

ピラジンを有する単核および二核ルテニウム錯体の合成および物性

(上智大理工¹) ○中山 海斗¹・三澤 智世¹・長尾 宏隆¹

Syntheses and Properties of the Mono- and Dinuclear Ruthenium Complexes Having Pyrazine (¹*Sophia University*) ○Kaito Nakayama,¹ Tomoyo Misawa,¹ Hirotaka Nagao¹

Trichloridoruthenium(III) complex (*fac*-[Ru^{III}Cl₃(bbpma)]), bbpma = benzylbis(2-pyridylmethyl)amine) was reduced by zinc in the presence of pyrazine (pz). The reaction with 10 eq. pyrazine afforded a mononuclear dipyrazineruthenium(II) complex ([Ru^{II}Cl(pz)₂(bbpma)]PF₆; [**1**]PF₆), and the reaction with 0.5 eq. pyrazine in the presence of HCl afforded a pyrazine-bridged dinuclear ruthenium(II) complex ([{Ru^{II,II}(bbpma)(μ-Cl₂ZnCl₂)₂(μ-pz)}·(CH₃)₂CO]; [**2**]). The ruthenium center was a distorted octahedral, and bbpma was coordinated in *fac* type. Pyrazine was sited at the *trans* position of the pyridine nitrogen of bbpma. Cyclic voltammetry (CV) showed that a reversible redox wave of [**1**]⁺ at 1.15 V was attributed to Ru^{III/II} and an irreversible wave at -1.14 V based on reduction of the pyrazine center. In acidic solution, the potential of the irreversible wave shifted to positive region indicated that a protonation of uncoordinated nitrogen atoms of pyrazines occurred. [**2**] was relatively stable in acetone, DMF, and DMSO, however, in the presence of water, a structural change occurred during 30 minutes.

Keywords : Multinuclear complex; Bridging ligand; Pyrazine; Cyclic voltammetry; UV-vis absorption spectroscopy

ベンジルビス(2-ピリジルメチル)アミン (bbpma) を有する単核トリクロリドルテニウム(III)錯体 *fac*-[Ru^{III}Cl₃(bbpma)] を亜鉛還元後、ピラジン (pz) と反応させた。10 当量のピラジン存在下では単核ジピラジン錯体 [Ru^{II}Cl(pz)₂(bbpma)]PF₆ ([**1**]PF₆) が、塩酸存在下で還元後、0.5 等量のピラジンとの反応によりピラジン架橋二核錯体 [{Ru^{II,II}(bbpma)(μ-Cl₂ZnCl₂)₂(μ-pz)}·(CH₃)₂CO] ([**2**], 図 1) が生成した。ルテニウム中心は bbpma が *fac* 型で配位した歪んだ六配位八面体型構造であり、ピラジンは bbpma のピリジン窒素の *trans* 位に配位していた。サイクリックボルタンメトリー (CV) によって、[**1**]⁺ は Ru^{III/II} に帰属される可逆な酸化還元波が 1.15 V に、ピラジンの還元帰属される非可逆な還元波が -1.14 V に観測された。この還元波は酸性条件下で正電位側にシフトしたことから、ピラジンの未配位の窒素原子がプロトン化されることが示唆された。[**2**] はアセトン、DMSO、DMF 中で比較的安定であったが、水共存下では不安定であり、30 分で構造が変化することが CV により確認された。変化後の生成物について検討を行った。

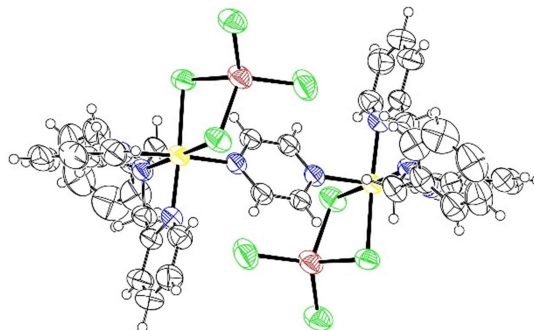


図 1. [**2**] の構造