

二窒素架橋オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体二量体の電解スペクトル

(早大理工) ○山口 正・華 逸東

Spectroelectrochemistry of dinitrogen-bridged dimer of oxoacetato-bridged trinuclear ruthenium complexes (*Faculty of Science and Engineering, Waseda University*) ○Tadashi Yamaguchi, Yidong Hua

The dinitrogen-bridged dimers of oxoacetato-bridged trinuclear ruthenium complexes showed significant differences in the electronic states of the two Ru_3 units, despite the similarities between the two units. Infrared and visible-near-infrared spectroelectrochemistry were performed to reveal the electronic states of the bridging N_2 in addition to the two Ru_3 units. The vis-NIR-SEC spectrum showed that the interaction between the two Ru_3 units is not so large. The IR-SEC spectrum showed that not only Ru_3 unit but also bridging N_2 were involved in the redox process.

Keywords : *Mixed valence complex; Multinuclear complex*

オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体の二窒素架橋二量体は、左右の環境が類似しているにも関わらず、左右の Ru_3 骨格の電子状態が大きく異なっている。下図左の錯体では、 $^1\text{H NMR}$ において左右の Ru_3 部分が別々に観測され、一方は $\text{Ru}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ 、他方は $\text{Ru}_3(\text{III}, \text{III}, \text{II})$ と酸化状態が異なっていると考えられる。架橋の N_2 を含め各骨格の電子状態を調べるため可視-近赤外および赤外の電解スペクトルを測定した。サイクリックボルタモグラム (CV) は単離状態から二電子還元状態にかけて2段階の可逆な一電子過程が観測され、その分裂幅は 170 mV でありそれほど大きくはなかった。電解電子スペクトル (下図右) において、一電子還元状態のスペクトルは単離状態と二電子還元状態のスペクトルの平均からわずかにずれたスペクトルであり、CV の分裂幅が大きくないことに対応して骨格間の相互作用がそれほど大きくないことを示している。また、電解赤外スペクトルにおいて $\text{N}\equiv\text{N}$ 伸縮振動のピーク位置は、一電子還元状態で低波数シフトしていた。これは Ru_3 骨格の還元により逆供与の程度が増加したため、あるいは N_2 部分も部分的に還元されているためと考えられた。しかし、二電子還元状態では逆に一電子還元状態よりもわずかに高波数にシフトしており、単純に上記の理由のみによるものではないことがわかった。

