

硫酸イオンがオキシドあるいはヒドロキシド二重架橋コアに架橋した Ru(IV)-Ru(IV)、Ru(III)-Ru(IV)、および Ru(III)-Ru(III)二核錯体の電子構造

(上智大理工¹・島根大総合理²) ○三澤 智世¹・片岡 祐介²・長尾 宏隆¹

Electronic structures of diruthenium complexes having a bridging sulfato ligand on the $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2\}$ core in the Ru(IV)-Ru(IV), Ru(III)-Ru(IV), and Ru(III)-Ru(III) states (¹*Fac. of Sci. and Tech., Sophia University*, ²*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*) ○Tomoyo Misawa-Suzuki,¹ Yusuke Kataoka,² Hiroataka Nagao¹

We have been studying syntheses, structures, electrochemical behaviors, and spectroscopic properties of a series of diruthenium complexes having the $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_n\}$ ($n = 1, 2$) core, which could be the model compounds of diiron-containing metalloenzyme, soluble methane monooxygenase (sMMO), showing various oxidation states ranging from Fe(II)-Fe(II) to Fe(IV)-Fe(IV). In this work, a series of sulfato-bridged complexes having the $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2\}$ core in the Ru(IV)-Ru(IV) (the oxidation state is denoted as (IV,IV)),² (III,IV),¹ and (III,III)² states [$\{\text{Ru}(\text{ebpma})\}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2)](\text{ClO}_4)_m$ (Fig. 1; ebpma = ethylbis(2-pyridylmethyl)-amine) were synthesized and structurally characterized. The electronic structures were studied experimentally and theoretically. The (III,IV) complex showed the $S = 1/2$ behavior, whereas against our expectation, (IV,IV) and (III,III) complexes showed paramagnetism. Theoretical calculations suggested that the open-shell singlet model best matched the experimental results.

Keywords : Dinuclear Complex; Doubly Oxido-/Hydroxido-Bridge; Electronic Structures

天然の可溶性メタン酸化酵素 (sMMO) は2つの Fe 間をオキシド/ヒドロキシドが架橋した $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_n\}$ ($n = 1, 2$) コアを反応点としてメタン酸化を行う。sMMO のモデル錯体として Fe(III)-Fe(III) (酸化数を(III,III)と示す) から(IV,IV)までの多様な電子構造が検討されてきたが、第二遷移系列の Ru による構造モデル錯体の研究は限られる。我々は $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2\}$ コアを有する二核錯体をエチルビス (2-ピリジルメチル) アミン (ebpma) 三座配位子を用いて系統的に創製し、結晶構造や物性、基質酸化を検討してきた。^{1,2}

本研究では硫酸イオンが $\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2\}$ コア上に架橋した(IV,IV), (III,IV), (III,III)二核錯体 [$\{\text{Ru}(\text{ebpma})\}_2(\mu\text{-O}(\text{H}))_2(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2)](\text{ClO}_4)_m$ ($m = 1, 2$; Fig. 1)の合成と結晶構造解析を行い、電子構造について実験的および理論化学的に考察した。磁化率測定で(III,IV)錯体は $S = 1/2$ を示した一方、予想に反して(IV,IV), (III,III)錯体も $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ の値は小さいが磁性を示した。理論計算により、(IV,IV), (III,III)錯体ともに開殻一重項状態が他の電子構造よりも安定であり、最適化構造の構造パラメータも実験値にもっとも良く一致した。

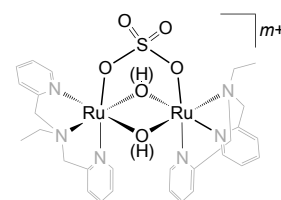


Fig. 1 $\mu\text{-O}_2\text{SO}_2$ 錯体の構造

1) T. (Misawa-)Suzuki, H. Nagao *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6830; **2020**, 59, 512; **2021**, 60, 9996.

2) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao *Dalton Trans.* **2023**, 52, 2863; T. Misawa-Suzuki, Y. Kataoka, H. Nagao *et al.*, *in press*, **2025**.