

三重架橋メチリジン配位子を有する 50 電子カチオン性ルテニウム三核錯体の合成及び反応性

(東工大物質理工院¹⁾) ○江川 周¹・高尾 俊郎¹

Preparation and Reactivity of Cationic Triruthenium μ_3 -methylidyne Complex with a 50-Electron Configuration (¹ *School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shu Egawa,¹ Toshiro Takao¹

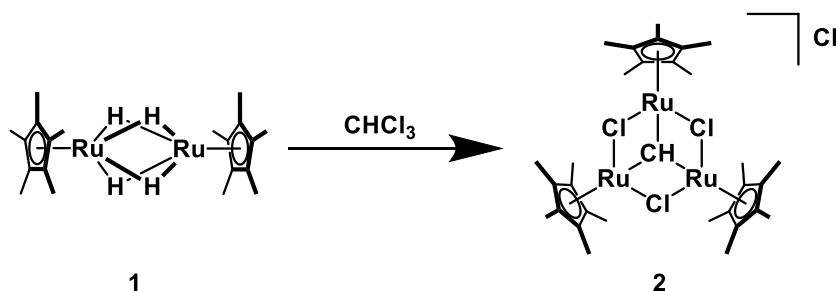
Multinuclear complexes supported by a methylidyne ligand are important due to their great deal of relevance to the reactions performed on a metal surface, such as the Fischer-Tropsch reaction. Triruthenium methylidyne complexes have been prepared by various methods, but their formations by the reaction with halomethanes are limited. In this work, we report the synthesis of cationic triruthenium complex **2** containing a μ_3 -methylidyne ligand from the reaction of diruthenium tetrahydrido complex **1** with chloroform and its reaction mechanism.

Although **2** was formed via degradation of the dinuclear skeleton, complex **2** was obtained nearly quantitatively. Whereas the sum of valence electrons of **2** is 50 electrons, an X-ray diffraction study revealed that **2** forms an equilateral triangle skeleton with sides of 2.85 Å. DFT calculations showed that the HOMO of **2** has a $\pi^*(\text{Ru-Ru})$ character, which suggests the instability of the trinuclear skeleton of **2**.

Keywords : Triruthenium complex; μ_3 -methylidyne complex; 50-electron complex

メチリジン配位子を有する多核錯体は、Fischer-Tropsch 反応に代表される触媒的な炭化水素合成反応の理解を進める上で金属触媒表面のモデルとなる。三核メチリジン錯体は様々な手法で合成されているが、ハロゲン化メタンを炭素源とした合成法は例が少ない¹⁾。本研究では二核テトラヒドリド錯体 **1** とクロロホルムの反応により、三核メチリジン錯体 **2** を合成し、その生成機構及び性質について検討した。

三核錯体 **2** は二核錯体 **1** の分解を経て形成されるが、ほぼ定量的に生成が確認された。錯体 **2** の価電子の総数は 50 電子であるが、一辺が 2.85 Å の閉じた正三角形骨格をもつことをX線構造解析により明らかにした。DFT計算から、HOMOは $\pi^*(\text{Ru-Ru})$ の性質をもち、三核骨格は容易に分解することが示唆された。



1) T. Takao; K. Seki, *Organometallics*, **2021**, 40, 467–471