

オキシド二重架橋コア上にカルボナト配位子を有するルテニウム二核錯体上でのプロトンおよび電子移動

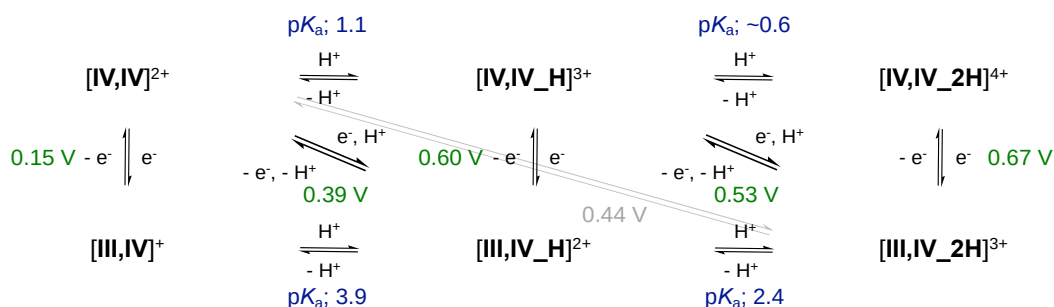
(上智大理工¹) ○三澤 智世¹・長尾 宏隆¹

Proton and Electron Transfer on the Diruthenium Complexes with the Doubly Oxido-Bridged Core and a Carbonato Ligand (¹*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Tomoyo Misawa-Suzuki,¹ Hirotaka Nagao¹

We have been studying syntheses, structures, electrochemical and spectroscopic properties of diruthenium complexes with the oxido- and/or hydroxido-bridged core $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_n\}$ of different electronic structures as model compounds of metalloenzymes having the dinuclear reaction centers. As a tridentate supporting ligand, ethylbis(2-pyridylmethyl)amine (ebpma) has been employed. In this work, three Ru(IV)-Ru(IV) complexes with the $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2\}$ core and a bridging carbonato or hydrogencarbonato, $[\{\text{Ru}^{\text{IV,IV}}(\text{ebpma})\}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2(\mu\text{-O}_2\text{CO}(\text{H}))]^m+$, were obtained from the corresponding Ru(III)-Ru(IV) complex¹⁾ under ambient conditions. Proton and/or electron transfer reactions on the complexes, and the reactions in CH_3CN were studied by electrochemical and spectroscopic methods (Scheme 1).

Keywords : Dinuclear Complex; Oxido-Bridge; Redox Behaviors; Spectroscopic Properties

オキシド架橋コア $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_n\}$ ($n=1, 2$) を有する Ru 二核錯体に関して、二核反応中心を有する金属酵素のモデル錯体として研究を行っている。本研究では、 $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O})_2\}$ コア上に炭酸イオンを有する Ru(IV)-Ru(IV)錯体 $[\{\text{Ru}^{\text{IV,IV}}(\text{L})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CO})]^{2+}$ ($[\text{IV,IV}]^{2+}$; L: エチルビス(2-ピリジルメチル)アミン) を、対応する Ru(III)-Ru(IV)錯体 ($[\text{III,IV}]^+$)¹⁾ の一電子酸化により単離した。溶液の pH により、1 つあるいは 2 つプロトン化した錯体 ($[\text{IV,IV_H}]^{3+}$, $[\text{IV,IV_2H}]^{4+}$) も生成する。錯体上でのプロトンおよび電子移動について電気化学的・分光化学的に検討した (スキーム 1)。プロトン化錯体の pK_a は Ru(IV)-Ru(IV)錯体のほうが Ru(III)-Ru(IV)錯体よりも低く、カルボナト酸素およびオキシドの塩基性は低下した。Ru(IV)-Ru(IV)錯体について、水溶液中では錯体骨格の変化なく pH 3.9 以上では電子移動のみが、pH 3.9 以下では $1e^- / 1H^+$ あるいは $1e^- / 2H^+$ の共役移動が起こった。 CH_3CN 中では $[\text{IV,IV}]^{2+}$, $[\text{IV,IV_H}]^{3+}$, $[\text{III,IV}]^+$, そして $[\text{III,IV_H}]^{2+}$ のいずれも、 CH_3CN の C-H 活性化とつづく反応を起こすことがわかった。



スキーム 1. Ru(IV)-Ru(IV)および Ru(III)-Ru(IV)錯体間におけるプロトン・電子移動 (電位はいずれも $E_{1/2}$ の値, vs. Ag | 0.01 M AgNO_3 (CH_3CN)に換算, 25 °C)

1) T. Misawa-Suzuki,* S. Mafune, H. Nagao,* *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 9996-10005.