} 骨格への π -逆供与が、 C_{60} 類縁体²⁾に比べて強いことが明らかになった。また、温度可変 ^{13}C NMR スペクトルの解析から、**1** はジクロロメタン- d_2 溶液中で金属フラグメントが C_{60} 骨格上を移動する動的挙動を起こすことが示唆される。

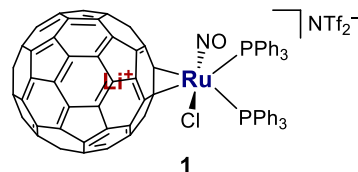


Chart 1

1) T. Watanabe, M. F. Itoh, T. Komuro, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, Y. Kasama, H. Tobita, *Organometallics* **2014**, *33*, 608.

2) A. N. Chernega, M. L. H. Green, J. Haggitt, A. H. H. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 755.