

識別番号 P 1 1

研究課題 極低温多核NMRを用いたルテニウム二核錯体の混合原子価状態の検出—ルテニウム錯体の合成—

研究代表者 遠藤明 (理工学部物質生命理工学科)

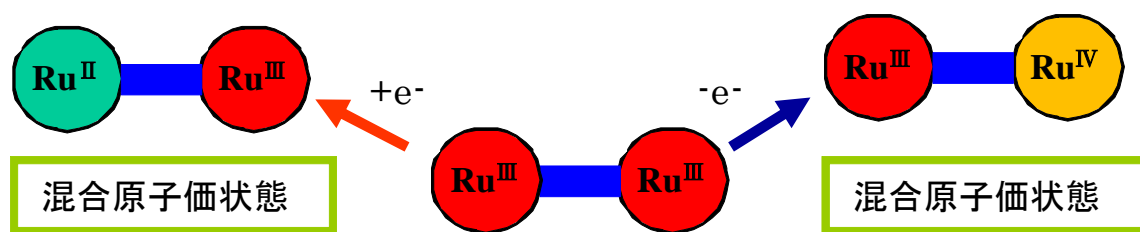
共同研究者 後藤貴行 (理工学部機能創造理工学科)

早下隆士 (理工学部物質生命理工学科)

橋本剛 (理工学部物質生命理工学科)

Summary The purpose of the present study is the syntheses of air stable (β -diketonato) ruthenium binuclear complexes containing trifluoromethyl substituents and the detection of mixed valence state by Multi nucleus NMR at extremely low temperature of ruthenium, carbon, and fluorine atoms. In this report, we showed synthesis and electrochemical properties of dinuclear ruthenium complex containing four trifluoromethyl substituents.

1. 本研究の目的



(β -ジケトナト) ルテニウム二核錯体

本研究では、フッ素原子を導入した空气中で安定に存在する混合原子価 (β -ジケトナト) ルテニウム二核錯体を合成し、この錯体の混合原子価状態をルテニウム、炭素、およびフッ素原子の極低温多核 NMR 測定によって評価することを目的とする。さらに、混合原子価状態の分子認識制御による量子ビット実現を目指す。

2. 混合原子価ルテニウム二核錯体の合成

Fig.1 に示したようなトリフルオロメチル基を 4 つ、メチル基を 4 つ、架橋部位の置換基 R にもメチル基を導入したメトキシ架橋 (β -ジケトナト) ルテニウム二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{fhma})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ を合成した。 $[\{\text{Ru}(\text{fhma})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ の合成経路を Scheme 1 に示した。三塩化ルテニウムを出発物質としてルテニウムブルー法により合成した $[\text{Ru}(\text{fhma})_3]$ から中間体のアセトニトリル錯体 $[\text{Ru}(\text{fhma})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ を合成し、メタノール溶液中マイクロ波照射により合成した。しかし、 $[\text{Ru}(\text{fhma})_3]$ 錯体には *facial* および *meridional* の 2 種類の幾何異性体が存在するので、それぞれを単離して、

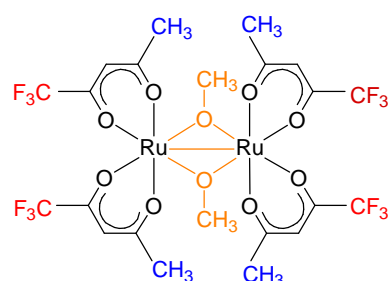
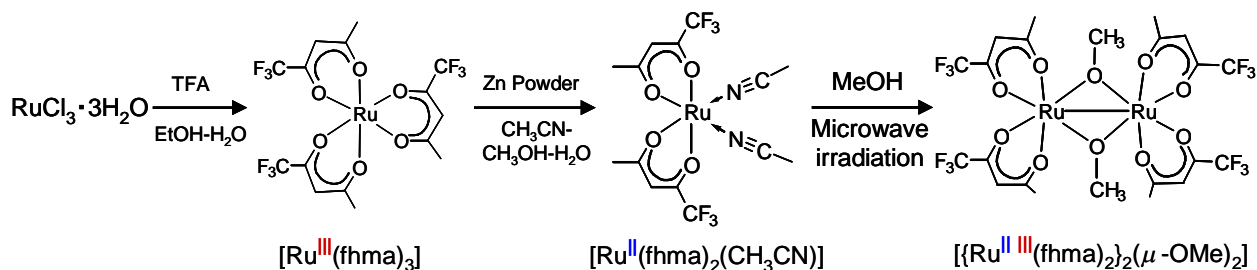


