

ニトロシル二重架橋ルテニウム二核錯体の酸との反応

(上智大理工) 藤川 壮太・長尾 宏隆・三澤 智世

Reactions of Doubly Nitrosyl-Bridged Diruthenium Complex with Acids.

(¹Graduate School of Engineering, Sophia University) Sota Fujikawa, Hirotaka Nagao, Tomoyo Misawa

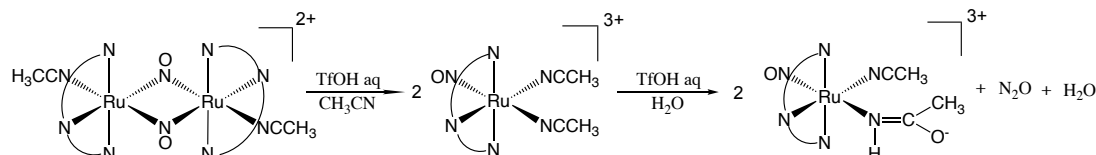
The nitrosyl (NO) ligand is a "non-innocent" ligand. In a nitrosylruthenium complex, a notation of $\{\text{RuNO}\}^n$, where n is the sum of the number of electron in the $d\pi$ orbitals of the Ru center and the π^* orbital of the nitrosyl ligand.¹⁾ Doubly nitrosyl-bridged diruthenium complex bearing ethyl(2-pyridylethyl)amine (ebpea) ($\{\text{RuNO}\}^8$ - $\{\text{RuNO}\}^8$ type) has been synthesized by a reaction of triacetonitrileruthenium(II) complex with sodium nitrate.²⁾

In this study, reactions of the doubly nitrosyl-bridged diruthenium complex with trifluoromethanesulfonic acid in water or methanol were investigated to afford mononuclear complexes having a nitrosyl ligand ($\{\text{RuNO}\}^6$ -type and $\{\text{RuNO}\}^7$ -type). The reaction in water afforded an imidate complex by hydration of the coordinated acetonitrile, which was induced by an electron-accepting property of the nitrosyl ligand of the $\{\text{RuNO}\}^6$ -type complex. This result indicated that a plausible precursor complex, $[\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2(\text{NO})(\text{ebpea})]^{3+}$, shows a redox couple at higher potentials. We also studied the isolation of $\{\text{RuNO}\}^7$ -type complexes.

Keywords : Dinuclear Complex; Nitrosyl Ligand; Redox Behavior; Spectroscopic properties

ニトロシル (NO) 配位子はノンイノセントな配位子である。ルテニウム中心にニトロシルが配位した錯体の電子状態は、中心金属 Ru の $d\pi$ 軌道とニトロシルの π^* 軌道の電子数の総和 n を用いて $\{\text{RuNO}\}^n$ と表す¹⁾。これまでにエチル(2-ピリジルエチル)アミン (ebpea) を有するトリアセトニトリルルテニウム (II) 錯体と硝酸ナトリウムの反応でニトロシル配位子がルテニウム間を二重に架橋した $[\{\text{Ru}(\text{NCCH}_3)(\text{ebpea})\}_2(\mu\text{-NO})_2]^{2+}$ (ニトロシル二重架橋二核錯体、 $\{\text{RuNO}\}^8$ - $\{\text{RuNO}\}^8$ 型) を合成した²⁾。

本研究では、水あるいはメタノール中でニトロシル二重架橋二核錯体とトリフルオロメタンスルホン酸の反応により、共存配位子の異なるニトロシルルテニウム単核錯体 ($\{\text{RuNO}\}^6$ 型および $\{\text{RuNO}\}^7$ 型) の生成について検討した。水-アセトニトリル中の反応では、共存配位子のアセトニトリルが水和されたイミド酸イオン錯体 (Scheme 1) が生成した。 $\{\text{RuNO}\}^6$ 型錯体中のニトロシル配位子の電子受容性によりアセトニトリル配位子が活性化されたことを示している。このことから前駆体と考えられるジアセトニトリルニトロシル錯体 ($[\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2(\text{NO})(\text{ebpea})]^{3+}$) が、高電位に酸化還元電位を示すことが期待される。 $\{\text{RuNO}\}^7$ 型錯体の単離についても検討した。



Scheme1. 水-アセトニトリル中でのニトロシル単核錯体の生成

1) J. H. Enemark, and R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *24*, 5002.

2) T. Suzuki, S. Hemmi, Y. Kazama, D. Ooyama, and H. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1067.