

オキシド二重架橋コア上にカルボナートを有するルテニウム二核錯体の還元反応

(上智大理工) ○真船 颯太・三澤 智世・長尾 宏隆

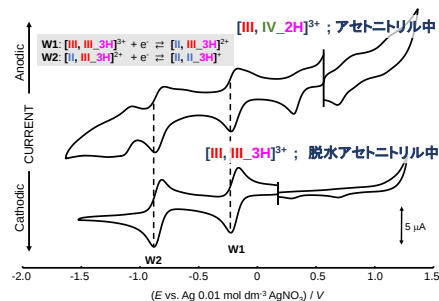
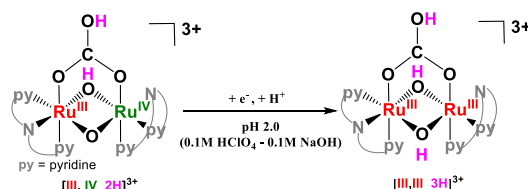
Reduction Reaction of Diruthenium Complex Having a Carbonato Ligand on the Doubly Oxido-Bridged Core (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Sota Mafune, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

Synthesis, redox behaviors, and electronic structure of a diruthenium complex having a bridging carbonato and the doubly oxido-bridged core in the Ru(III)-Ru(IV) state $[\{\text{Ru}^{\text{III,IV}}(\text{ebpma})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CO})]^+$ (**[III, IV]⁺**) have been investigated.¹⁾ In this study, a one-electron reduced complex in the Ru(III)-Ru(III) state was obtained by an electrochemical reduction reaction in an aqueous solution of pH 2.0 (NaOH - HClO₄), in which the terminal oxygen of carbonato and one oxido ligands are protonated. By electrochemical measurements of the isolated complex from the electrolyzed solution in dehydrated acetonitrile, the Ru(III)-Ru(III) dinuclear complex was formed with both bridging oxido ligands protonated without changes in the doubly oxido-bridged core. The magnetic property of **[III, III_3H]³⁺** will be discussed as well.

Keywords : oxido-bridge; reduction reaction; electrochemistry; dinuclear complex; reactions in aqueous solutions.

オキシド架橋構造を有する金属錯体は水の酸化反応の観点から注目を集めてきた。一方で、本研究では、多段階の還元波を示すオキシド二重架橋構造にカルボナートが二座で架橋配位したルテニウム二核錯体 $[\{\text{Ru}^{\text{III,IV}}(\text{ebpma})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CO})]^+$ (**[III, IV]⁺**, **ebpma**; エチルビス (2-ピリジルメチル) アミン)¹⁾を合成し、電気化学的な一電子還元反応を検討した。

カルボナート錯体は水溶液の pH に依存してカルボナート配位子の未配位の酸素と一つの架橋オキシド配位子が段階的にプロトン化し、**[III, IV_H]²⁺**, **[III, IV_2H]³⁺**が生成する¹⁾。pH 2.0 の水溶液中において 0.40 V(vs. Ag|AgCl)で定電位電解 (還元)を行った (スキーム 1)。電解後の溶液から単離した錯体の脱水アセトニトリル中における電気化学的測定 (図 1) により、オキシド二重架橋コア構造の変化を伴わずに新たに一つの架橋オキシド配位子がプロトン化した**[III, III_3H]³⁺**が生成したと考えられる。発表では**[III, III_3H]³⁺**の磁気学的な性質についても議論する。



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