Fig. 1 (β -diketonato)ruthenium dinuclear complex with four CF_3 substituents bridged with methoxide

アセトニトリル錯体の合成には、



Scheme 1 Synthetic route of $[\{\text{Ru}(\text{fhma})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$

収量が多い *meridional* 錯体を用いた。アセトニトリル錯体には 3 種類の幾何異性体が生成し、そのうちの 1 つの異性体を用いて二核錯体を合成した。得られた二核錯体の幾何異性体の分離はできていない。

3. 2 核ルテニウム錯体の電気化学的性質

合成した $[\{\text{Ru}(\text{fhma})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ のサイクリックボルタモグラムをアセトニトリル中グラッシーカーボン電極を用いて測定した。還元側に 2 つの可逆な 1 電子波が、酸化側には 1 つの可逆な 1 電子波が観察された (Fig. 2)。また、第 1 還元波の midpoint 電位 (標準電位) は約 $-0.8 \text{ V vs. Fc|Fc}^+$ であった。予想された電位は約 $-0.4 \text{ V vs. Fc|Fc}^+$ であり、予想値よりも約 -0.4 V 負電位側に現れた。この理由はまだ明らかではないが、2 核錯体系に働く置換基効果と単核錯体系に働く置換基効果が異なっているためであると考えられる。

今回合成した、2 核錯体では空气中で安定な混合原子価状態を取ることが難しいと考えられるので、今後はトリフルオロメチル基を 8 つ持つ錯体 (Fig. 3) の合成を試みる予定である。

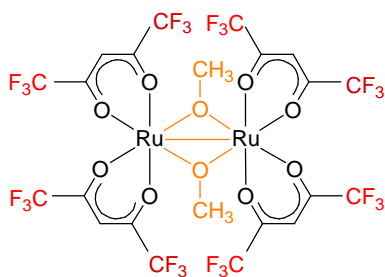


Fig. 3 (β -diketonato)ruthenium dinuclear complex with eight CF_3 substituents bridged with methoxide

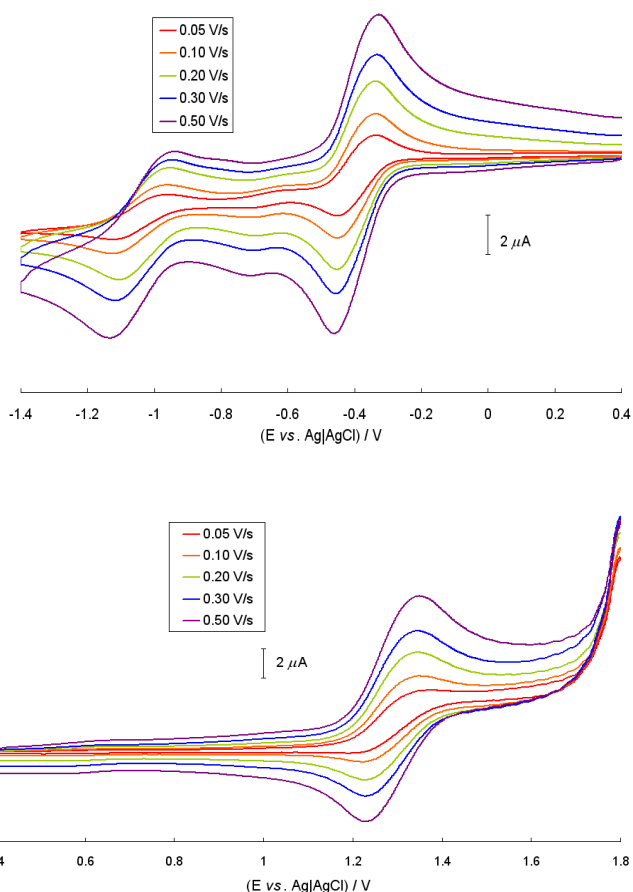


Fig. 2 Cyclic voltammograms of $[\{\text{Ru}(\text{fhma})_2\}_2(\mu\text{-OMe})_2]$ in 0.1 mol dm^{-3} TBAP-AN at GCDE