

二重芳香族性 Ru_2C_2 コアをもつ二核ルテニウムビス架橋エチリジン錯体の反応性

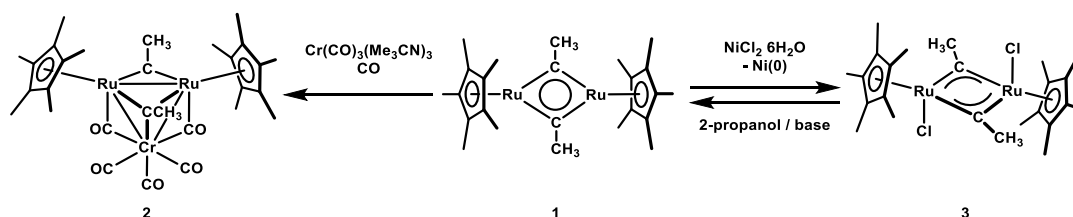
(東工大物質理工院) ○野口 尚弥・高尾 俊郎

Reactivity of Diruthenium Bis(μ -ethylidyne) Complex Possessing a Dual Aromatic Ru_2C_2 Core
(School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Naoya Noguchi, Toshiro Takao

Despite its unsaturated nature, diruthenium bis(μ -ethylidyne) complex **1** is highly stable and does not react with H_2 and ethylene even under harsh conditions. The adaptive natural density partitioning analysis revealed that the stability of **1** is attributed to σ - and π -aromatic nature of the Ru_2C_2 core. Therefore, **1** is expected to become reactive when its aromaticity is lost. In this study, the reactions of **1** with $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ forming a heterobimetallic trinuclear complex **2** of Ru and Cr and with $[\text{NiCl}_2]$ leading to halogenation of the Ru_2C_2 core were examined. Notably, the formal oxidation state of the metal centers in **3** was estimated to be $[\text{Ru}(\text{V}), \text{Ru}(\text{V})]$. Treatment of **3** with 2-propanol in the presence of base resulted in regeneration of **1**, likely via the transfer hydrogenation.

Keywords : Bis(μ -alkylidyne) complex, Diruthenium complex, Metallacycle, Aromaticity

二核ルテニウムビス架橋エチリジン錯体 **1** は配位不飽和であるにもかかわらず、 Ru_2C_2 コア部分の σ と π の二重の芳香族性によって安定化されている¹⁾。そのためメタラサイクル部分の芳香族性が失われることで **1** は高い活性を示すものと期待される。本研究では **1** の Ru_2C_2 コア部分の芳香族性に着目し、 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ との反応、 NiCl_2 とのハロゲン化反応について検討した。**1** は $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ と反応し、異種金属骨格をもつ三核錯体 **2** を生成する。また NiCl_2 との反応では $\text{Ni}(\text{II})$ の還元とともにルテニウム上への塩素化が進行し、形式的に $[\text{Ru}(\text{V}), \text{Ru}(\text{V})]$ の二核ルテニウム錯体 **3** が生成することを明らかにした。この **3** は 2-propanol/塩基の条件で再び **1** に変換できることが判明した。



1) T. Takao; K. Seki *Eur.J. Inorg.Chem.* **2021**, 2505