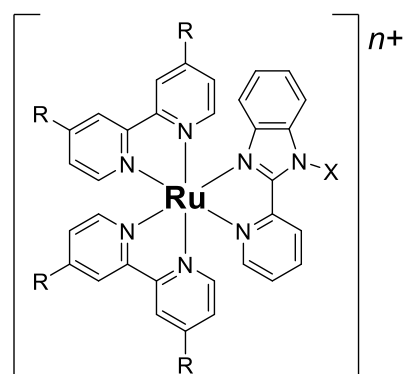


トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II) イオンに代表されるルテニウム(II)ポリピリジン錯体は、溶液状態において metal-to-ligand charge transfer (MLCT) に帰属される強い可視光吸収を示す。この光吸収挙動は配位子の電子構造によって変化し、中でもプロトンを受受可能な部位をもつ配位子を有する錯体は、溶液の酸性度によって吸収スペクトルが変化する興味深い研究対象である¹⁾。本研究では、このような酸-塩基平衡を示すルテニウム(II)錯体の挙動を、補助配位子の違いにより制御することを目的とした。

既存の方法²⁾で合成した 2-(ピリジン-2-イル)-ベンゾ[d]イミダゾール (pbimH) を *cis*-[Ru(Rbpy)₂Cl₂]と作用させ、目的錯体をヘキサフルオロリン酸塩として精製・単離した後、塩化物塩へと誘導した。合成した錯体は水溶液状態において、別途合成した *N*-メチル化錯体 ([Ru(Rbpy)₂(pbimMe)]²⁺) とよく似た吸収スペクトルを示した。以上より、本錯体はイミダゾール部位がプロトン化した二価の陽イオンの状態 ([Ru(Rbpy)₂(pbimH)]²⁺) であり、463 nm に極大を有する可視光吸収帯を中心金属から主として pbimH 配位子への MLCT 遷移に帰属した。



図に水中における [Ru(dmb)₂(pbimH)]²⁺ の吸収スペクトルの pH 依存性を示す。pH 7 以下では 463 nm に極大を有する MLCT 吸収帯が観測された一方で、それより塩基性側では複数の等吸収点をもってスペクトル形状が変化し、可視光領域の吸収帯がブロード化した。474 nm に極大を有するこの吸収帯は、ヘキサフルオロリン酸塩として単離された一価の脱プロトン錯体 ([Ru(dmb)₂(pbim)]⁺) のものとよく一致したことから、中心金属および pbim 部位から dmb 配位子への MLCT/LLCT 遷移に由来する。同様の pH 依存性は [Ru(bpy)₂(pbimH)]²⁺ でも観測され、その酸解離定数

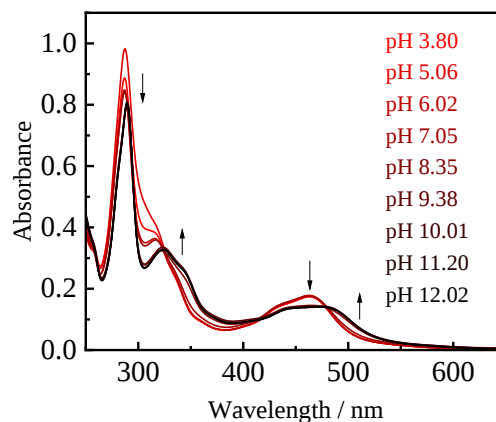


図1. [Ru(dmb)₂(pbimH)]²⁺の吸収スペクトルの pH 依存性.

pK_a は [Ru(dmb)₂(pbimH)]²⁺ より小さかった。この pK_a の違いは電子供与性のメチル基を有する補助配位子による pbimH 部位の高い電荷密度を反映したものと考えられる。以上より、pbimH を配位子とするルテニウム(II)ポリピリジン錯体の酸-塩基挙動を補助配位子により制御することに成功した。

文献

- 1) F. Casalbani, Q. G. Mulazzani, C. D. Clark, M. Z. Hoffman, P. L. Orizondo, M. W. Perkovic, D. P. Rillema, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 36, 2252–2257.
- 2) J. Yu, M. Lu, *Res. Chem. Intermediat.* **2016**, 42, 471–479.