

二核ルテニウム錯体上での亜硫酸イオンの段階的還元

(長崎大院工) ○山田 基貴・有川 康弘・堀内 新之介・作田 絵里・馬越 啓介
 Stepwise reduction reaction of sulfite on a dinuclear ruthenium complex (Graduate School of Engineering, Nagasaki University) ○Motoki Yamada, Yasuhiro Arikawa, Shinnosuke Horiuchi, Eri Sakuda, Keisuke Umakoshi

We have achieved reduction cycles of nitric oxide (NO) and nitrite (NO_2^-) by dinuclear ruthenium complexes. In this study, we report stepwise reduction reactions from sulfite (SO_3^{2-}) to sulfur monoxide (SO), followed by disulfide (S_2) on the dinuclear ruthenium complex. An unusual SO ($\kappa\text{S}, \kappa\text{O}$) bridged complex **1** was synthesized by reaction with thiourea. A SO_3 bridged complex **2** was obtained by oxidation reaction of **1**. Reaction of **2** with 4 eq. of $[\text{FeCp}^*_2]$ and 4 eq. of HBF_4 in CH_2Cl_2 gave complex **1** without producing a SO_2 bridged complex. Finally, **1** was reacted with 2 eq. of $[\text{FeCp}^*_2]$ and 2 eq. of HBF_4 in CH_2Cl_2 to afford a S_2 bridged complex **3** without the desired S bridged complex.

Keywords : sulfite, reduction reaction, dinuclear complex, ruthenium

大気汚染や酸性雨を引き起こす窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)の還元活性化は、興味を持たれている。当研究室では、二核ルテニウム錯体を用いて金属酵素の機能を模倣した一酸化窒素(NO)¹⁾および亜硝酸イオン(NO_2^-)²⁾の還元サイクルを達成している。次のターゲットとして、亜硫酸イオン(SO_3^{2-})に注目している。本研究では、亜硫酸イオン(SO_3^{2-})から一酸化硫黄(SO)、さらに二硫化物イオン(S_2)への段階的な還元反応を行ったので報告する。

チオウレアを用いることで、珍しい SO ($\kappa\text{S}, \kappa\text{O}$) 架橋二核錯体 **1** を合成した。この錯体 **1** を酸化させることで、常磁性の SO_3 架橋錯体 **2** が得られた(収率 86%)。錯体 **2** と 4 当量の(HBF_4 と $[\text{FeCp}^*_2]$)を CH_2Cl_2 中室温で反応させることで、錯体 **1** に戻すことができた(収率 32%)。錯体 **2** の 2 電子 2 プロトン還元生成物である SO_2 架橋錯体は得られなかった。次に、錯体 **1** に対してそれぞれ 2 当量の HBF_4 と $[\text{FeCp}^*_2]$ を CH_2Cl_2 中室温で反応させることで、反磁性の S_2 架橋錯体 **3** が得られた(収率 33%)。S 架橋錯体の単離を狙っていたが、現在のところ S_2 架橋錯体 **3** が再現性よく得られるのみである。



Figure 1. 二核錯体上での硫黄酸化物の酸化還元挙動

- 1) Y. Arikawa, M. Onishi, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 468-478.
- 2) Y. Arikawa, Y. Otsubo, H. Fujino, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 842-847.