

## 電子供与性三座配位子を有する二核ルテニウム錯体の酸化還元挙動

(立教大院理<sup>1</sup>) ○網田 義樹<sup>1</sup>・和田 亨<sup>1</sup>

Redox Behavior of the Dinuclear Ruthenium Complex with Electron-Donating Tridentate Ligands (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Rikkyo University)○Yoshiki Amita,<sup>1</sup> Tohru Wada<sup>1</sup>

The development of efficient water oxidation catalysts (WOCs) and the elucidation of the reaction mechanism are essential for realizing artificial photosynthesis. We have previously reported that a dinuclear ruthenium complex bridged by an anthracene skeleton is an efficient WOC, and the key intermediate of water oxidation,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2)$ , is observed by Raman spectroscopic measurement. In this research, we prepared new dinuclear ruthenium complexes with electron-donating tridentate ligands, bis(dimethylaminomethyl)pyridine (damp), aiming for the isolation of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2)$  and the elucidation of water oxidation. This paper reports the syntheses of  $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpan})](\text{PF}_6)_2$  (**[1]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>, bbpan = bis(bipyridylphenyl)anthracene) and  $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpaq})](\text{PF}_6)_2$  (**[2]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>, bbpaq = bis(bipyridylphenyl)anthraquinone) and their aqua derivative, and discusses their redox properties in aqueous solutions.

**Keywords** : Dinuclear ruthenium complex; Artificial photosynthesis; Water oxidation

水の四電子酸化反応の機構解明は人工光合成の実現のために重要である。これまで我々はアントラセンで架橋された二核ルテニウム錯体が水の酸化反応を触媒することを報告した<sup>1)</sup>。この錯体を化学的または電気化学的に酸化しながらラマンスペクトルを測定することによって、水の酸化反応の鍵中間体であるペルオキシ架橋二核ルテニウム錯体の生成を確認した。しかし、このペルオキシ架橋錯体の単離には未だ成功していない。本研究ではペルオキシ架橋錯体の単離を目指して、電子供与性の三座配位子であるビス(ジメチルアミノメチル)ピリジン(damp)を有し、ビス(ビピリジルフェニル)アントラセン(bbpan)またはビス(ビピリジルフェニル)アントラキノン(bbpaq)によって架橋された二種類の新規二核ルテニウム錯体 $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpan})](\text{PF}_6)_2$  (**[1]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>)と $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpaq})](\text{PF}_6)_2$  (**[2]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>)を合成した(Figure)。

**[1]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>および**[2]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub>を水に懸濁し、加熱攪拌すると、加水分解により徐々に溶解し、アクア錯体へ変換されることが明らかとなった。本発表ではこれらの錯体の水溶液中での酸化還元挙動について議論する。

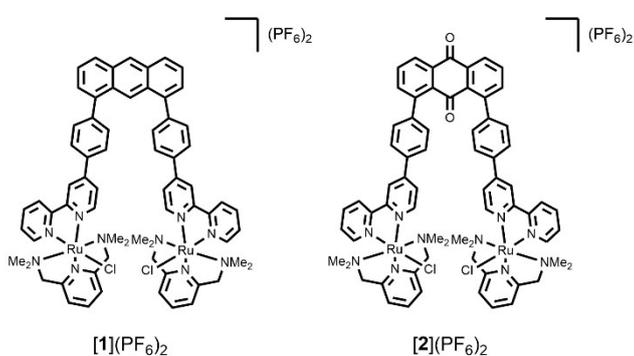


Figure. **[1]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> と **[2]**( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> の構造

1) T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2374-2381.