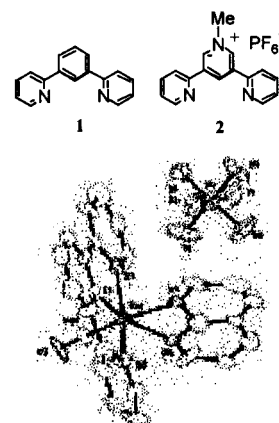
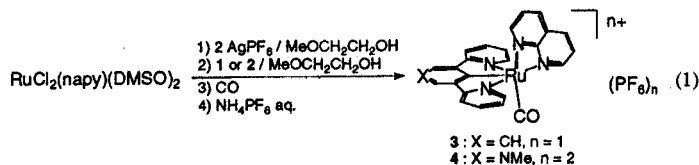


(CREST・総研大・分子研) ○小泉武昭・東門孝志・田中晃二

[緒言]2,2'-bipyridine (bpy), 2,2':6',2''-terpyridine (tpy)等のポリピリジル配位子を有するルテニウム錯体は光化学・電気化学的に非常に興味を持たれている。我々は1,8-ナフチリジンを有するポリピリジル(カルボニル)ルテニウム錯体が二酸化炭素の電気化学的還元による変換反応に対する触媒となることを見だし、報告してきた。一方、金属- σ -結合を含む多座配位子は、金属中心の電子密度や配位子の酸化還元電位を変化させ、錯体の反応性に大きな影響を与えることが期待されるものの、その合成例は比較的少なく、特に Ru 錯体においては配位飽和な $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dpb})]^+$ 型錯体(dpb = 2,6-bis(2-pyridyl)phenyl)を除いてほとんど見受けられなかった。今回我々は tpy 型 N-C-N 三座配位子を有する Ru(II)錯体の合成を試み、その性質を検討したので報告する。

[結果と考察]三座配位子 **1** および **2** を用いて錯体の合成を行った。RuCl₂(napy)(DMSO)₂ (napy = 1,8-naphthyridine)と2倍モル量の AgPF₆との反応により Cl を除去した後、**1** あるいは **2** を加え、さらに CO を1気圧で作用させることにより、 $[\text{Ru}(\text{L})(\eta^2\text{-napy})(\text{CO})]^{n+}(\text{PF}_6)_n$ を得た(Scheme 1)。錯体**3**のX線結晶構造解析の結果を Figure 1 に示す。**1** の C-H 結合が活性化され、Ru-C 結合を含んだ三座配位子として *mer*-型に配位している。napy は Ru 中心に対してキレート型に配位し、四員環構造を形成しており、残った配位座を CO が占めた歪んだ六配位構造をとっている。それぞれの錯体について CV を測定したところ、**3** では-1.40 V に napy の還元に基づくピークが、また **4** では-1.33 および-1.63 V に napy および三座配位子の還元に基づくピークそれぞれ非可逆波として観測された。**4** は tpy を配位子に有する錯体の場合と比較して電位が正の方向にシフトしていることから、N-位を四級化したことにより還元されやすくなったものと考えられる。

Figure 1. Molecular structure of **3**