

ニトリド架橋ルテニウム (IV, IV) 二核錯体の酸との反応および電気化学的挙動

(上智大理工) ○藤田 杜・三澤 智世・長尾 宏隆

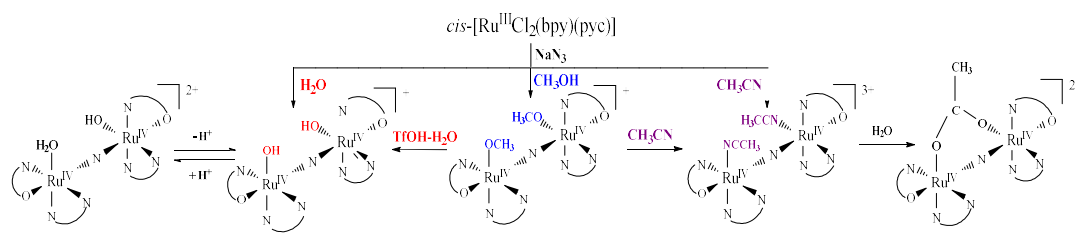
Reactions with Acids of Nitrido-bridged Diruthenium (IV, IV) Complexes and Electrochemical Behaviors (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Mori Fujita, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

We have been investigating reactions of ruthenium complexes having 2,2-bipyridine (bpy) and 2-pyridinecarboxylato (pyc) as supporting ligands to develop reaction centers for conversion of nitrogen-containing compounds. Nitrido-bridged diruthenium (IV, IV) complex, $[\{\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)(\text{bpy})(\text{pyc})\}_2(\mu\text{-N})]\text{PF}_6$ (methoxido complex), was synthesized by a reaction of dichloridoruthenium complex, $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{bpy})(\text{pyc})]$, with NaN_3 as a nitrogen source.¹⁾ In this study, a series of nitrido-bridged ruthenium complexes were synthesized by reactions of the dichloridoruthenium complex with sodium azide in water or acetonitrile. Substitution or conversion reactions of co-existing ligands through the reactions of methoxido complex with acids were also studied (Scheme 1). The electrochemical behaviors of these complexes under both Ar and CO_2 atmosphere will be discussed as well.

Keywords : Dinuclear Complexes; Nitrido-Bridged; Carbon Dioxide; Redox Behavior

2,2'-ビピリジン (bpy) と 2-ピリジンカルボン酸イオン(pyc)を支持配位子とするルテニウム錯体を含む窒素化合物変換の反応場として、安定な結合の活性化や物質変換反応に関する研究を行ってきた。 $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{bpy})(\text{pyc})]$ (ジクロリド錯体) とアジ化物イオンの反応で、ニトリド架橋ルテニウム (IV, IV) 二核錯体 $[\{\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)(\text{bpy})(\text{pyc})\}_2(\mu\text{-N})]\text{PF}_6$ (メトキシド錯体) の合成や反応について検討してきた¹⁾。

本研究では、ジクロリド錯体とアジ化ナトリウムの反応を水あるいはアセトニトリル中で行い、ニトリド架橋ルテニウム二核錯体 (IV, IV) を合成した。メトキシド錯体と酸との反応による共存配位子の置換・変換についても検討した (スキーム 1)。有機溶媒中で、アルゴンおよび二酸化炭素雰囲気における、合成した二核錯体の電気化学的挙動についても発表する。



スキーム 1 ニトリド架橋ルテニウム二核錯体の合成および反応

- (1) S. Matsumura, K. Shikano, T. Oi, N. Suzuki, H. Nagao, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9125-9127.